

Impactos das Tecnologias na Engenharia Química 3

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Impactos das Tecnologias na Engenharia Química 3

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Natália Sandrini e Lorena Prestes

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
134	Impactos das tecnologias na engenharia química 3 [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias na Engenharia Química; v. 3) Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader. Modo de acesso: World Wide Web. Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-231-9 DOI 10.22533/at.ed.319190104 1. Engenharia química – Pesquisa – Brasil. I. Voigt, Carmen Lúcia. II. Série. CDD 660.76
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

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

2019

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

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

O acentuado crescimento da população mundial, bem como a ânsia de melhor nível de vida, têm criado elevadas pressões sobre os recursos naturais, matérias-primas, o solo, a água, o ar e os ecossistemas em geral. A intensificação das atividades humanas nas últimas décadas tem gerado um acelerado aumento na produção de resíduos sólidos urbanos, tornando-se um grave problema para as administrações públicas.

A indústria química tem contribuído para a geração de efluentes líquidos e gasosos contendo substâncias tóxicas, bem como de resíduos sólidos perigosos que, lançados diretamente ou indiretamente sem qualquer tratamento no meio ambiente, podem provocar grandes desequilíbrios ecológicos. O uso intensivo de produtos químicos, se por um lado trouxe elevados benefícios aos padrões de vida, por outro lado, os níveis de poluição que estão associados à sua produção são por vezes muito elevados.

As novas tecnologias na Engenharia Química auxiliam nos processos de recuperação e reutilização de resíduos, assim como conversão em novas fontes de energia. Além das diversas formas de obtenção de energia renovável já existente, cada vez mais vem surgindo uma maior procura por outras formas de energia não poluentes. Essas razões são as mais motivacionais: a ideia de uma possível escassez de recursos fósseis, a tentativa de reduzir as emissões de gases nocivos para a atmosfera e que causam o efeito estufa, e, além disso, almeja se alcançar certa independência em relação petróleo.

As questões energéticas são extremamente importantes para a sustentabilidade das sociedades modernas, uma vez que a sobrevivência humana depende do fornecimento contínuo de energia. Esse cenário faz com que seja preciso realizar buscas por alternativas energéticas que sustentem a necessidade humana e que não prejudiquem o ambiente.

Para empresas, além da questão ambiental, um excessivo gasto de energia (advinda de recursos não renováveis) é sinônimo de prejuízo. Eis então uma grande oportunidade para engenheiros químicos intervirem na melhoria da eficiência energética dos processos, ajudar a desenvolver tecnologias limpas e promover a utilização de energias alternativas nas indústrias. Com isso, ocorrerá uma redução de custos e será uma contribuição válida ao meio ambiente o que hoje em dia vem gerando maior competitividade para as empresas. O uso de resíduos agrícolas como fonte de bioenergia tem despertado crescente interesse no setor de agroenergia.

Neste terceiro volume, apresentamos trabalhos com impactos tecnológicos relacionados à indústria, focando na reutilização de produtos e conversão em energia renovável, bem como avanço nos processos para redução da poluição atmosférica e em efluentes. Com isso, convidamos você a aperfeiçoar seus conhecimentos da Engenharia Química voltada para a área ambiental trazendo benefícios para toda a sociedade.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS PESADOS	
Kaíque Souza Gonçalves Cordeiro Oliveira Pedro Henrique Trindade Dias Cabral Roberta Resende Maciel da Silva Carla Torres Dias José Renato Guimarães Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo	
DOI 10.22533/at.ed.3191901041	
CAPÍTULO 2	8
RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR E MILHO COMO MATÉRIA PRIMA DO ETANOL 2G: ATUALIDADES E PERSPECTIVAS	
Caroline Müller Letícia Mara Milani Anderson Giehl Évelyn Taize Barrilli Letícia Deoti Ana Carolina Lucaroni Viviani Tadioto Helen Treichel Sérgio Luiz Alves Júnior	
DOI 10.22533/at.ed.3191901042	
CAPÍTULO 3	23
MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTE A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS EM BIORREATOR EM BATELADA ATRAVÉS DA OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS POR ALGORITMO GENÉTICO	
Júlia do Nascimento Pereira Nogueira Ana Luiza Bandeira de Mello de Albuquerque Campos Brunno Ferreira dos Santos Filipe Alves Coelho	
DOI 10.22533/at.ed.3191901043	
CAPÍTULO 4	29
VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA A PRODUÇÃO DO FUNGO ENTOMOPATOGÊNICO <i>METARHIZIUM ANISOPLIAE</i> POR PROCESSOS DE FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO	
Eloane Daize Gomes Dallastra Enylson Xavier Ramalho Lina María Grajales Agudelo	
DOI 10.22533/at.ed.3191901044	
CAPÍTULO 5	40
DESENVOLVIMENTO DE UM COSMÉTICO A PARTIR DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL	
Ana Paula Olivo Kátya Regina de Freitas Zara Leonardo da Silva Arrieche	
DOI 10.22533/at.ed.3191901045	

CAPÍTULO 6	51
INFLUÊNCIA DA GORDURA RESIDUAL DE UNIDADES INDUSTRIAIS DE AVES NA FABRICAÇÃO DE BASE PARA CREME HIDRATANTE	
Jacqueline Hahn Bernardi Cristina Helena Bruno Andreia Cristina Furtado Leonardo da Silva Arrieche	
DOI 10.22533/at.ed.3191901046	
CAPÍTULO 7	58
ANÁLISE DA COMPRESSÃO AXIAL E ABSORÇÃO DE ÁGUA EM CONCRETO PRODUZIDO COM CAROÇO RESIDUAL DE AZEITONA	
Manoela Silva Lima Mariotini Carotta Alan Carlos de Almeida Ana Paula de Carvalho Faria Luiz Felipe Lima Panizzi Jonas dos Santos Pacheco Cristiane de Souza Siqueira Pereira	
DOI 10.22533/at.ed.3191901047	
CAPÍTULO 8	63
INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO NA FIBRA DE COCO PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITO POLIMÉRICO	
Wenderson Gomes dos Santos Gilmar Alves Borges Lauro Henrique Hamoy Guerreiro Dilson Nazareno Pereira Cardoso Douglas Alberto Rocha de Castro Emerson Cardoso Rodrigues	
DOI 10.22533/at.ed.3191901048	
CAPÍTULO 9	68
INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS ORGANOSOLV E HIDROTÉRMICO APLICADOS AO BAGAÇO DE CANA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS COM PEAD	
Bruno Chaboli Gambarato Tatiana Raposo de Paiva Cury Sérgio Teodoro de Oliveira	
DOI 10.22533/at.ed.3191901049	
CAPÍTULO 10	74
PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO REFORÇADOS COM BAGAÇO DE CANA	
Bruno Chaboli Gambarato Gilson Carlos Rodrigues Paulino Amanda Santos Leopoldino Lucas Bruno de Paiva	
DOI 10.22533/at.ed.31919010410	

CAPÍTULO 11 79

BALANÇO ENERGÉTICO DO SISTEMA INTEGRADO DE BIO-COMBUSTÃO

Ihana Aguiar Severo
Yuri Naidon Favero
Mariany Costa Deprá
Rodrigo Stefanello Bizello Barrios
Rosangela Rodrigues Dias
Mariane Bittencourt Fagundes
Roger Wager
Leila Queiroz Zepka
Eduardo Jacob-Lopes

DOI 10.22533/at.ed.31919010411

CAPÍTULO 12 85

CARACTERIZAÇÃO DE GENÓTIPOS DE SORGO BIOMASSA PARA BIOENERGIA

Maria Lúcia Ferreira Simeone
Patrícia Abraão de Oliveira
Kirley Marques Canuto
Rafael Augusto da Costa Parrella
Cynthia Maria Borges Damasceno
Robert Eugene Schaffert

DOI 10.22533/at.ed.31919010412

CAPÍTULO 13 90

DESENVOLVIMENTO DE BIODIGESTOR E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO PARA TRATAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO ORGÂNICO

Flávia Souza Pio
Letícia Tamara Santana
Lorena Kelly Corrêia
Francine Duarte Castro

DOI 10.22533/at.ed.31919010413

CAPÍTULO 14 97

RESOLUÇÃO DE PROBLEMA DE VALOR NO CONTORNO ASSOCIADO À MODELAGEM DE BIORREATORES TUBULARES DE FLUXO DISPERSO E CINÉTICA DE MICHAELIS-MENTEN LINEARIZADA

Samuel Conceição Oliveira
Felipe Coelho Morilla

DOI 10.22533/at.ed.31919010414

CAPÍTULO 15 104

SIMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CICLOS A VAPOR PARA COGERAÇÃO DE BIOENERGIA NO SETOR SUCROENERGÉTICO

Welban Ricardo Ursino
Samuel Conceição Oliveira

DOI 10.22533/at.ed.31919010415

CAPÍTULO 16 114

AVALIAÇÃO DE ÓLEOS DE SOJA COM DIFERENTES ORIGENS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL VIA ROTA METÁLICA

Melissa Rafaela Wolf
Isabela Silveira Tobias Perassi
Nadine de Assis
Fulvy Antonella Venturi Pereira

DOI 10.22533/at.ed.31919010416

CAPÍTULO 17 123

PRODUÇÃO DE BIODIESEL PELA TRANSESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA ETANÓLICA: MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Erich Potrich
Bruno Elias Suzart Chamas
Antonio José Gonçalves da Cruz
Roberto de Campos Giordano

DOI 10.22533/at.ed.31919010417

CAPÍTULO 18 129

PRODUÇÃO DE BIOETANOL UTILIZANDO CÉLULAS DE SACCHAROMYCES CEREVISIAE IMOBILIZADAS EM ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO REVESTIDAS COM QUITOSANA

Lucidio Cristovão Fardelone
Taciani do Santos Bella de Jesus
Leonardo Akira Kamimura Oura
Gustavo Paim Valença
José Roberto Nunhez
José Augusto Rosário Rodrigues
Paulo José Samenho Moran

DOI 10.22533/at.ed.31919010418

CAPÍTULO 19 137

AUTOMAÇÃO E DIAGNÓSTICO DE FALHAS EM SENSORES E ATUADORES APLICADOS NA PLANTA DE TRATAMENTO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Thalys de Freitas Fernandes
Dinilton Pessoa de Albuquerque Neto
Gerônimo Barbosa Alexandre
José Nilton Silva

DOI 10.22533/at.ed.31919010419

CAPÍTULO 20 157

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE FENTON COM PÓ DE MINÉRIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE LAVAGEM DE BIODIESEL E AVALIAÇÃO DA LIXIVIABILIDADE DO RESÍDUO

Jamyla Soares Anício Oliveira Félix
Aline Givisiez de Souza
Francine Duarte Castro

DOI 10.22533/at.ed.31919010420

CAPÍTULO 21 173

APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO CALCINADO NA REMOÇÃO DE ÓLEO DIESEL

Leonardo Henrique de Oliveira
Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza
Antônio Augusto Ulson de Souza

DOI 10.22533/at.ed.31919010421

CAPÍTULO 22	178
DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CURVA DE POLARIZAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM	
Roque Machado de Senna Thais Santos Henrique Senna Marcelo Linardi	
DOI 10.22533/at.ed.31919010422	
CAPÍTULO 23	187
ANÁLISE DA EFICIÊNCIA INDIVIDUAL DE COLETA E GLOBAL NA SEPARAÇÃO DE PARTICULADOS DE MAGNESITA EM CICLONE LAPPLE	
Polyana Gomes de Aguiar Daiane Ribeiro Dias Annanda Alkmim Alves Mariana Oliveira Marques João Carlos Gonçalves	
DOI 10.22533/at.ed.31919010423	
CAPÍTULO 24	194
ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAH) NO AR ATMOSFÉRICO USANDO SISTEMA PASSIVO DE AMOSTRAGEM PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL	
Aldo Muro Júnior Nicola Pittet Muro Nelson Roberto Antoniosi Filho Maria Isabel Ribeiro Alves	
DOI 10.22533/at.ed.31919010424	
CAPÍTULO 25	213
CAPTURA DE CO ₂ UTILIZANDO O PROCESSO CALCIUM-LOOPING	
Juliana Alves da Silva Ricardo José Chimentão João Batista Oliveira dos Santos	
DOI 10.22533/at.ed.31919010425	
CAPÍTULO 26	224
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO QUÍMICO DE CAPTURA DE CO ₂ UTILIZANDO A TECNOLOGIA HIGEE NA INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS PRODUTIVOS	
Kaíque Souza Gonçalves Cordeiro Oliveira José Renato Guimarães Brenda Sedlmaier Costa Coelho Camila Ceravolo de Carvalho Francine Silveira Vieira Luiza Moreira Santos Jorge David Alguiar Bellido	
DOI 10.22533/at.ed.31919010426	

CAPÍTULO 27 232

Zn-ZIF EM TECIDO APLICADO NO PROCESSO DE CAPTURA DE CH₄

Guilherme Andreoli Gil
Guilherme Otávio Lima
Lucas Mendes Pedro
Bianca Bastos Caruzi
Fabrício Maestá Bezerra
Murilo Pereira Moisés

DOI 10.22533/at.ed.31919010427

CAPÍTULO 28 239

INIBIDOR DE CORROÇÃO OBTIDO POR LIXIVIAÇÃO DE CIGARRO APÓS SEU CONSUMO

Lauren Marcilene Maciel Machado
Luciana Rodrigues Machado

DOI 10.22533/at.ed.31919010428

CAPÍTULO 29 249

ENRIQUECIMENTO DE BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO AUTÓCTONES E SUA ADESÃO EM ESPUMA DE POLIURETANO EM REATOR ANAERÓBIO NO TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

Alessandra Giordani
Renata Piacentini Rodriguez
Leonardo Henrique Soares Damasceno
Gunther Brucha

DOI 10.22533/at.ed.31919010429

CAPÍTULO 30 255

BIODEGRADAÇÃO DO SURFACTANTE LINEAR ALQUILBENZENO SULFONATO DE SÓDIO EM DOIS DETERGENTES LIQUIDOS COMERCIAIS UTILIZANDO FUNGO FILAMENTOSO *Penicillium crustosum*

Sulamita Aparecida Ambrosia dos santos
Luiza Maria Amaral Frossard de Paula
Mayara Costa Franco
Karen Sartori Jeunon Gontijo
Ana Maria de Oliveira
Enio Nazaré de Oliveira Junior

DOI 10.22533/at.ed.31919010430

CAPÍTULO 31 272

DEGRADAÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS UTILIZANDO LAFeO₃ COMO CATALISADOR EM REAÇÃO FOTO-FENTON SOLAR

Patrícia Grassi
Fernanda Caroline Drumm
Siara Silvestri
Sérgio Luiz Jahn
Edson Luiz Foletto

DOI 10.22533/at.ed.31919010431

CAPÍTULO 32	281
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B COM UM CATALISADOR À BASE DA BIOMASSA PORONGO: EFEITO DA DOPAGEM COM FERRO	
William Leonardo da Silva	
Mariéle Schaedler Nascimento	
Matheus Severo Schalenberger	
Joana Bratz Lourenço	
DOI 10.22533/at.ed.31919010432	
CAPÍTULO 33	287
AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA, UTILIZANDO TiO_2 E ZNO, DO ANTIBIÓTICO METRONIDAZOL (MTZ) A PARTIR DA ESPECTROFOTOMETRIA	
Luiza Barbosa Petersen Mendes	
Luciane Pimentel Costa Monteiro	
Leandro Vahia Pontual	
DOI 10.22533/at.ed.31919010433	
CAPÍTULO 34	303
CARACTERIZAÇÃO DE CÁPSULAS DE CAFÉ PÓS CONSUMO VISANDO A RECICLAGEM NA INDÚSTRIA TÊXTIL	
Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro	
Priscilla Sayuri Nakazawa	
Ana Maria Ferrari	
Ana Claudia Ueda	
DOI 10.22533/at.ed.31919010434	
CAPÍTULO 35	315
APPLICATION OF THE MARKOV CHAIN MONTE CARLO METHOD TO ESTIMATION OF PARAMETERS IN A MODEL OF ADSORPTION-ENHANCED REACTION PROCESS FOR MERCURY REMOVAL FROM NATURAL GAS	
Josiel Lobato Ferreira	
Diego Cardoso Estumano	
Mariana de Mattos Vieira Mello Souza	
Emanuel Negrão Macêdo	
DOI 10.22533/at.ed.31919010435	
CAPÍTULO 36	322
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO SUPOSTADOS EM CARVÃO ATIVADO DERIVADO DA CASCA DO COCO VERDE	
Natália Matos Silva Pereira	
Marta Cecília da Esperança Santos	
Sirlene Barbosa Lima	
Maria Luiza Andrade da Silva	
DOI 10.22533/at.ed.31919010436	
SOBRE A ORGANIZADORA	334

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO METAIS PESADOS

Kaíque Souza Gonçalves Cordeiro Oliveira

Universidade Federal de São Carlos,
Departamento de Engenharia Química
São Carlos – São Paulo

Pedro Henrique Trindade Dias Cabral

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Minas
Belo Horizonte – Minas Gerais

Roberta Resende Maciel da Silva

Universidade Federal de São Carlos,
Departamento de Engenharia Química
São Carlos – São Paulo

Carla Torres Dias

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Engenharia Química
Ouro Branco – Minas Gerais

José Renato Guimarães

Universidade Federal de São Carlos,
Departamento de Engenharia Química
São Carlos – São Paulo

Ana Paula Fonseca Maia de Urzedo

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Química, Biotecnologia e
Engenharia de Bioprocessos
Ouro Branco – Minas Gerais

RESUMO: A utilização de biossorventes é uma atraente alternativa para a resolução de alguns dos problemas ambientais sofridos atualmente.

Neste trabalho estudou-se a adsorção de íons cobre utilizando a farinha da casca de banana, avaliando-se os efeitos do tempo de adsorção, da massa e tipo de adsorvente através de planejamento experimental. A farinha *in natura* apresentou capacidade de remoção de íon cobre significativa, podendo ser efetivo seu uso sem pré-tratamento em efluentes com concentrações baixas de Cu^{2+} . Segundo os resultados estatísticos, a porcentagem de remoção de íon cobre variou de 37,1% a 98,6% entre os experimentos. Os efeitos foram mais significativos no aumento da porcentagem de Cu^{2+} adsorvido, quando se utilizou a farinha sob tratamento térmico e com excesso de massa. Atingiu-se uma redução considerável na concentração de íon cobre inicial em todos os experimentos.

PALAVRA-CHAVE: biossorventes; íons cobre; planejamento experimental; efluentes.

ABSTRACT: The use of biosorbents is an attractive alternative for solving some of the environmental problems suffered nowadays. In this work the adsorption of copper ions using banana peel flour was studied, evaluating the effects of adsorption time, mass and type of adsorbent through experimental design. The *in natura* flour showed significant copper ion removal capacity and its use can be effective without pretreatment in effluents with low

concentrations of Cu^{2+} . According to the statistical results, the percentage of copper ion removal ranged from 37.1% to 98.6% between the experiments. The effects were more significant in the increase of the percentage of Cu^{2+} adsorbed when the flour was used under heat treatment and with excess mass. A considerable reduction in the initial copper ion concentration was achieved in all experiments.

KEYWORDS: biosorbents; copper ions; experimental design; effluents.

1 | INTRODUÇÃO

A contaminação em ambientes aquáticos por metais pesados é um problema preocupante. Além de não serem biodegradáveis, esses contaminantes são altamente tóxicos e bioacumulativos (Cabukdhara e Nema, 2012). Quando descartados em níveis superiores ao limite da legislação podem provocar, além disso, a mortalidade ou até mesmo a extinção de espécies aquáticas, além de comprometer o abastecimento de água da população. Assim como ocorreu no acidente da barragem de Fundão em 2015, na cidade Mariana, Minas Gerais, considerado como o maior desastre ambiental ocorrido no Brasil (Freitas *et al.*, 2016).

Dentre os métodos de tratamento convencionais existentes, a biossorção destaca-se como um método simples e não dispendioso, além de ser eficaz na remoção de metais pesados (Coelho *et al.*, 2014). O processo é caracterizado pela transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido, denominado bioadsorvente (Bugiereck *et al.*, 2015).

O Brasil é um dos maiores consumidores mundiais de banana (Borges e Souza, 2004), porém sua casca geralmente é descartada sem reaproveitamento. A utilização da casca de banana como adsorvente, além de criar um destino apropriado e sustentável para os resíduos produzidos pela agroindústria, é considerada como uma boa alternativa para o tratamento de efluentes contaminados, já que se trata de um material de baixo custo e que apresenta afinidade por compostos orgânicos e metais tóxicos (Martins *et al.*, 2015).

Desta forma, este trabalho investigou o tratamento efluentes simulados contendo metais pesados por meio da adsorção em biomassa de resíduos alimentícios. Especificamente, avaliou-se a eficiência de remoção de cobre de uma solução sintética de sulfato de cobre (CuSO_4) através da técnica de adsorção utilizando-se a farinha da casca de banana como adsorvente. Utilizou-se um planejamento experimental, onde a quantidade de cobre removida foi determinada em função do tempo de adsorção, da massa e do tipo de farinha utilizada (*in natura*, quimicamente tratada e pirolisada).

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Preparação do bioadsorvente

Utilizou-se a casca de banana como bioadsorvente, sendo o resíduo oriundo do restaurante universitário da Universidade Federal de São João del-Rei, situada na cidade de Ouro Branco, Minas Gerais e também da alimentação pessoal de estudantes da cidade. Aproximadamente 900 g de cascas de bananas foram lavadas com água destilada, cortadas e secas em estufa a 60 °C por 24 horas, e posteriormente a 100 °C por 48 horas. Após isso, as cascas foram cominuídas em um liquidificador doméstico e a farinha com partículas entre 60 e 100 mesh, onde a maior parte do material ficou retida, foi reservada.

2.2 Tratamento químico e térmico da casca de banana

O tratamento químico do bioadsorvente foi realizado tratando-se aproximadamente 50 g da farinha com uma proporção de 1 L de solução de NaOH (0,5 mol L⁻¹), a 25 °C e sob agitação mecânica durante uma hora. Em seguida, a farinha foi lavada com água destilada repetidas vezes até que o pH da água de lavagem apresentasse valor próximo do neutro. Em seguida, a amostra final foi seca em estufa a 50 °C durante 48 horas e por mais 24 horas, a 70 °C. Já o tratamento térmico do adsorvente *in natura* foi realizado através da pirólise, em atmosfera inerte, de uma massa de aproximadamente 60 g de farinha, em temperatura de 600 °C durante um período de duas horas.

2.3 Preparo da solução de sulfato de cobre II

Para a realização dos experimentos de adsorção, preparou-se uma solução com concentração de 40 mg L⁻¹ de sulfato de cobre II anidro (98%). As concentrações residuais de íons Cu²⁺ de todas as soluções foram monitoradas por espectrometria de absorção atômica.

2.4 Planejamento Experimental

A otimização do método de remoção do íon cobre em solução aquosa por meio da farinha de casca de banana, foi realizada aplicando-se o planejamento experimental fatorial Box-Bennken com três fatores: massa de farinha (x_1), tempo (x_2) e tipo de farinha (x_3). A Tabela 1 contém as variáveis de estudo e os respectivos níveis estabelecidos. O planejamento experimental foi elaborado com três experimentos replicados no ponto central, totalizando um conjunto de 15 experimentos.

Níveis	Massa da farinha (mg)	Tempo de adsorção (min)	Tipo de farinha
-1	30	30	<i>in natura</i>
0	50	45	tratada

1	70	60	pirolisada
---	----	----	------------

Tabela 1. Fatores e níveis de estudo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados experimentais de adsorção

Os resultados de porcentagem de adsorção de íon cobre em cada experimento são apresentados na Tabela 2.

Experimentos	Massa da farinha (mg)	Tempo de adsorção (min)	Tipo de farinha	Porcentagem de Cu ²⁺ adsorvido (%)	Concentração final de Cu ²⁺ (mg L ⁻¹)
1	30	30	tratada	67,4	13,0
2	70	30	tratada	94,8	2,1
3	30	60	tratada	71,4	11,4
4	70	60	tratada	94,5	2,2
5	30	45	<i>in natura</i>	37,1	25,2
6	70	45	<i>in natura</i>	46,9	21,2
7	30	45	pirolisada	98,6	0,5
8	70	45	pirolisada	97,6	1,0
9	50	30	<i>in natura</i>	46,2	21,5
10	50	60	<i>in natura</i>	49,6	20,5
11	50	30	pirolisada	98,3	0,7
12	50	60	pirolisada	98,6	0,6
13	50	45	tratada	89,5	4,2
14	50	45	tratada	86,4	5,4
15	50	45	tratada	90,8	3,7

Tabela 2. Matriz padrão para o planejamento Box-Behnken e resultados obtidos.

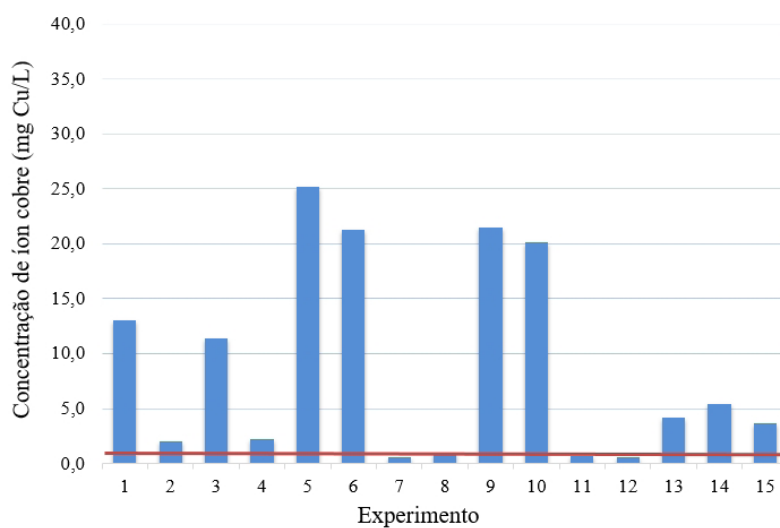


Figura 1. Concentração final de íon cobre na solução para cada experimento.

Através dos resultados da Figura 1, é possível estabelecer uma comparação entre a concentração final da solução para todos os experimentos. A concentração

máxima estabelecida pelo CONAMA (Resolução N° 357 de 2005), de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, está representada como uma linha vermelha. Observa-se que houve uma redução na concentração de íon cobre inicial considerável em todos os experimentos. Os ensaios 7, 8, 11, e 12 realizados com a farinha pirolisada se adequaram à legislação. A pirólise modifica fortemente as características estruturais da biomassa, tais como o aumento da micro e macroporosidade, disponibilizando um número maior de sítios para abrigar os íons Cu^{2+} (Lehmann e Joseph, 2009).

Nota-se que os experimentos 2, 4 e 15 chegaram próximos ao limite adequado pela legislação, adsorvendo mais de 90% de Cu^{2+} . O aumento do rendimento através do tratamento químico com NaOH promove a mercerização do complexo lignocelulósicos da biomassa, aumentando a área superficial e deixando os sítios do material mais ativos e expostos para a adsorver o Cu^{2+} (Paschoal *et al.*, 2009). Na concentração inicial de 40 mg de Cu^{2+} por litro, a farinha *in natura* não atingiu as normas exigidas, apesar de apresentar um grande potencial de adsorção, chegando próximo de 50% de remoção de íon cobre no experimento 10.

3.2 Resultados da análise estatística dos dados

A porcentagem de remoção de íons cobre variou de 37,1 a 98,6% entre os experimentos. A Tabela 3 reúne os dados da análise dos efeitos, estimativa do erro padrão e o teste t de Student para a porcentagem de remoção de Cu^{2+} (y). Verificou-se que os efeitos principais da massa de farinha (x_1), tipo de farinha (x_3) e o efeito de segunda ordem do tipo de farinha (x_3^2) foram estatisticamente significativos, já que $p < 0,05$. O efeito mais importante foi verificado para o tipo de farinha (53,33) seguida da massa de farinha (14,82), cujo efeito está em consonância com os resultados descritos na literatura para sistemas similares (Cruz Junior, 2010; Salvador, 2009).

O efeito significativo para a variável x_1 é de fácil compreensão, pois quanto maior a quantidade de material disponível para a biossorção, maior será a área superficial e, portanto, maior o número de sítios de adsorção. Entretanto, o tempo de adsorção não se mostrou estatisticamente significativo, apesar de que resultados da literatura mostram o efeito contrário em sistemas similares (Martins *et al.*, 2015). Considerou-se a hipótese de que os níveis estabelecidos para a variável x_2 não foram adequados, inviabilizando a detecção da flutuação dessa variável nos experimentos.

Variáveis	Efeitos	Erros-padrão	Valores-t	p-value
Média global	75,08	$\pm 0,65$		0,000076
Massa da Farinha (x_1)	14,85	$\pm 1,60$	9,275	0,011426
Massa da Farinha (x_1^2)	5,00	$\pm 1,18$	4,250	0,051148
Tempo de Adsorção (x_2)	1,85	$\pm 1,60$	1,157	0,366665
Tempo de Adsorção (x_2^2)	1,88	$\pm 1,18$	1,594	0,252004
Tipo de Farinha (x_3)	53,33	$\pm 1,60$	33,361	0,000897
Tipo de Farinha (x_3^2)	13,85	$\pm 1,18$	11,733	0,007138

x_1, x_2	-2,15	$\pm 2,26$	- 0,951	0,441935
x_1, x_3	-5,40	$\pm 2,26$	- 2,389	0,139490
x_2, x_3	-1,55	$\pm 2,26$	- 0,686	0,563726

Tabela 3. Estimativa dos efeitos, erros padrão, teste t de Student para a porcentagem de remoção de Cu^{2+} de acordo com o planejamento Box-Behnken.

Com base nos resultados e na Figura 2, observa-se um aumento da porcentagem de Cu^{2+} adsorvido, quando há um excesso de massa de farinha e utilização da farinha pirolisada, em comparação aos demais tipos. A validade do modelo foi constatada por meio de análise de variância, cujo valor de *Lack of Fit* obtido resultou em p-value > 0,05, portanto, o modelo não apresentou falta de ajuste. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,97, informando que os dados observados se ajustaram bem aos dados preditos. O modelo é expresso pela Equação 1, onde y é a porcentagem de Cu^{2+} adsorvido, x_1 e x_3 representam a massa de farinha e tipo de farinha respectivamente.

$$y = 75,08 + 14,82 x_1 + 53,33 x_3 + 5,0 x_1^2 + 13,85 x_3^2 \quad (1)$$

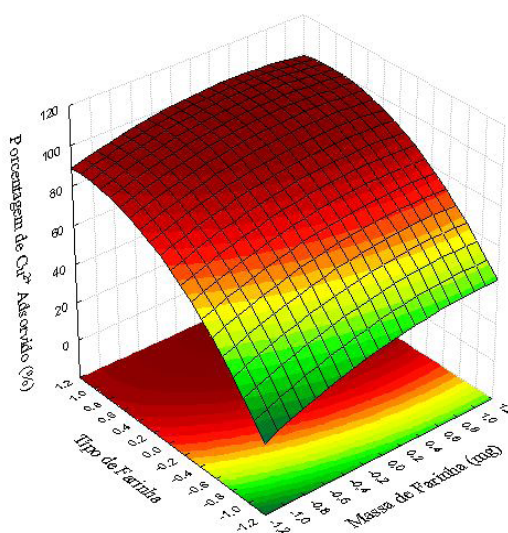


Figura 2. Superfície de resposta para a porcentagem de íon cobre descrita pelo modelo.

4 | CONCLUSÕES

A produção de bioadsorventes a partir de resíduos do setor e uso alimentício, como a casca de banana, mostra como uma alternativa ambientalmente amigável, apresentando resultados satisfatórios e de baixo custo para o tratamento de efluentes contendo metais pesados. Através dos resultados, constata-se que o tratamento químico e térmico da farinha da casca de banana demonstra aumento na eficiência de remoção de íons cobre em efluentes sintéticos, quando comparados a farinha *in natura*. Entretanto, somente a farinha pirolisada conseguiu atender a legislação vigente, conseguindo adsorver grandes quantidades de Cu^{2+} , de forma que as soluções residuais apresentaram concentrações de íons Cu menores que 1 mg L^{-1} .

O uso de ferramentas estatísticas mostra-se útil para uma análise da influência dos fatores testados (massa de farinha, tempo de adsorção e tipo de farinha) na porcentagem de íons cobre adsorvidos. O valor de R^2 indica que 97% dos valores experimentais obtidos são preditos pelo modelo, portanto, demonstra sua adequação aos dados experimentais.

REFERÊNCIAS

BORGES, A. L.; SOUZA, L. S. **O cultivo da bananeira**. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2004.

BUGIERECK, A. M.; BEHLING, S. M.; FIORI, M. A.; MELLO, J. M. M. de; COLPANI, G. L.; MAGRO, J. D. **Adsorção de corante catiônico por carvão ativado de casca de banana**. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2, p. 8246-8253, 2015.

CHABUKDHARA, M.; NEMA, A. K. **Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach**. Chemosphere, v. 87, n. 8, p. 945-953, 2012.

COELHO, G. F.; JÚNIOR, A. C. G.; SOUZA, R. F. B. de; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. **Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas**. Journal of Agronomy and Crop Science, v. 3, p. 291-317, 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União. Brasília, 2005.

CRUZ JUNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, p. 62-71, 2010.

FREITAS, C. M.; SILVA, M. A.; MENEZES, F. C. **O desastre na barragem de mineração da Samarco: fratura exposta dos limites do Brasil na redução de risco de desastres**. Ciência e Cultura, v. 68, n. 3, p. 25-30, 2016.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: Science and Technology**. Londres: Editora Earthscan, 2009.

MARTINS, W. A.; OLIVEIRA, A. M. B. M.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L. F. O.; MEDEIROS, J. F. **Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes**. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v. 10, n. 1, p. 96-102, 2015.

PASCHOAL, E. C.; SANTOS, V. C. G.; DRAGUNSKI, D. C. **Utilização da casca de banana para a adsorção de Cobre**. 32ª Reunião Anual da Semana Brasileira de Química. Fortaleza, 2009.

SALVADOR, G. **Estudo de adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó de casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Florianópolis, 2009.

RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR E MILHO COMO MATÉRIA PRIMA DO ETANOL 2G: ATUALIDADES E PERSPECTIVAS

Caroline Müller

Laboratório de Bioquímica e Genética,
Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus
Chapecó, Chapecó/SC, Brasil.

Letícia Mara Milani

Laboratório de Bioquímica e Genética,
Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus
Chapecó, Chapecó/SC, Brasil.

Anderson Giehl

Laboratório de Bioquímica e Genética,
Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus
Chapecó, Chapecó/SC, Brasil.

Évelyn Taize Barrilli

Laboratório de Bioquímica e Genética,
Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus
Chapecó, Chapecó/SC, Brasil.

Letícia Deoti

Laboratório de Bioquímica e Genética,
Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus
Chapecó, Chapecó/SC, Brasil.

Ana Carolina Lucaroni

Laboratório de Bioquímica e Genética,
Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus
Chapecó, Chapecó/SC, Brasil.

Viviani Tadioto

Laboratório de Bioquímica e Genética,
Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus
Chapecó, Chapecó/SC, Brasil.

Helen Treichel

Laboratório de Microbiologia e Bioprocessos,
Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus
Erechim, Erechim/RS, Brasil.

Sérgio Luiz Alves Júnior

Laboratório de Bioquímica e Genética,
Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus
Chapecó, Chapecó/SC, Brasil.
slalvesjr@uffs.edu.br

RESUMO: O Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo. Além desse grande destaque, o país também desponta como grande promessa na produção da segunda geração do combustível (o etanol 2G). Isso decorre do fato de poder utilizar os próprios resíduos da atual produção (obtida a partir do caldo de cana) como matéria-prima da segunda geração. Esse fator, isoladamente, já pode permitir um incremento de aproximadamente 50% da produção sem aumentar a área de cana plantada. Contudo, há no Brasil outra grande matéria-prima: os resíduos da produção de milho. Como subproduto dessa atividade agrícola, tem-se diferentes partes da planta (caule, palha e bagaço) que podem, após pré-tratamento da biomassa e hidrólise dos polissacarídeos, fornecer açúcares fermentescíveis. Assim sendo, a fabricação desse combustível renovável passa a ter um apelo ainda maior, uma vez que a utilização desses resíduos agroindustriais proporciona um aumento da segurança hídrica, energética e alimentar. Nesse contexto, o presente capítulo

aborda, na forma de revisão, o estado da arte e os principais aspectos relacionados ao tema nas seguintes seções: (1) Breve histórico da produção de etanol no Brasil e no mundo; (2) Evolução da primeira para a segunda geração do combustível; (3) Por que buscar leveduras em biomassa vegetal em decomposição?; (4) Leveduras isoladas de bagaço e palha de cana-de-açúcar e milho: estado da arte, (4.1) Metabolismo de xilose, (4.2) Metabolismo de celobiose, (4.3) Capacidade de hidrólise de polissacarídeos; e, (5) Perspectivas de aplicação de leveduras selvagens na indústria.

PALAVRAS-CHAVE: leveduras, xilose, celobiose, celulose, biomassa.

ABSTRACT: Brazil is the second most producer of ethanol in the world. Besides this great highlight, the country also emerges as a great promise in the production of the second generation of the fuel (2G ethanol). This is due to the fact that it can use the own residues of the current production (obtained from the sugarcane juice) as second-generation raw material. This feature, alone, can already allow an increase of approximately 50% of the production without increasing the planted area of sugarcane. However, in Brazil there is another great raw material: the residues from corn production. As a by-product of this agricultural activity, there are different parts of the plant (stalk, straw and bagasse) that can, after biomass pretreatment and polysaccharides hydrolysis, provide fermentable sugars. As a result, the production of this renewable fuel is even more appealing, since the use of these agro-industrial wastes increases water, energy and food security. In this context, this chapter reviews the state of the art and the main aspects related to the topic in the following sections: (1) Brief history of ethanol production in Brazil and in the world; (2) Evolution from the first- to the second-generation of the fuel; (3) Why search for yeast in decomposing plant biomass?; (4) Yeasts isolated from sugarcane bagasse and corn: state of the art, (4.1) Xylose metabolism, (4.2) Cellobiose metabolism, (4.3) Polysaccharide hydrolysis ability; and, (5) Prospects for application of wild yeasts in industry.

KEYWORDS: yeasts, xylose, cellobiose, cellulose, biomass.

1 | BREVE HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DE ETANOL NO BRASIL E NO MUNDO

Os incentivos mundiais para a produção do combustível comercial foram intensificados na década de 1970, em decorrência da forte crise do petróleo e dos baixos valores de mercado do açúcar (revisado por NIPHADKAR *et al.*, 2017). Ao mesmo tempo, preocupações econômicas e ambientais foram levantadas sobre as consequências de altas emissões de gases de efeito estufa e da dependência de combustíveis fósseis.

No Brasil, em 1975, foi instituído o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), grande responsável pela introdução do etanol combustível na matriz energética brasileira, conseqüentemente, possibilitando o equilíbrio da balança comercial frente à crise energética mundial (CRUZ *et al.*, 2012). Durante a primeira década do programa, a produção de etanol no Brasil cresceu com uma taxa de aproximadamente 35%

ao ano, sem perdas para a indústria de açúcar (SZMRECSÁNYI; MOREIRA, 1991). Associado, ainda, ao aumento na produção de veículos movidos a álcool nas décadas subsequentes, o Brasil manteve a liderança mundial na produção de etanol até o ano de 2004 e, atualmente, é o segundo maior produtor com mais de 7 bilhões de galões de etanol produzidos em 2017 (RFA, 2018).

Nos Estados Unidos, o etanol recebeu seu primeiro crédito tributário em 1978 e, a partir de então, diferentes incentivos fiscais foram estabelecidos pelo governo para estimular a produção e consumo do biocombustível (DUFFIELD *et al.*, 2008). Em 1988 ocorreu a aprovação da Lei de combustíveis motores alternativos, que incentivou a produção de carros movidos a álcool (USDA, 2015). Em paralelo, iniciou-se a discussão sobre as políticas ambientais, relacionadas principalmente ao controle na emissão de monóxido de carbono, as quais foram definidas e fortemente incentivadas a partir da década de 90. Assim, os EUA tornaram-se o maior produtor de etanol, com aumentou na sua produção de 1,6 para 15,8 bilhões de galões entre 2000 e 2017 (USDA, 2015; RFA, 2018), o que correspondeu, no último ano, a 58% da produção mundial. O etanol produzido no país é derivado principalmente de matéria-prima à base do milho, porém, apesar da maior produção, o etanol derivado do milho apresenta menor eficiência energética quando comparado ao uso da cana-de-açúcar (LOPES *et al.*, 2016).

A União Europeia ocupa a terceira posição na produção de etanol, com 1,15 bilhões de galões em 2017 (RFA, 2018), com produção baseada principalmente em beterraba sacarina, milho e trigo. A matéria-prima destinada à produção de etanol 1G tem sido determinada pela agricultura local dominante, pelos mercados comerciais e pelas tecnologias conhecidas de cada país (IEA, 2008).

2 | EVOLUÇÃO DA PRIMEIRA PARA A SEGUNDA GERAÇÃO DO COMBUSTÍVEL

Os biocombustíveis de primeira geração permitiram verificar o potencial de produção, distribuição e uso em larga escala de combustíveis, além de gerar avanços regionais pela implementação de tecnologias que tornaram esse combustível renovável competitivo com os combustíveis fósseis, reequilibrando a matriz energética. No entanto, considerando que o bioetanol é produzido em uma maior proporção a partir do milho e da cana-de-açúcar, o intenso uso dessas matérias-primas tornou-se uma preocupação. Por um lado, o debate sobre combustível *versus* alimento sustentou que a produção de bioetanol impactaria os preços dos alimentos, colocando em perigo a segurança alimentar, especialmente nos países menos desenvolvidos, os quais dependem fortemente das importações de alimentos (NGUYEN *et al.*, 2017). Por outro lado, as preocupações ambientais com a expansão do cultivo das culturas e a pressão da expansão da fronteira agrícola para áreas de vegetação nativa têm sido abordadas (HAHN-HÄGERDAL *et al.*, 2006; NAIK *et al.*, 2010). Assim, em paralelo à produção já bem estabelecida de etanol de primeira geração, ampliaram-se, nas

últimas duas décadas, os interesses no desenvolvimento de uma segunda geração (2G) do combustível, a partir de biomassa lignocelulósica proveniente de culturas não alimentares ou resíduos agrícolas (HEMALATHA *et al.*, 2015; SAINI *et al.*, 2015) e florestais (CADETE *et al.*, 2012; TAOUDA *et al.*, 2017; VALLEJOS *et al.*, 2017). A utilização desses resíduos resulta em menor emissão de gases de efeito estufa além de não competir por terras agrícolas com culturas alimentares (THOMPSON; MEYER, 2013).

Dentre as biomassas vegetais, os resíduos agrícolas, como o bagaço da cana-de-açúcar, têm sido especialmente estudados, visto que são materiais subaproveitados e encontram-se amplamente disponíveis – até mesmo como subproduto da produção de etanol de primeira geração. Estima-se que apenas a produção mundial de cana-de-açúcar e milho gerem anualmente em torno de 128 e 180 milhões de toneladas de resíduos, respectivamente (SAINI *et al.*, 2015), o que permitiria o aumento na produção de etanol sem incrementos significativos nos custos do processo ou da área de plantio (SHAHBAZI; LI, 2006; CHERUBIN *et al.*, 2018).

Enquanto a matéria-prima utilizada na produção de etanol 1G é rica em açúcares fermentáveis, como sacarose, glicose e frutose, prontamente disponíveis e eficientemente fermentados pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* (BERTRAND *et al.*, 2016), a biomassa lignocelulósica da cana-de-açúcar e do milho é composta principalmente por celulose (34,6 a 45,6%), hemicelulose (18,9 a 36,9%) e lignina (15,10 a 27,6%) (BRAR *et al.*, 2016; DUSSÁN *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2016). Os dois primeiros constituintes, ao serem quebrados, liberam açúcares como a xilose e a celobiose, as quais não são fermentadas por *S. cerevisiae* (STAMBUK *et al.*, 2008).

Diante da complexidade das matérias-primas lignocelulósicas, faz-se necessário um pré-tratamento inicial da biomassa, o que reduz a cristalinidade dos polissacarídeos e remove ou degrada a lignina (deslignificação) (SINGH *et al.*, 2015). Essa etapa torna a celulose e a hemicelulose mais prontamente disponíveis para as enzimas hidrolíticas (celulases e hemicelulases) gerarem açúcares simples a serem fermentados para a produção de etanol (MOSIER *et al.*, 2005; BHUTTO *et al.*, 2017).

Os pré-tratamentos químicos, a partir de métodos alcalinos ou ácidos, são os mais amplamente utilizados na desestruturação da biomassa lignocelulósica. O ácido sulfúrico utilizado no pré-tratamento do bagaço da cana permitem uma solubilização de 70% (CANDIDO *et al.*, 2012) a 90 % (ROCHA *et al.*, 2011) da hemicelulose presente na matéria-prima, porém com degradação da cellulose em torno de 15%. A combinação de métodos de pré-tratamentos, no entanto, tem gerado resultados ainda mais satisfatórios. Os tratamentos físico e químico associados, através do uso de micro-ondas e hidróxido de sódio, foram mais eficientes na liberação dos açúcares em um menor tempo de pré-tratamento do bagaço de cana, em relação ao aquecimento convencional e o uso de ácidos, permitindo uma eficiente deslignificação e redução na hemicelulose do material (ZHU *et al.*, 2016). O método físico-químico por explosão a vapor também foi descrito para o pré-tratamento de resíduos lignocelulósicos como

bagaço da cana (BERNIER-OVIEDO *et al.*, 2018) e palha de milho (ÖHGREN *et al.*, 2006; DE BARI *et al.*, 2014). Recentemente os líquidos iônicos (LIs), uma classe ainda nova de solventes, têm demonstrado a capacidade de dissolver todos ou a maior parte dos componentes da biomassa lignocelulósica do bagaço da cana-de-açúcar, sendo uma alternativa promissora para o pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas, uma vez que podem fornecer maiores rendimentos de hidrólise enzimática do que outros pré-tratamentos comumente usados. Chambon *et al.* (2018) observaram que o uso de LIs promoveu até 90% da remoção da lignina e a liberação de até 69% de glicose contida no bagaço via hidrólise enzimática. Pin *et al.* (2019) verificaram rendimentos de 72% de glicose e 45,9% de xilose na hidrólise enzimática utilizando os líquidos iônicos com ácido acético, em 48 h a partir do bagaço da cana.

Após a etapa de pré-tratamento de biomassa, os polissacarídeos precisam ser hidrolisados em monossacarídeos, os quais devem ser fermentados por leveduras para a produção de etanol. A hidrólise da biomassa lignocelulósica pode ser realizada por ácidos ou pela presença de enzimas (HERNÁNDEZ-SALAS *et al.*, 2009), sendo o método enzimático o mais eficiente (GUO *et al.*, 2018). A mistura de enzimas de *Chrysosporthe cubensis* e *Penicillium pinophilumi*, além de demonstrar eficiência na hidrólise de açúcares provenientes de biomassa do bagaço da cana, permitiu a recuperação significativa da atividade enzimática após a reciclagem da fração insolúvel (Visser *et al.*, 2015). *Myrothecium verrucaria* demonstrou ser um fungo promissor da degradação da lignina, além de melhorar a sacarificação enzimática da palha de milho (SU *et al.*, 2018). A busca e o isolamento de celulasas e hemicelulasas tem sido realizadas recentemente a partir de fungos fitopatogênicos presentes na matéria-prima vegetal, uma vez que esses microrganismos produzem hidrolases para degradação da parede celular (TIWARI *et al.*, 2013).

A sacarificação e a fermentação são processos que podem ser realizados de forma isolada (hidrólise e fermentação separadas) ou simultaneamente (sacarificação e fermentação simultâneas). Isso torna-se possível pela utilização de processos que envolvam a interação entre a enzima responsável pela hidrólise do substrato e a levedura responsável pela fermentação (SHADBAHR *et al.*, 2018; SZAMBELAN *et al.*, 2018). As técnicas combinadas geram menores custos operacionais e maior rendimento de etanol (AZHAR *et al.*, 2017; SEWSYNKER-SUKAI; KANA, 2018; SOTI *et al.*, 2018), além de permitirem a fermentação dos açúcares à medida que estes são liberados, eliminando os problemas de inibição causados pelo acúmulo de mono- e dissacarídeos (FERNANDES-KLAJN *et al.*, 2018). Assim, a busca por microrganismos eficientes na hidrólise e fermentação da biomassa lignocelulósica é essencial para garantir a eficácia e o maior rendimento na produção do etanol.

3 | POR QUE BUSCAR LEVEDURAS EM BIOMASSA VEGETAL EM DECOMPOSIÇÃO?

A decomposição da biomassa lignocelulósica requer enzimas específicas, como celulasas e xilanases, responsáveis por catalisar a degradação de substâncias celulolíticas e xilosídicas, respectivamente, bem como enzimas que permitam a metabolização de açúcares como glicose, celobiose e xilose, disponibilizados a partir da hidrólise dos polissacarídeos citados. Contudo, as linhagens industriais de *S. cerevisiae* atualmente empregadas em processos de fermentação alcoólica não podem hidrolisar esses polissacarídeos tampouco fermentar a xilose e a celobiose. Assim sendo, assume-se que leveduras que estejam associadas à degradação ou decomposição de biomassas vegetais devam dispor de enzimas capazes de metabolizar os carboidratos presentes, seja para hidrolisar os polissacarídeos ou para fermentar os açúcares. Isso torna a própria matéria-prima uma fonte importante de microrganismos para a produção de etanol 2G.

4 | LEVEDURAS ISOLADAS DE BAGAÇO E PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR E MILHO: ESTADO DA ARTE

Considerando que as principais fontes de microrganismos capazes de hidrolisar os polissacarídeos e metabolizar os açúcares são os próprios materiais em decomposição (conforme descrito na seção anterior), o isolamento e a caracterização de leveduras a partir de resíduos de cana-de-açúcar e milho podem proporcionar a seleção dos fenótipos mais adequados à otimização dos processos fermentativos que tenham como substrato os resíduos da produção de etanol 1G.

4.1 Metabolismo de xilose

A xilose é segundo carboidrato mais abundante nos hidrolisados provenientes de biomassa lignocelulósica. Essa pentose é obtida a partir da hidrólise da fração hemicelulose, majoritariamente composta por xilana em gramíneas (STAMBUK et al., 2008; DASHTBAN et al., 2009). Assim, entender como funciona a metabolização da xilose pelo microrganismo fermentador (a levedura) é importante para proporcionar estratégias de otimização da produção de etanol de segunda geração.

A xilose precisa, inicialmente, ser transportada para o interior das células através da membrana plasmática das leveduras, o que pode ser feito por transportadores específicos ou transportadores de hexoses (SHARMA et al., 2018). Ao adentrar o citosol, a xilose necessita de três reações para atingir a via das pentoses-fosfato (PPP). Na primeira delas, a xilose é reduzida a xilitol, em uma reação catalisada pela enzima xilose-redutase (XR), que pode utilizar como coenzima NADPH ou NADH. Em seguida, o xilitol é oxidado a xilulose pela ação da xilitol-desidrogenase (XDH),

que depende de NAD^+ como coenzima da reação. Para que as células de leveduras, entretanto, possam fermentar eficientemente a xilose, é necessário haver um balanço redox nessas duas primeiras reações da metabolização da xilose. Naquelas leveduras em que a XR utiliza uma coenzima diferente da XDH, passa a haver um desbalanço redox que, pela falta da reciclagem dessas, acaba por interromper a metabolização de xilose, acarretando num acúmulo de xilitol. Desse modo, o desafio posto passa a ser então o de encontrar leveduras cuja XR tenha maior afinidade pela NADH , permitindo a reciclagem das coenzimas e evitando o desbalanço supramencionado. Por fim, na terceira reação antes da PPP, a xilulose é fosforilada a xilulose-5P numa reação catalisada pela xiluloquinase (XK), às custas de um ATP (revisto por STAMBUK et al., 2008). A partir deste ponto, intermediários da PPP podem ser destinados à glicólise e o produto final desta via, o piruvato, ser descarboxilado a acetaldeído (em reação catalisada pela piruvato descarboxilase) que, na sequência, é reduzido etanol pela álcool- desidrogenase. A Figura 1 resume de forma esquemática o metabolismo de xilose em leveduras.

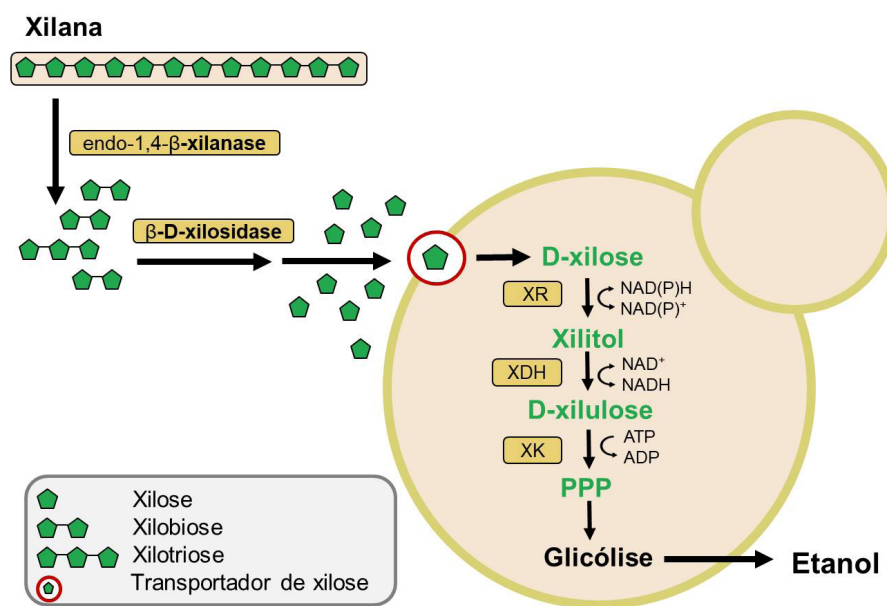


Figura 1. Metabolismo da xilose. XR: enzima xilose-redutase. XDH: enzima xilitol-desidrogenase. XK: enzima xiluloquinase. PPP: via das pentoses-fosfato (adaptado de Deoti, 2014).

4.2 Metabolismo de celobiose

As leveduras podem hidrolisar a celobiose em seu periplasma ou transportá-la através da membrana plasmática para que a hidrólise ocorra no seu interior (vide Figura 2). No primeiro caso, as duas moléculas de glicose liberadas do lado de fora da célula precisam atravessar a membrana para que possam ser consumidas pela glicólise e convertidas em etanol (GUO et al., 2015). Para que a hidrólise intracelular ocorra, entretanto, a membrana plasmática das leveduras precisa contar com permeases capazes de transportar o dissacarídeo, que, com isso, adentra as células liberando as

moléculas de glicose diretamente no citosol (PARISUTHAM et al. 2017).

As b-glicosidases presentes como parte do complexo das celulases normalmente são provenientes de fungos filamentosos. Já foi demonstrado, contudo, que essas enzimas apresentam baixa atividade e são inibidas pela própria glicose por feedback negativo (CHI et al. 2009). Este fato reforça a importância de o microrganismo fermentador ser capaz de metabolizar a celobiose. Para além disso, entende-se também que a hidrólise intracelular possa aumentar a eficiência do processo. Na dependência da hidrólise periplasmática, a celobiose mantida do lado de fora da célula poderia inibir as endo e exoglucanases no meio. Além disso, a glicose gerada do lado de fora da célula, pode aumentar a concentração de solutos do hidrolisado e, conseqüentemente, a pressão osmótica exercida sobre as leveduras (PARISUTHAM et al. 2017). Assim sendo, como esses dois fatores podem ser suprimidos no caso de uma hidrólise intracelular, passa a ser desejado não apenas que a levedura aplicada ao processo seja capaz de metabolizar a celobiose, mas que o faça intracelularmente.

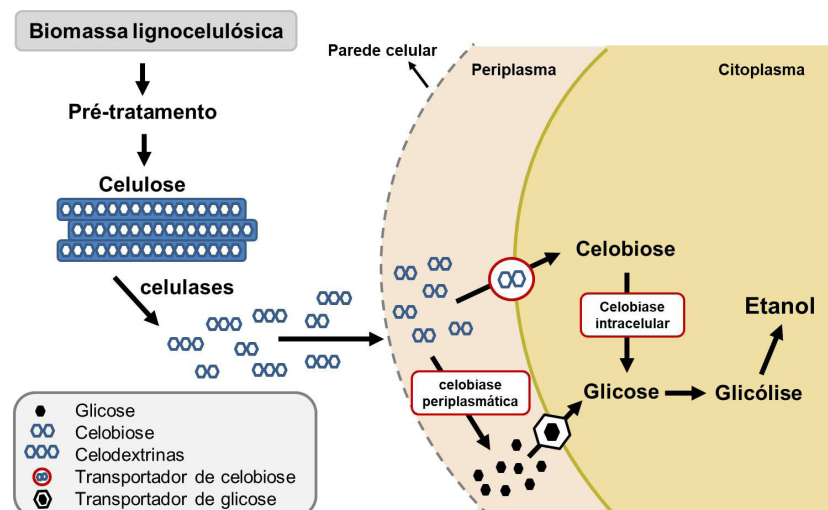


Figura 2. Metabolismo da celobiose em leveduras.

4.3 Capacidade de hidrólise de polissacarídeos

Como comentado anteriormente, enzimas usadas em aplicações industriais são produzidas principalmente por fungos filamentosos. No entanto, os custos de dessas enzimas ainda permanecem altos. Em razão disso, tem-se buscado leveduras selvagens capazes não apenas de fermentar açúcares, mas também de hidrolisar os polissacarídeos. Em paralelo, a alternativa que se levanta é a engenharia genética de uma super levedura capaz de realizar todo o processo com elevado grau de eficiência.

No que concerne as leveduras encontradas associadas a milho e cana-de-açúcar, objetos desta revisão, a linhagem GHG001 da espécie *Pseudozyma brasiliensis*, isolada do trato intestinal da larva de um crisomelídeo praga de cana-de-açúcar (OLIVEIRA et al., 2014), apresentou elevada atividade xilanólítica em comparação com outras xilanases previamente descritas (KAUPERT NETO et al., 2016). De forma semelhante,

diferentes espécies de *Sugiyamaella* e *Cryptococcus*, isoladas de bagaço de cana-de-açúcar, mostraram-se capazes de hidrolisar xilana e fermentar a xilose advinda dessa hidrólise (LARA et al., 2014; SENA et al., 2017). Além disso, de silagens de milho já foram obtidas linhagens de *Candida pseudointermedia* (WANG et al., 2018), espécie já descrita com potencial tanto xilanolítico quanto celulolítico (MATTAM et al., 2016). Desse modo, duas das maiores culturas agrícolas no Brasil podem não apenas servir de matéria-prima para o etanol 2G mas também como fonte de leveduras hidrolíticas e fermentadoras.

5 | PERSPECTIVAS DE APLICAÇÃO DE LEVEDURAS SELVAGENS NA INDÚSTRIA

Para possibilitar o emprego de *S. cerevisiae* na produção de etanol 2G, é necessário uma série de modificações genéticas nessa espécie. Contudo, organismos geneticamente modificados demandam adequações nas plantas industriais para atender aos instrumentos legais de biossegurança que regulam a manipulação de microrganismos assim engenheirados. É nesse contexto que as leveduras selvagens passam a atrair a atenção de pesquisadores. Além disso, a possibilidade de empregar linhagens isoladas da microbiota do próprio entorno das usinas torna o processo ambientalmente ainda mais atraente, já que elimina a eventualidade de inserção de microrganismos exóticos em diferentes ecossistemas. O desafio, no entanto, passa a ser o de isolar e selecionar, de diferentes fontes e ambientes, leveduras que sejam capazes não apenas de fermentar os carboidratos que *S. cerevisiae* não fermenta, mas também de tolerar todas as condições de estresse celular impostas pelo ambiente industrial.

De fato, na última década diversos trabalhos têm demonstrado grande potencial de leveduras selvagens de diferentes espécies. Utilizando linhagens isoladas da produção industrial de etanol, Blomqvist et al. (2011) demonstraram que a espécie *Dekkera bruxellensis* (um contaminante do processo) possui potencial para fermentar hidrolisados lignocelulósicos e produzir etanol em níveis semelhantes ao de *S. cerevisiae*, além de se mostrar também adaptada (nesse caso, pouco sensível) aos subprodutos inibitórios encontrados nesses hidrolisados. Em outra pesquisa, também com uma linhagem de *D. bruxellensis*, verificou-se que essa espécie é capaz de produzir etanol a partir de celobiose e de fermentar esse dissacarídeo mesmo em condições similares às encontradas nos meios industriais (REIS et al., 2014). Somam-se a esses, trabalhos mais recentes que comprovam que leveduras indígenas podem apresentar tolerância a esses inibidores e, ao mesmo tempo, performances fermentativas adequadas ao ambiente industrial. Wang et al. (2016) demonstraram que as celobiasas de *Clavispora* sp. são insensíveis a furfural e hidroximetilfurfural, enquanto Péter et al. (2017) apresentaram cepas de *Brettanomyces acidodurans* capazes de fermentar celobiose mesmo na presença de ácido acético. Além dessas,

recentemente uma nova espécie do gênero *Wickerhamomyces* apresentou elevado rendimento de etanol diante de hidrolisados não-detoxificados, com aproximadamente 2,8 g/L desse mesmo ácido (BAZOTI et al. 2017). Cabe salientar que leveduras do gênero *Wickerhamomyces* também já foram encontradas em caldos de cana-de-açúcar (OJHA e DAS, 2018).

Tendo em vista a necessidade de fermentação de carboidratos como xilose e celobiose para garantir uma eficiente produção de etanol 2G, muitos trabalhos tiveram como enfoque a caracterização metabólica de diferentes linhagens selvagens de leveduras – isoladas de matéria vegetal em decomposição – diante desses carboidratos. Na Tabela 1 são apresentados exemplos de diferentes espécies com alto rendimento fermentativo a partir de xilose ou celobiose. Haja vista a vantagem frente a outras espécies, bem como o fato de a xilose ser o segundo açúcar mais abundante nos hidrolisados lignocelulósicos, esses dados sugerem que as espécies do gênero *Spathaspora* – em especial *S. arborariae* e *S. passalidarum* – sejam potencialmente as melhores candidatas para a produção de etanol 2G (CADETE e ROSA, 2018).

Leveduras com potencial hidrolítico também são de alto interesse para a indústria do etanol. Como já comentado neste capítulo, a possibilidade de empregar leveduras capazes de promover a hidrólise dos polissacarídeos presentes na biomassa lignocelulósica é extremamente desejável, haja vista (1) possibilitar que um mesmo microrganismo realize a sacarificação e a fermentação simultaneamente e (2) reduzir os custos do processo com enzimas hidrolíticas.

Dentre as leveduras apresentadas na Tabela 1, verifica-se que apenas uma delas foi obtida a partir de bagaço de cana-de-açúcar. No entanto, há diferentes trabalhos presentes na literatura que demonstram que outras linhagens de algumas das espécies ou gêneros elencados na Tabela 1 já foram isoladas de cana-de-açúcar e milho. É o caso de espécies do gênero *Yamadazyma*, descritas como leveduras endofíticas ou do filoplano de milho e cana-de-açúcar (KAEWWICHIAN et al., 2013; KHUNNAMWONG e LIMTONG, 2016; KHUNNAMWONG et al., 2018), e do gênero *Galactomyces*, obtidas de silagem de milho (ALPER et al., 2011). Da mesma forma, a espécie *Candida tropicalis*, cujos dados da literatura demonstram mais de 76% de eficiência fermentativa diante da xilose (vide Tabela 1), também já foi isolada de silagens de culturas de milho (WANG et al., 2018) e de bagaço de cana-de-açúcar (LARA et al., 2014). Além disso, como comentado anteriormente, essa levedura também apresenta potencial celulolítico e xilanolítico (LARA et al., 2014; MATTAM et al., 2016), o que a configura como uma das principais espécies com elevado potencial para a produção de etanol 2G.

Por fim, considerando os fortes indícios, aqui apontados, do potencial de aplicação de diferentes espécies de leveduras selvagens na fabricação do etanol de segunda geração, é possível inferir que as próprias matérias-primas empregadas na produção desse combustível possam fornecer os microrganismos fermentadores para esse processo. Embora poucos trabalhos tenham analisado especificamente

leveduras isoladas de resíduos oriundos de culturas de milho e cana-de-açúcar, a literatura aponta como perspectiva o uso desses microrganismos como um possível propulsor da otimização da produção de etanol 2G.

Carboidrato fermentado/ Espécie de levedura	Fonte ou substrato de isolamento	Rendimento de etanol (g/g)*	Eficiência Fermentativa (%)**	Referência
Xilose				
<i>Candida akabanensis</i>	Bagaço de cana-de-açúcar	0,34	66,7	Valinhas et al. (2018)
<i>Candida tenuis</i>	ARS Patent Culture Collections (USA)	~0,42	~81,5	Veras et al. (2017)
<i>Candida tropicalis</i>	NBRC Culture Catalogue	~0,39	~76,3	Mateo et al. (2015)
<i>Galactomyces geotrichum</i>	Taro	0,35	69,4	Valinhas et al. (2018)
<i>Scheffersomyces lignosa</i>	Restos de galhos de árvores em florestas	0,40	79,4	Cadete et al. (2017)
<i>Scheffersomyces parashehatae</i>	Restos de galhos de árvores em florestas	0,44	85,0	Cadete et al. (2017)
<i>Spathaspora arborariae</i>	Restos de galhos de árvores em florestas	~0,50	~98,0	Cadete et al. (2009)
<i>Spathaspora passalidarum</i>	Restos de galhos de árvores em florestas	0,48	94,0	Cadete et al. (2016)
<i>Spathaspora xylofermentans</i>	Restos de galhos de árvores em florestas	0,34	66,5	Souza et al. (2018)
Celobiose				
<i>Candida jaroonii</i>	Restos de galhos de árvores em florestas	0,47	87,4	Lopes et al. (2018)
<i>Clavispora</i> sp.	ARS Patent Culture Collections (USA)	~0,45	~82,6	Geberekidan et al. (2018)
<i>Scheffersomyces queiroziae</i>	Restos de galhos de árvores em florestas	0,44	82,0	Lopes et al. (2018)
<i>Yamadazyma</i> sp.	Restos de galhos de árvores em florestas	0,51	94,4	Lopes et al. (2018)

Tabela 1. Leveduras selvagens com elevado rendimento fermentativo utilizando xilose ou celobiose como fonte de carbono.

* $Y_{P/S}$ (g de etanol produzido por g de açúcar consumido).

**Porcentagem do rendimento de etanol teórico máximo: 0,511 g de etanol por g de xilose e 0,538 g de etanol por grama de celobiose.

REFERÊNCIAS

ALPER, I.; FRENETTE, M.; LABRIE, S. **Ribosomal DNA polymorphisms in the yeast *Geotrichum candidum***. Fungal Biol. 2011; 115:1259-1269.

AZHAR, S. H. M. et al. **Yeasts in sustainable bioethanol production: A review**. Biochem Biophys Rep. 2017; 10:52-61.

BAZOTI, S. F. et al. **Second-generation ethanol from non-detoxified sugarcane hydrolysate by a rotting wood isolated yeast strain**. Bioresour Technol. 2017; 244:582-587.

BERNIER-OVIEDO, D. J. et al. **Comparison of two pretreatments methods to produce second-generation bioethanol resulting from sugarcane bagasse**. Ind Crops Prod. 2018; 122:414-21.

BERTRAND, E. et al. **First generation bioethanol**. In: SOCCOL, C. R. et al. (Eds.). **Green fuels technology: biofuels**. Switzerland: Springer, 2016. p. 175-212.

BHUTTO, A. W. et al. **Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass**. Energy. 2017; 122:724-45.

BLOMQUIST, J. et al. **Fermentation of lignocellulosic hydrolysate by the alternative industrial ethanol yeast *Dekkera bruxellensis***. Lett Appl Microbiol. 2011; 53:73-78.

- BRAR, K. K.; KAUR, S.; CHADHA, B. S. **A novel staggered hybrid SSF approach for efficient conversion of cellulose/hemicellulosic fractions of corncob into ethanol.** *Renew Energ.* 2016; 98:16-22.
- CADETE, R. M.; ROSA, C. A. **The yeasts of the genus *Spathaspora*: potential candidates for second-generation biofuel production.** *Yeast.* 2018; 35:191-199.
- CADETE, R. M. et al. **Diversity and physiological characterization of D-xylose-fermenting yeasts isolated from the Brazilian amazonian forest.** *PLoS One.* 2012; 7: e43135.
- CADETE, R. M. et al. **Production of bioethanol in sugarcane bagasse hemicellulosic hydrolysate by *Scheffersomyces parashehatae*, *Scheffersomyces illinoisensis* and *Spathaspora arborariae* isolated from Brazilian ecosystems.** *J Appl Microbiol.* 2017; 123:1203-1213.
- CADETE, R. M. et al. ***Spathaspora arborariae* sp. nov., a d-xylose-fermenting yeast species isolated from rotting wood in Brazil.** *FEMS Yeast Res.* 2009; 9:1-5.
- CANDIDO, R. G.; GODOY, G. G.; GONÇALVES, A. R. **Study of sugarcane bagasse pretreatment with sulfuric acid as a step of cellulose obtaining.** *Intern Scholarly Scientific Resear Innov.* 2012; 6(1):6-10.
- CHAMBON, C. L. et al. **Pretreatment of South African sugarcane bagasse using a low-cost protic ionic liquid: a comparison of whole, depithed, fibrous and pith bagasse fractions.** *Biotechnol Biofuels.* 2018; 11:247.
- CHERUBIN M. R. et al. **Crop residue harvest for bioenergy production and its implications on soil functioning and plant growth: A review.** *Scientia Agricola.* 2018; 75(3):255-272.
- CHI, Z. et al. ***Saccharomycopsis fibuligera* and its applications in biotechnology.** *Biotechnol Adv* 2009; 27, 423-431.
- CRUZ, M.; GUERREIRO, E.; RAIHER, A. P. **A Evolução da Produção de Etanol no Brasil, no Período de 1975 a 2009.** *Documentos Técnico-Científicos.* 2012; 43(4):141-159.
- DASHTBAN, M.; SCHRAFT, H.; QIN, W. **Fungal bioconversion of lignocellulosic residuos; opportunities & pectives.** *Int. J. Biol. Sci.* 2009; 5:578-595.
- DEOTI, J. R. **Hidrólise de xilana e metabolização de xilose por leveduras isoladas da biomassa lignocelulósica em decomposição.** Chapecó: Universidade Federal da Fronteira Sul, 2014.
- DE BARI, I. et al. **Bioethanol production from steam-pretreated corn stover through an isomerase mediated process.** *N Biotechnol.* 2014; 31(2):185-195.
- DUFFIELD, J. A.; XIARCHOS, I.; HALBROOK, S. **Ethanol Policy: Past, Present, and Future.** *S D L Rev.* 2008; 53(3):425-453.
- DUSSÁN, K. J. et al. **Evaluation of oxygen availability on ethanol production from sugarcane bagasse hydrolysate in a batch bioreactor using two strains of xylose-fermenting yeast.** *Renew Energ.* 2016; 87:703e710.
- FERNANDES-KLAJN, F. et al. **Comparison of fermentation strategies for ethanol production from olive tree pruning biomass.** *Ind Crops Prod.* 2018; 122:98-106.
- GEBEREKIDAN, M. **Improved cellulosic ethanol production from corn stover with a low cellulase input using a β -glucosidase-producing yeast following a dry biorefining process.**

Bioprocess and Biosystems Engineering. 2018; doi: 10.1007/s00449-018-2034-9.

GUO, H.; CHANG, Y.; LEE, D. J. **Enzymatic saccharification of lignocellulosic biorefinery: Research focuses.** Bioresour Technol. 2018;252:198-215.

GUO, Z. et al. **Development of cellobiose-degrading ability in *Yarrowia lipolytica* strain by overexpression of endogenous genes.** Biotechnol Biofuels 2015; 8:109.

HAHN-HÄGERDAL, B. et al. **Bio-ethanol--the fuel of tomorrow from the residues of today.** Trends Biotechnol. 2006; 24(12):549-56.

HEMALATHA, R. et al. **Comparative study of bioethanol production from agricultural waste materials using *Saccharomyces cerevisiae* (MTCC 173) and *Zymomonas mobilis* (MTCC 2427) by enzymatic hydrolysis process.** Int J Microbiol Res. 2015; 6:74-78.

KAEWWICHIAN, R. et al. ***Yamadazyma siamensis* sp. nov., *Yamadazyma phyllophila* sp. nov. and *Yamadazyma paraphyllophila* sp. nov., three novel yeast species isolated from phylloplane in Thailand and Taiwan.** Antonie van Leeuwenhoek. 2013; 103:777-788.

KAUPERT NETO, A. A. et al. **Insights into the plant polysaccharide degradation potential of the xylanolytic yeast *Pseudozyma brasiliensis*.** FEMS Yeast Research. 2016; 16:fov117.

KHUNNAMWONG, P.; JINDAMORAKOT, S.; LIMTONG, S. **Endophytic yeast diversity in leaf tissue of rice, corn and sugarcane cultivated in Thailand assessed by a culture-dependent approach.** Fungal Biol. 2018; 122: 785e799.

KHUNNAMWONG, P.; LIMTONG, S. ***Yamadazyma endophytica* f.a. sp. nov., an ascomycetous yeast species isolated from leaf tissue.** Int J Syst Evol Micr. 2016; 66:2717-2273.

LARA, C. A. et al. **Identification and characterisation of xylanolytic yeasts isolated from decaying wood and sugarcane bagasse in Brazil.** Antonie van Leeuwenhoek. 2014; 105:1107-1119.

LOPES, M. L. et al. **Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry.** Braz J Microbiol. 2016; 475:64-76.

LOPES, M. R. et al. **Characterisation of the diversity and physiology of cellobiose-fermenting yeasts isolated from rotting wood in Brazilian ecosystems.** Fungal Biol. 2018; 122:668-676.

MATTAM, A. N. et al. **Cellulolytic enzyme expression and simultaneous conversion of lignocellulosic sugars into ethanol and xylitol by a new *Candida tropicalis* strain.** . Biotechnol Biofuels. 2016; 9:157.

MOSIER, N. et al. **Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass.** Bioresour Technol. 2005; 96:673-686.

NAIK, S. N. et al. **Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review.** Renew Sust Energ Rev. 2010; 14:578-97.

NGUYEN, Q. et al. **Global production of second generation biofuels: Trends and influences.** Dovetail Partners Inc; 2017.

NIPHADKAR, S.; BAGADE, P.; AHMED, S. **Bioethanol production: insight into past, present and future perspectives.** Biofuels. 2017; 9:229-38.

ÖHGREN, K. et al. **Fuel ethanol production from steam-pretreated corn stover using SSF at higher dry matter content.** Biomass Bioenergy. 2006; 30(10):863-869

- OJHA, N.; DAS, N. **A statistical approach to optimize the production of Polyhydroxyalkanoates from *Wickerhamomyces anomalus* VIT-NN01 using response surface methodology.** Int J Biol Macromol. 2018; 107:2157–2170.
- OLIVEIRA, J. C. et al. ***Pseudozyma brasiliensis* sp. nov., a xylanolytic, ustilaginomycetous yeast species isolated from an insect pest of sugarcane roots.** Int J Syst Evol Micr. 2014; 64:2159-2168.
- PARISUTHAM, V. **Intracellular cellobiose metabolism and its applications in lignocellulose-based biorefineries.** Bioresour Technol 2017; 239:496-506.
- PÉTER, G. et al. ***Brettanomyces acidodurans* sp. nov., a new acetic acid producing yeast species from olive oil.** Antonie van Leeuwenhoek. 2017; 110:657-664.
- PIN, T. C. et al. **Screening of protic ionic liquids for sugarcane bagasse pretreatment.** Fuel. 2019; 235:1506-1514.
- REIS, A. L. et al. **Oxygen-limited cellobiose fermentation and the characterization of the cellobiase of an industrial *Dekkera/Brettanomyces bruxellensis* strain.** Springerplus, 2014; 3:38.
- RFA (Renewable Fuels Association). **Ethanol industry outlook.** Washington. 2018; 37 p.
- ROCHA, G. J. M. et al. **Dilute mixed-acid pretreatment of sugarcane bagasse for ethanol production.** Biomass Bioenerg. 2011; 35:663e670.
- SAINI, J. K.; SAINI, R.; TEWARI, L. **Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments.** 3 Biotech. 2015; 5:337-53.
- SENA, L. M. et al. **D-Xylose fermentation, xylitol production and xylanase activities by seven new species of *Sugiyamaella*.** Antonie Van Leeuwenhoek. 2017; 110(1):53-67.
- SEWSYNKER-SUKAI, Y.; KANA, E. B. G. **Simultaneous saccharification and bioethanol production from corn cobs: Process optimization and kinetic studies.** Bioresour Technol. 2018; 262:32-41.
- SHADBAHR, J. et al. **Multi-objective optimization of simultaneous saccharification and fermentation for cellulosic ethanol production.** Renew Energ. 2018; 125:100-107.
- SHAHBAZI, A.; LI, Y. **Availability of Crop Residues as Sustainable Feedstock for Bioethanol Production in North Carolina.** Appl Biochem Biotech. 2006; 41:129-132.
- SINGH, S. et al. **Comparison of different biomass pretreatment techniques and their impact on chemistry and structure.** Front Energy Res Bioenergy Biofuels. 2015; 2:1–12.
- SOTI, V., LENAERTS, S.; CORNET, I. **Of enzyme use in cost-effective high solid simultaneous saccharification and fermentation processes.** J Biotechnol. 2018; 270:70-76.
- SOUZA, R. D. F. R. et al. **Production of ethanol fuel from enzyme-treated sugarcane bagasse hydrolysate using d -xylose-fermenting wild yeast isolated from Brazilian biomes.** 3 Biotech. 2018; 8:312.
- STAMBUK, B. U. et al. **Brazilian potential for biomass ethanol: challenge of using hexose and pentose co-fermenting yeast strains.** J Sci Ind Res. 2008; 67:918-926.
- SU, Y. et al. **Evaluation of screened lignin-degrading fungi for the biological pretreatment of corn stover.** Sci Rep. 2018; 8(1):5385.

SZAMBELAN, K. et al. **Separate hydrolysis and fermentation and simultaneous saccharification and fermentation methods in bioethanol production and formation of volatile by-products from selected corn cultivars.** Ind Crops Prod. 2018; 118:355-61.

SZMRECSÁNYI, T.; MOREIRA, E. P. **O desenvolvimento da agroindústria canieira do Brasil desde a Segunda Guerra Mundial.** Estudos Avançados. 1991; 5:57-79.

TAOUDA, H. et al. **Biomass and bio-ethanol production from date extract.** J Mater Environ Sci. 2017; 8:3093-8.

THOMPSON, W.; MEYER, S. **Second generation biofuels and food crops: Co-products or competitors?** Glob Food Secur. 2013; 2(2):89-96.

TIWARI, R. et al. **Harnessing the hydrolytic potential of phytopathogenic fungus *Phoma exigua* ITCC 2049 for saccharification of lignocellulosic biomass.** Bioresour Technol. 2013; 150:228-234.

USDA (United States Department of Agriculture) **U.S. Ethanol: an examination of policy, production, use, distribution, and market Interactions.** 2015; 87p.

VALINHAS, R. V. et al. **Xylose fermentation to ethanol by new *Galactomyces geotrichum* and *Candida akabanensis* strains.** PeerJ. 2018; 6:e4673.

VALLEJOS, M. E.; KRUYENISKI, J.; AREA, M. C. **Second-generation bioethanol from industrial wood waste of South American species.** Biofuel Research J. 2017; 15:654-667.

VERAS, H. C. T.; PARACHIN, N. S.; ALMEIDA, J. R. M. **Comparative assessment of fermentative capacity of different xylose-consuming yeasts.** Microb Cell Fact. 2017; 16:153.

VISSER, E. M. et al. **Increased enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse from enzyme recycling.** Biotechnol Biofuels. 2015; 8:5.

WANG, H. et al. **Characterization of culturable yeast species associating with whole crop corn and total mixed ration silage.** Asian-Australas J Anim Sci. 2018; 31(2):198-207.

WANG, X. et al. **Two new native β -Glucosidases from *Clavispora* NRRL Y-50464 confer its dual function as cellobiose fermenting ethanologenic yeast.** PLoS One. 2016; 11: e0151293.

WANG, Z. et al. **Fermentation of undetoxified sugarcane bagasse hydrolyzates using a two stage hydrothermal and mechanical refining pretreatment.** Bioresour Technol. 2018; 261:313-321.

YANG, S. et al. **Valorization of lignin and cellulose in acid-steam-exploded corn stover by a moderate alkaline ethanol post-treatment based on an integrated biorefinery concept.** Biotechnol Biofuels. 2016; 9:238.

ZHU, Z. et al. **Efficient sugar production from sugarcane bagasse by microwave assisted acid and alkali pretreatment.** Biomass Bioenergy. 2016; 93:269-278.

MODELAGEM DA PRODUÇÃO DE BIOSURFACTANTE A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS EM BIORREATOR EM BATELADA ATRAVÉS DA OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS POR ALGORITMO GENÉTICO

Júlia do Nascimento Pereira Nogueira

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Departamento de Engenharia Química e Materiais (DEQM)
Rio de Janeiro – RJ

Ana Luiza Bandeira de Mello de Albuquerque Campos

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Departamento de Engenharia Química e Materiais (DEQM)
Rio de Janeiro – RJ

Brunno Ferreira dos Santos

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Departamento de Engenharia Química e Materiais (DEQM)
Rio de Janeiro – RJ

Filipe Alves Coelho

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos (DESQ)
Campinas - SP

RESUMO: A cinética de produção de biossurfactantes é pouco explorada, principalmente em meio de cultivo renovável. Assim, a modelagem matemática do sistema torna-se complexa. Visa-se descrever o comportamento do sistema e estimar os parâmetros envolvidos na produção de biossurfactantes a partir de resíduos agroindustriais usando *Bacillus subtilis*. Para

isso, é utilizado o Algoritmo Genético, um método eficaz de busca global. Dois modelos cinéticos foram propostos e a técnica foi avaliada através do somatório do erro quadrático (SSE) e coeficiente de determinação (R^2). O modelo que melhor descreve o sistema obteve SSE menor que 1 e R^2 maior que 0,97 para quase todas as variáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Biossurfactantes; Algoritmo Genético; Otimização; Cinética; Resíduos Agroindustriais.

ABSTRACT: Biosurfactant production kinetics is little explored, especially in renewable medium. Thus, the mathematical modeling of the system becomes complex. This work aims to describe the behavior of the system and to estimate the parameters involved in the production of biosurfactants from agro-industrial waste using *Bacillus subtilis*. For this, the Genetic Algorithm is used, an effective method of global search. Two kinetic models were proposed and the technique was evaluated through the sum of the quadratic error (SSE) and coefficient of determination (R^2). The model that best describes the system obtained SSE lower than 1 and R^2 greater than 0.97 for almost all variables.

KEYWORDS: Biosurfactants; Genetic Algorithm; Optimization; Kinetics; Agro-industrial Waste.

1 | INTRODUÇÃO

Biossurfactantes são moléculas anfipáticas tensoativas, que podem ser produzidas por uma grande variedade de microrganismos. Eles apresentam importantes aplicações em indústrias cosméticas, alimentícias e de higiene, além de serem usados no controle de derramamento de óleos e na biorremediação (KHOPADE et al., 2012). Entretanto, a síntese destes tensoativos em escala industrial é muito cara. Fontes renováveis, como resíduos agroindustriais, vem indicando uma boa perspectiva como substratos, barateando os custos de produção (MENESES et al., 2016).

Contudo, importantes informações para a otimização do sistema, como conhecimento da cinética de formação dos biossurfactantes e consumo de substratos renováveis, são escassas. Por lidar com um organismo vivo, a modelagem matemática torna-se ainda mais complicada; e o sistema, pouco previsível. Para otimização de sistemas de alta complexidade, como processos bioquímicos, é recomendado o uso da Inteligência Artificial. Destacam-se os métodos estocásticos, como Algoritmo Genético (GA), que, por serem baseados em regras de probabilidade, exibem alta eficácia para este propósito (CHOWDHURY; GARAI, 2017).

Portanto, foi proposto modelar o comportamento das concentrações de substrato, produto, biomassa e oxigênio dissolvido durante a produção de biossurfactante por *Bacillus subtilis* em meio de cultura renovável através da otimização dos parâmetros cinéticos por GA.

2 | METODOLOGIA

O procedimento experimental foi realizado por Santos (2015) em um biorreator agitado e aerado, encamisado, com 7L de capacidade. A fermentação foi conduzida pela bactéria *Bacillus subtilis* em meio líquido contendo glicerina e casca de beterraba. Os dados foram utilizados para simulação do processo e otimização dos parâmetros através do GA no software MATLAB® R2017a. A função objetivo busca minimizar o somatório do erro quadrático (SSE) entre as concentrações experimentais e simuladas. Foram propostos dois modelos cinéticos: Megee (1972) e Levenspiel (1999). Ao final do programa, são exibidos os parâmetros otimizados, o SSE, R^2 e os gráficos dinâmicos de cada variável. O balanço de massa no biorreator permite escrever as equações diferenciais para produção/consumo de biomassa (X), substrato (S), oxigênio dissolvido (O_2) e sacarose (Sc), conforme a Tabela 1. A dinâmica de formação de biossurfactante (P), assim como os parâmetros μ , K_s e K_p , presentes nas equações, são definidos na Tabela 2.

dX/dt	dS/dt	dC_{O_2}/dt	dS_C/dt
$\mu_X X$	$-\mu_S X + \frac{1}{2} k_1 S_C^k - \mu_{mO_2} S P^n$	$k_L a (C_{O_2s} - C_{O_2}) - Q_{O_2} X$	$-k_1 S_C^k$

Tabela 1 – Equações diferenciais das variáveis.

	dP/dt	μ_x	μ_s	μ_{O_2}	Q_{O_2}
Levenspiel	$\mu_{O_2} k_3 e^{-m_S X} - k_2 S P^n$	$\mu_m \frac{S}{(S + K_S)} \left(1 - \frac{P}{P_{max}}\right)$	$\frac{Y_{XS} \mu_{O_2} S}{m_S + S}$	$\frac{C_{O_2}}{(K_{O_2} + C_{O_2})}$	$m_0 + \frac{\mu_x}{Y_0}$
Megee	$\mu_{O_2} k_3 e^{-m_S X} - k_2 S P^n$	$\mu_m \frac{S P}{(K_S + S)(K_P + P)}$	$\frac{\mu_x}{Y_{XS}} + m_s$		

Tabela 2 – Equações dos parâmetros envolvidos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho dos modelos cinéticos apresentados foi avaliado através do coeficiente de determinação (R^2) para cada variável e do somatório do erro quadrático (SSE). Os valores relativos a estes os critérios de decisão são anunciados na Tabela 3.

	R^2				SSE
	Glicose	Biossurfactante	Biomassa	Oxigênio Dissolvido	
Levenspiel	0,9312	0,4953	0,9504	0,9210	0,7892
Megee	0,9718	0,4162	0,9941	0,9705	0,6059

Tabela 3 – R^2 e SSE calculados para cada modelo.

A concentração de glicose revela uma queda ao longo das 24 h de experimento, comprovando que é consumida como substrato. A quantidade de células no biorreator apresenta um comportamento sigmoidal, típico das fases de crescimento do microrganismo. Já para o oxigênio, foi observado um decaimento da concentração dissolvida no meio, uma vez que a produção de biossurfactante é um processo aeróbio. Ambos os modelos testados foram capazes de prever a dinâmica destas variáveis, exibindo R^2 próximos de 1. Entretanto, o modelo Megee atingiu valores mais altos, tornando-se o que melhor descreve a conduta das concentrações de glicose, biomassa e oxigênio dissolvido.

A modelagem da produção de biossurfactante é um procedimento complexo devido à falta de conhecimento sobre sua cinética aliada à imprevisibilidade do metabolismo do microrganismo. Além disso, este trabalho considera a utilização de resíduos agroindustriais como substrato. As fontes renováveis frequentemente são

heterogêneas, isto é, raramente sabe-se quais são seus componentes e a proporção entre eles, dificultando ainda mais a modelagem e otimização. Todavia, os modelos propostos obtiveram resultados satisfatórios: tanto Megee quanto Levenspiel exibiram um crescimento, seguido por uma redução e estabilização da concentração de biossurfactante. Os dois modelos atingiram o ponto máximo no mesmo momento em que os dados experimentais. A Figura 1 exibe a concentração de biossurfactante ao longo do tempo, onde os asteriscos são as medidas experimentais e a curva representa o comportamento simulado.

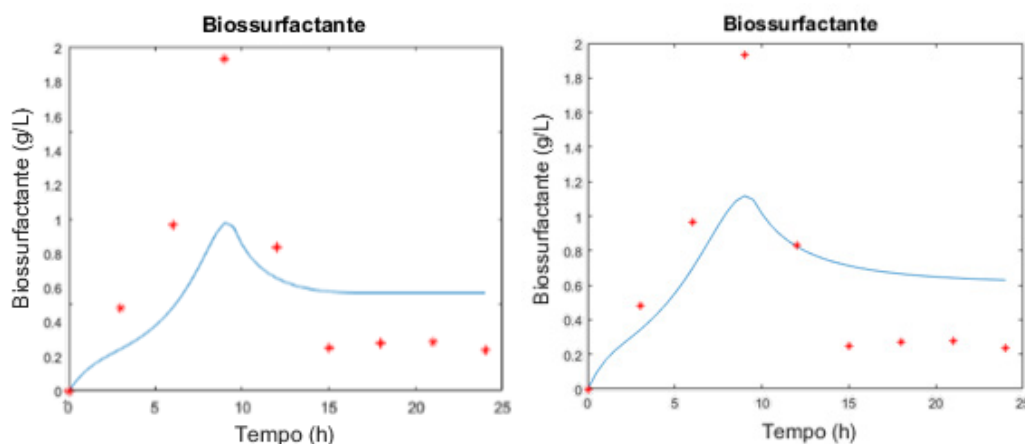


Figura 1 – Concentração de biossurfactante calculada pelos modelos Megee e Levenspiel.

Para a concentração de biossurfactante, a curva desenhada pelo modelo Levenspiel manteve-se mais próxima dos valores esperados, alcançando um resultado ligeiramente melhor que o Megee. Contudo, ao abranger todas as variáveis, é possível afirmar que o modelo Megee é mais adequado para descrever o comportamento do sistema. Apesar de ambos apresentarem resultados promissores, com SSEs inferiores a 1, Megee foi o modelo que expressou seu menor valor. Os parâmetros otimizados relativos a esse modelo podem ser visualizados na Tabela 4.

k_1	$k_L a$	Y_{xs}	m_S	K_S	K_{O_2}	k_3
0	0,9151	6,75	0,0528	0,2695	0,4179	10,50
m_o	Y_o	n	k	k_2	K_o	N
0,0083	32,96	0,7828	17,67	0,2651	23,07	1,739

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos otimizados pelo Algoritmo Genético para o modelo Megee.

4 | CONCLUSÃO

Para compreender a cinética de produção de biossurfactante em meio renovável foram propostos dois modelos: Megee e Levenspiel. Apesar da alta complexidade do sistema, ambos apresentam resultados satisfatórios, sendo capazes de prever corretamente o comportamento das variáveis estudadas. Embora a equação de

Levenspiel tenha obtido o melhor R^2 para produção de biossurfactante, Megee apresentou valores de R^2 maiores que 0,97 para as outras variáveis. Além disso, o último atingiu o menor SSE. Assim, afirma-se que este é o modelo que melhor descreve a tendência do sistema. Ainda que estudos posteriores tenham que ser realizados para aprimorar as equações e entender o metabolismo do microrganismo em meio de cultura renovável, o uso do GA como algoritmo de busca global foi satisfatório.

5 | LISTA DE VARIÁVEIS

- Co_{2s} - Concentração saturada de O_2 ($g L^{-1}$)
- k, n, N, m - Parâmetros cinéticos (adimensionais)
- k_1, k_2, k_3 - Constantes cinéticas (unidades variáveis)
- k_{La} - Coeficiente volumétrico de transferência de (h^{-1})
- Ko_2 - Constante de saturação de O_2 ($g L^{-1}$)
- k_p - Constante de inibição por produto ($g L^{-1}$)
- k_s - Constante de saturação ($g L^{-1}$)
- m_o - Coeficiente de manutenção para o O_2 ($g_o_2 g^{-1}_{células} h^{-1}$)
- m_s - Coeficiente de manutenção para o substrato (unidade variável)
- P_{max} - Concentração máxima de produto
- Qo_2 - Velocidade específica de respiração (h^{-1})
- t - Tempo (h)
- X, P, S, S_C, Co_2 - Concentração de biomassa, produto, glicose, sacarose e dissolvido ($g L^{-1}$)
- Y_o - Fator de conversão de para células ($g_o_2 g^{-1}_{células}$)
- Y_{xs} - Rendimento teórico em biomassa (adimensional)
- μ_m, μ_{mo_2} - Velocidades específicas máximas de crescimento microbiano e de respiração (h^{-1})
- μ_s, μ_x, μ_{o_2} - Velocidades específicas de consumo de substrato, de crescimento microbiano e de respiração (h^{-1})

REFERÊNCIAS

- CHOWDHURY, B., GARAI, G. **A Review on Multiple Sequence Alignment from the Perspective of Genetic Algorithm**. Genomics, v. 109, p. 419-431, 2017.
- KHOPADE, A., REN, B., LIU, X., MAHADIK, K., ZHANG, L., KOKARE, C. **Production and Characterization of Biosurfactant from Marine *Streptomyces* species B3**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 367, p. 311-318, 2012.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. Oregon: Editora John Wiley & Sons, 1999.
- MEGEE R. D., DRAKE J. F., FREDICKSON A. G., TSUCHIYA, H. M. **Studies in Intermicrobial Symbiosis *S. cerevisiae* and *L. casei***. Canadian J. Microbiology, v. 18, p. 1733-1742, 1972.

MENESES, D. P., GUDIÑA, E., RODRIGUES, A. I., FERNANDES, F., RODRIGUES, L., RODRIGUES, S. **Produção de Biossurfactante por *Aureobasidium thailandense* Utilizando Resíduos Agroindustriais**. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, 2016.

SANTOS, B. F. **Estudo da Produção de Biossurfactante Usando Resíduos Agroindustriais, com Desenvolvimento de Modelos Estatísticos e Sensor Virtual por Modelagem Neural**. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA A PRODUÇÃO DO FUNGO ENTOMOPATOGÊNICO *METARHIZIUM ANISOPLIAE* POR PROCESSOS DE FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

Eloane Daize Gomes Dallastra

Universidade Federal do Tocantins, Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Alimentos
Palmas, Tocantins

Enylson Xavier Ramalho

Universidade Federal do Tocantins, Graduação
em Engenharia de Alimentos
Palmas, Tocantins

Lina María Grajales Agudelo

Universidade Federal do Tocantins, Graduação
em Engenharia de Alimentos e Programa de Pós-
Graduação em Agroenergia
Palmas, Tocantins

RESUMO: O presente trabalho teve por objetivo avaliar a produção de conídios de *Metarhizium anisopliae* ICBC 425 por Fermentação em Estado Sólido (FES), utilizando arroz tipo I (arroz de alta qualidade) e resíduos agroindustriais como substratos. Os resíduos agroindustriais foram quirera de arroz, farelo de trigo e farelo de soja. Estes substratos foram avaliados puros e misturados em diferentes proporções (50 e 33%). Alguns experimentos preliminares foram realizados para determinar a necessidade de tratamentos prévios como lavagem, secagem, tamisado e hidratação dos substratos. Estes experimentos mostraram que o número de conídios produzidos sem

pré-tratamento foi estatisticamente igual às fermentações com pré-tratamento; por este motivo decidiu-se realizar as fermentações sem pré-tratamento. As fermentações foram realizadas em sacos plásticos de polipropileno com 5g de substrato, inoculados com 1mL de suspensão e incubados 07 dias a $28^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ utilizando sempre arroz como referência. Os resultados mostraram que as fermentações que proporcionaram a maior produção de conídios do fungo foram, em ordem decrescente, farelo de trigo e quirera de arroz a 50%, farelo de trigo e arroz a 50%, farelo de soja, farelo de trigo e arroz a 33,33%, e finalmente, farelo de soja, farelo de trigo e quirera de arroz a 33%. Estes resultados permitiram evidenciar uma matéria prima potencial, econômica e ambientalmente amigável, prevendo a produção do fungo *M. anisopliae* em larga escala, mostrando que os resíduos puros e a combinação destes induzem a uma maior produção de conídios se comparada com o método convencional que usa arroz Tipo I.

PALAVRAS-CHAVE: *Metarhizium anisopliae*, Controle biológico, Resíduos agroindustriais, Fermentação em estado sólido.

ABSTRACT: The aim of this work was to evaluate the production of conidia of the entomopathogenic fungus *Metarhizium anisopliae* ICBC 425 by Fermentation in Solid

State (FES), using type I rice (high quality rice) and agroindustrial wastes as substrates. The agroindustrial wastes were broken rice, wheat bran and soy bran. These substrates were evaluated pure and mixed in different proportions (50 and 33%). Some preliminary experiments were carried out to determine the need for previous treatments such as washing, drying, sieving and hydration of the substrates. These experiments showed that the number of conidia produced without pretreatment was statistically equal to pretreatment fermentations; for this reason it was decided to carry out the fermentations without pretreatments. The fermentations were carried out in polypropylene plastic bags with 5g of substrate, inoculated with 1mL of suspension and grown 07 days at 28°C ± 1°C, always using rice as a reference. The results showed that the fermentations that provided the highest production of conidia of the fungus were, in decreasing order, wheat bran and broken rice at 50%, wheat bran and rice at 50%, soy bran, wheat bran and rice at 33.33% and, eventually, soy bran, wheat bran and broken rice to 33%. These results allowed to demonstrate a potential raw material, economic and environmentally friendly, foreseeing the production of *M. anisopliae* on a large scale, showing that the residues and the combination of these induces a greater production of conidia compared with the conventional method that uses rice Type I.

KEYWORDS: *Metarhizium anisopliae*. Biological control. Agroindustrial waste. Solid-State Fermentation.

1 | INTRODUÇÃO

A necessidade de obter ferramentas seguras e eficazes para o controle de pragas, e fontes alternativas aos inseticidas químicos, incentiva à utilização de agentes patógenos para o emprego no controle biológico (Sauka; Benitende, 2008). Esta técnica tem se intensificado na área agrícola em decorrência do uso indiscriminado e dos sérios danos que os inseticidas químicos têm causado aos ecossistemas (Lacey et al., 2001; Limeira; Rafikow, 2010).

Fungos entomopatogênicos são microrganismos que têm a particularidade de parasitar diferentes grupos de insetos (Schapovaloff et al., 2015). Entre as vantagens do uso destes agentes, pode-se citar o baixo custo, redução de resíduos químicos nos alimentos e no meio ambiente, preservação dos inimigos naturais, da biodiversidade nos ecossistemas e da segurança do homem (Alves, 1998; Grajales, 2010; Lacey et al., 2001).

O primeiro estudo de controle microbiano com um fungo entomopatogênico foi realizado em 1879 por Ilya Metchnikoff, onde *Metarhizium anisopliae* foi empregado sobre larvas de um curculionídeo, importante praga da beterraba (Alves, 1998). Atualmente, este microrganismo é mundialmente conhecido e utilizado como agente de biocontrole de inúmeras pragas agrícolas (Alves, 1992; Alves SB; Lopes 2008), e no Brasil, vem sendo utilizado no controle biológico da cigarrinha-da-folha da cana-de-açúcar (*Mahanarva posticata*) (Alves, 1998; Faria; Magalhães, 2001), de percevejos

das pastagens (*Deois*) (Pereira et al., 2008), da broca da cana-de-açúcar (*Diatraea saccharalis*) (Oliveira et al., 2008) e entre outros.

O fungo *M. anisopliae* é produzido, industrialmente, por fermentação em meio sólido utilizando grãos de arroz tipo I como substrato (Pereira et al., 1999). A crescente demanda pelo controle biológico, aliada às despesas da produção, levantam a necessidade de averiguar a eficiência de outros meios de cultivo para produzi-lo.

Alguns resíduos agroindustriais da região norte do Brasil, como quirera de arroz, farelo de soja, farelo de trigo são gerados após o processamento do arroz, soja e trigo, respectivamente. Da soja sobra cerca de 80% na forma de farelo, do arroz sobras 14% na forma de quirera e do trigo sobram 25% na forma de farelo (Santa et al., 2005).

Estes resíduos são um meio de cultivo potencial, já que a quirera está constituída por 7,5% de proteína bruta, 1,06% de fibra alimentar total e 80,16% de carboidratos, entre outros componentes (Ayala, 1996). O farelo de soja tem aproximadamente 13% de amido, 43,22% de proteína e o resto está representado por fibras solúveis e insolúveis (Rodríguez-Zuñiga; Farinas, 2011). O farelo de trigo tem quantidades significativas de carboidratos, nitrogênio e fósforo (Penariol, 2006). Então além de possuir propriedades nutricionais importantes, grande disponibilidade e baixo custo, os resíduos podem favorecer a regionalização da produção e incentivar a indústria local (Sene et al., 2010).

Por estes motivos, o presente trabalho propôs analisar a produção de conídios do fungo *M. anisopliae* utilizando arroz e os resíduos agroindustriais: quirera de arroz, farelo de soja e farelo de trigo como substratos, avaliados puros e misturados em várias proporções.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Substrato

Os experimentos foram realizados utilizando arroz tipo I (arroz de alta qualidade), quirera de arroz, farelo de trigo e farelo de soja como substratos para a produção do fungo *M. anisopliae*. O arroz Tipo I e a quirera de arroz foram adquiridos em beneficiadora de grãos localizada na cidade de Palmas-TO. O farelo de soja e o farelo de trigo em comercio local.

Microrganismo

O fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae* cepa ICBC 425 foi utilizado sob a forma de esporos puros em pó e armazenados à temperatura de -4°C. A cepa foi

adquirida no laboratório Biocontrol, localizado na cidade de Sertãozinho-SP. Cadastro na plataforma SISGEN do MMA n°. A81BAD2.

Metodologia

Preparação do pré-inóculo

A repicagem do fungo foi feita em frascos erlenmeyers que continham 50 mL de meio de cultura batata-dextrose-ágar (BDA) (marca Merck KGaA), fechados com tampões de algodão revestidos por tecido TNT (tecido não tecido). Os conjuntos erlenmeyers-meio BDA-tampões foram esterilizados em autoclave vertical Logen Scientific à temperatura de 120°C durante 20 min. Posteriormente, à temperatura ambiente, o meio inclinado solidificou e em seguida o fungo foi repicado em câmara de fluxo laminar Pachane, com auxílio de uma alça de níquel-cromo previamente esterilizada. O fungo foi incubado durante sete dias em câmara climatizada BOD marca Adamo, à temperatura de $28 \pm 1^\circ\text{C}$.

Preparação da solução nutritiva e da suspensão de esporos

Após o período de incubação foi preparada a suspensão de conídios de *M. anisopliae* adicionando uma solução nutritiva ao erlenmeyer. Esta solução estava composta por água destilada, Cloreto de Potássio (KCl) a 0,025%, extrato de levedura a 0,012% e tensoativo (Tween 80®) a 0,01% (Schamne, 2010), previamente esterilizada em autoclave à temperatura de 120°C durante 20 min.

A concentração dos conídios foi determinada em Câmara de Neubauer com auxílio de microscópio óptico binocular marca Bioval com aumento de 40 vezes, ajustada em $6,9 \times 10^7$ conídios/mL e reservada para posterior inoculação dos substratos.

Preparação dos substratos

Tanto o arroz quanto a quirera foram cozido por imersão em água a 80°C durante 4 minutos. Posteriormente, foram deixados à temperatura ambiente por duas horas, até atingir 40% de umidade (Grajales, 2010; Rezende, 2009) (umidade relativa do lugar foi 35% na época em que foram realizados os experimentos). Os farelos, de soja e trigo, receberam um pré-tratamento, estes foram lavados com água corrente, peneirados em TNT e secados em estufa à 80°C por 24 h. A continuação foi adicionada água até obter umidade de 40% (Grajales, 2010; Rezende, 2009). Todos os substratos, com e sem pré-tratamento, foram submetidos à esterilização em autoclave à temperatura de 120°C durante 20 min.

Fermentações preliminares

Os substratos puros, devidamente preparados, com e sem pré-tratamento, foram colocados em sacos de polipropileno (PP) de dimensões 15x20 cm, fechados com tampões de algodão revestidos com TNT e acoplados em tubos de Policloreto de Vinila (PVC). Em cada saco foram colocados 5 g de substrato e os conjuntos (saco+substrato) foram esterilizados em autoclave à temperatura de 120°C durante 20 min. Após, aguardou-se atingir a temperatura ambiente, e em câmara de fluxo laminar foi inoculado 1mL da suspensão de conídios previamente preparada. A fermentação foi realizada por um período de 7 dias em BOD a 28±1°C, com três repetições. A avaliação da produção de conídios foi feita através de diluições seriadas com água destilada (45 mL), Tween 80® a 0,01% e contagem com auxílio de uma Câmara de Neubauer e microscópio óptico binocular com aumento de 40 vezes.

Fermentações com mistura dos substratos

As fermentações em estado sólido foram realizadas em duas etapas. Na primeira etapa, as concentrações foram 50% para cada substrato das seguintes misturas: Farelo de trigo (FT) e Arroz (A), Farelo de Trigo e Quirera de Arroz (QA), Farelo de Soja (FS) e Arroz (A) e, Farelo de Soja (FS) e Quirera de Arroz (QA). Na segunda etapa, as concentrações foram de 33,3% para cada substrato nas seguintes misturas: FT, FS e A, e FT, FS e QA. Em ambos os casos, o arroz tipo I puro foi utilizado como padrão de comparação para todos os experimentos. Para a primeira etapa, com cinco tratamentos foram realizadas quatro repetições, para um total de 20 experimentos. Para a segunda etapa, com três tratamentos foram realizadas sete repetições, para um total de 21 experimentos. Uma vez ajustadas as respectivas combinações de substrato, estes foram preparados, esterilizados, inoculados, incubados e finalmente, a contagem de conídios produzidos. Todas estas metodologias conforme descritas no texto anterior.

Planejamento experimental e análise estatística

Os experimentos foram realizados em delineamento inteiramente casualizado. A variável de resposta, ou seja, o número de conídios produzidos foi submetida à análise de variância (ANOVA) e ao teste de Scott-Knott, ambas no nível de 5% de probabilidade.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Experimentos preliminares

Os resultados dos experimentos preliminares são apresentados na Tabela 1. Entre os substratos avaliados, o farelo de trigo com realização de pré-tratamento (FTPT) ($165,6 \times 10^7$ conídios/g) e o farelo de trigo sem pré-tratamento (FT) ($160,3 \times 10^7$ conídios/g) foram os que proporcionaram maior produção de conídios do fungo *M. anisopliae*. O farelo de trigo possui uma quantidade equilibrada de nutrientes, o que pode justificar o bom desenvolvimento do fungo (Penariol, 2006). Foi possível observar que não houve diferença estatisticamente significativa entre o farelo de trigo com e sem tratamentos prévios. Desta forma, este substrato sem a utilização de pré-tratamentos poderia se constituir em um meio economicamente viável em termos de ampliação de escala, pois excluindo as etapas de lavagem, secagem e reidratação do material haveria uma redução de gastos energéticos, água, mão de obra e tempo de processo.

Substrato	Concentração ($\times 10^{-7}$ conídios/g)	
FTPT	165,6 a	FTPT: Salvado de Trigo com Pré-tratamento
FT	160,3 a	FT: Farelo de Trigo sem Pré-tratamento
QASC	101,6 b	QASC: Quirera de Arroz Sem Cozimento
A	84,3 c	A: Arroz Cozido
ASC	57,1 c	ASC: Arroz Sem Cozimento
QA	35,0 d	QA: Quirera de Arroz Cozida
FSPT	12,9 d	FSPT: Farelo de Soja com Pré-tratamento
FS	10,7 d	FS: Salvado de Soja

Tabela 1. Conídios de *M. anisopliae* obtidos a partir dos substratos puros com e sem pré-tratamento.

Nota: Média seguida da mesma letra na coluna não diferem entre si, com um nível de 5% de probabilidade pela proba de Scott-Knott.

Por outro lado, a produção de conídios de *M. anisopliae* obtida a partir da quirera de arroz sem cozimento foi de $101,6 \times 10^7$ conídios/g, valor muito superior ao obtido para a quirera de arroz sem cozimento de $35,0 \times 10^7$ conídios/g. Após o cozimento e esterilização da quirera de arroz foi possível observar uma formação de aglomerados não existente nos demais substratos. Estes aglomerados provavelmente foram causados pela liberação de amido, o que dificulta o crescimento do fungo devido à diminuição da área superficial ou área de contato (Alves; Lopes, 2008). Além disso, houve maior dificuldade de desprendimento de conídios da matriz sólida durante a extração, explicando o menor número de conídios presentes no momento da contagem. Esta teoria está suportada por reportes encontrados na literatura, nos quais Sene et al.(2010) compararam a produção de conídios de *M. anisopliae* utilizando arroz

vermelho e arroz branco como meios de cultivo e detectaram que no primeiro caso, houve maior formação de aglomerados e dificuldade de desprendimento dos conídios, resultando em uma produção inferior. Quando a quirera foi unicamente esterilizada, o vapor da autoclave permitiu que esta adquirisse uma consistência suficientemente firme para não formar aglomerados, porém com a textura necessária para ser atacada pelo fungo (Grajales, 2010), favorecendo seu crescimento.

O arroz tipo I, tanto o cozido e esterilizado quanto o esterilizado, tiveram uma produção de $84,3 \times 10^7$ conídios/g y $57,1 \times 10^7$ conídios/g, respectivamente, sem nenhuma diferença estatisticamente significativa entre si. Estes valores de conídios são inferiores aos obtidos para farelo de trigo e quirera de arroz. O arroz tipo I é o substrato utilizado atualmente pela indústria brasileira de produção de *Metarhizium anisopliae* (Grajales, 2010), sendo um substrato nobre usado para alimentação humana. Estes resultados constituem um primeiro passo para o aumento de tamanho de produção, pois se resultados similares são obtidos reduzindo parcialmente ou eliminando os problemas associados à transferência de massa, migração de umidade e gradientes de temperatura, próprios da escala industrial, poderia se pensar em substituir este substrato nobre por resíduos agroindustriais, que além de diminuir os gastos de produção, evitaria danos ambientais ao não realizar descartes inadequados.

Os substratos constituídos por farelo de soja com pré-tratamento (FSPT) e farelo de soja sem pré-tratamento (FS) foram os que apresentaram menor produção de conídios de *M. anisopliae*, $12,9 \times 10^7$ conídios/g y $10,7 \times 10^7$ conídios/g, respectivamente, sem nenhuma diferença estatisticamente significativa entre si. Este resultado pode ser justificado porque a produção de fungos em meios ricos em nitrogênio e deficientes em carbono tendem a produzir menor quantidade de conídios, o que é caso do farelo de soja (Leite et al., 2003; Penariol, 2006; Rodríguez-Zuñiga; Farinas, 2011). A partir deste resultado, optou-se por realizar os experimentos de fermentação posteriores utilizando combinações de substrato nas quais o farelo de soja não recebeu nenhum tipo de tratamento prévio e poderia ser usado como suporte físico à fermentação.

Fermentações em estado sólido

Com relação à primeira etapa das fermentações, a mistura de substratos que proporcionou maior quantidade de conídios de *M. anisopliae*, conforme apresentado na Tabela 2, foi o farelo de trigo e a quirera de arroz a 50% com $152,5 \times 10^7$ conídios/g e o farelo de trigo e arroz a 50% com $114,5 \times 10^7$ conídios/g. Estes resultados são significativamente superiores comparados com o número de conídios produzidos unicamente com arroz ($61,3 \times 10^7$ conídios/g). Poderia ser inferido que o farelo de trigo além de ser suporte nutricional, também pode ter sido suporte físico à fermentação, evitando a formação de aglomerados de arroz e quirera de arroz, aumentando a área superficial para o crescimento do microrganismo durante seu cultivo resultando em um maior número de conídios (Lonsane et al., 1985). Este cenário de produção do

fungo *M. anisopliae* em meio de farelo de trigo e quirera de arroz poderia constituir uma alternativa economicamente viável para sua produção pensando em uma escala maior, pois ambos são resíduos agroindustriais de baixo custo e fácil acesso, que além de diminuir os custos operacionais não tem nenhum tipo de tratamento prévio. Isto também significa que dependendo da época do ano e da disponibilidade dos resíduos, poderia se usar indistintamente para sua produção, um ou outro, garantindo matéria prima o ano inteiro. Evidentemente será necessário realizar avaliações económicas detalhadas sobre os custos de produção e aumentar o tamanho da escala para afirmar que esta hipótese seja correta.

Os substratos que continham farelo de soja com quirera de arroz (FS+Q) e farelo de soja com arroz cozido (FS+AC) mostraram os menores valores de produção de conídios do fungo. Penariol (2006) cultivou o fungo *Bipolaris euphorbiae* a partir de farelo de soja, arroz cozido e casca de mandioca, obtendo baixos valor de conídios, similares aos deste trabalho. Este autor sugere em sua análise que o farelo de soja carece de algum fator nutricional importante que ocasiona deficiência morfológica ou fisiológica e a conseqüente baixa produção. Possivelmente a análise do autor seja correta e poderia se supor que aplica neste caso.

Substrato	Concentração ($\times 10^{-7}$ conídios/g)	
FT+QA	152,5 a	FT + QA: Farelo de Trigo+ Quirera de Arroz
FT+A	114,5 b	FT + A: Farelo de Trigo + Arroz
FS+QA	65,0 c	FS + QA: Farelo de Soja + Quirera de Arroz
A	61,3 c	A: Arroz
FS+A	60,7 c	FS + A: Farelo de Soja + Arroz

Tabela 2. Conídios de *M. anisopliae* obtidos a partir da primeira etapa de fermentações.

Nota: Média seguida da mesma letra na coluna não diferem entre si, com um nível de 5% de probabilidade pela proba de Scott-Knott.

Os resultados da segunda etapa são apresentados na Tabela 3. A mistura dos três substratos FS+FT+AC e FS+FT+Q produziu $91,6 \times 10^7$ conídios/g e $90,2 \times 10^7$ conídios/g, respectivamente. Esta produção é superior ao do arroz puro ($75,9 \times 10^7$ conídios/g), embora inferior às misturas utilizadas na primeira etapa das fermentações já analisadas.

Analisando, poderia se dizer que a inserção do farelo de soja dentro dos substratos utilizados para a produção de conídios do fungo *M. anisopliae* diminuiu notavelmente a produção, diminuindo a eficiência do processo. Por este motivo, o grupo de pesquisa em “Engenharia de Biorreatores” da Universidade Federal do Tocantins, decidiu não inclui-lo nos estúdios posteriores que envolvem aumento de escala, a pesar de ele ser um material abundante e disponível na região.

Substrato	Concentração (x10 ⁻⁷ conídios/g)	
FS+FT+A	91,6 a	FS + FT + A: Salvado de Soja + Salvado de Trigo + Arroz
FS+FT+SA	90,2 a	FS + FT + FA: Salvado de Soja + Salvado de Trigo + Sémola de Arroz
A	75,9 b	A: Arroz

Tabela 3. Conídios de *M. anisopliae* obtidos a partir da segunda etapa de fermentações.

Nota: Média seguida da mesma letra na coluna não diferem entre si, com um nível de 5% de probabilidade pela proba de Scott-Knott.

Resumindo, dos resultados obtidos no presente trabalho, pode se dizer que excluindo o farelo de soja, a produção de esporos de *M. anisopliae* por fermentação em estado sólido se viu favorecida pela utilização dos resíduos: farelo de trigo e quirera de arroz, a mistura entre eles (farelo de trigo e quirera de arroz) e a mistura farelo de trigo com arroz. A partir daqui, resulta evidente dizer que o uso destes resíduos puros ou em misturas constitui uma alternativa potencial para a produção do microrganismo, sendo unicamente a fase prévia ao aumento de escala. Espera-se que em um futuro próximo possa ser apresentada a segunda etapa desta pesquisa, a qual está realizando uma análise da produção do mesmo fungo em escala piloto em biorreator de bandejas para fermentação em estado sólido.

4 | CONCLUSÕES

Os experimentos preliminares mostram que a produção de conídios de *M. anisopliae* realizada a partir de arroz, quirera de arroz, farelo de soja e farelo de trigo sem pré-tratamento é estatisticamente igual à produção realizada com os mesmos substratos submetidos a algum tipo de tratamento prévio. Isto significa que excluir etapas de lavagem, secagem e reidratação do material incorrerão em uma redução de gastos energéticos, água, mão de obra e tempo de processo ao utilizar substratos sem pré-tratamento. As fermentações em estado sólido realizadas com as misturas de substrato mostraram que a maior produção de conídios do fungo foram, em ordem decrescente, farelo de trigo e quirera de arroz a 50%, farelo de trigo e arroz a 50%, farelo de soa, farelo de trigo e arroz a 33,3% e, finalmente, farelo de soja, farelo de trigo e quirera de arroz a 33,3%. Estes resultados permitiram evidenciar uma matéria prima potencial, económica e ambientalmente amigável, prevendo a produção de *M. anisopliae* em larga escala, mostrando que os resíduos puros e a combinação destes induzem a uma maior produção de conídios se comparada com o método convencional de arroz tipo I.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pelo suporte econômico do projeto, através do processo 448890/2014-3, ao programa “Novos Pesquisadores UFT 2016” pela bolsa ao servidor docente, à *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* (CAPES) pela bolsa concedida ao estudante de mestrado e ao Programa de Educação Tutorial (PET) pela bolsa concedida ao aluno de graduação.

REFERÊNCIAS

- Alves SB. **Perspectivas para utilização de fungos entomopatogênicos no controle de pragas no Brasil.** Pesqui. Agropecu. Bras. 1992;27:77-86.
- Alves SB. **Controle microbiano de insetos.** 2. ed. Piracicaba: FEALQ, 1998. 1163p.
- Alves SB, Lopes RB. (2008) **Controle microbiano de pragas na América Latina: avanços e desafios.** Piracicaba: FEALQ 414 p.
- Ayala L. **Aproveitamento biotecnológico de batata refugos (*Solanum tuberosum*) para produção de conídios do fungo entomopatogênico *Beauveria bassiana* (Bals) vuill por fermentação no estado sólido.** Dissertação de mestrado 1996. Universidade Federal do Paraná.
- Faria MR, Magalhães BP. **O uso de fungos entomopatogênicos no Brasil.** Biotecnolog. Cienc. Desenvolv. 2001;22:18-21.
- Grajales LM. **Avaliação de um biorreator rotativo para fermentação em estado sólido.** Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos 2010. Universidade Estadual Paulista.
- Lacey LA, Frutos R, Kaya KH, Vail P. **Insects pathogens as Biological control agents: Do they have a future?** Biological Control. 2001;21:230-248.
- Limeira EH, Rafikow M. **Dinâmica de interação da praga da cana-deaçúcar com seu parasitóide *Trichogramma galloi*.** 9th Brazilian Conference on Dynamics Control and their Applications, 2010, p. 238-242, Serra Negra, Brasil.
- Leite LG, Filho AB, Almeida JEM, Alves SB. **Produção de fungos entomopatogênicos.** Ribeirão Preto: Livroceres. 2003. 92pp.
- Lonsane BK, Ghildyal NP, Budiartman S, Ramakrishna SV. **Engineering aspects of solid-state fermentation.** Enzyme Microb Technol. 1985;6:258-265.
- Oliveira MAP, Marques EJ, Wanderley-Teixeira V, Barros R. **Efeito de *Beauveria bassiana* (Bals.) Vuill. E *Metarhizium anisopliae* (Metsch.) Sorok. sobre características biológicas de *Diatraea saccharalis* F. (Lepidoptera: Crambidae).** Acta Sci Biol Sci. 2008;2:220-224.
- Penariol MC. **Requisitos nutricionais e produção massal de *Bipolaris euphorbiae*.** Dissertação em Microbiologia Agropecuária 2006. Universidade Estadual Paulista.
- Pereira MFA, Benedetti RAL, Almeida JEM. **Eficiência de *Metarhizium anisopliae* (Metsch) Sorokin no controle de *Deois flavopicta* (Stal.,1854), em pastagem de capim (*Brachiaria decumbens*).** Arq Inst Biol. 2008;4:465-469.

Pereira SR de Mello, Eira AF. **Metodologia para produção de *Metarhizium anisopliae* (metsch.) sorokin em cultivo submerso: esporulação da biomassa, efeito da concentração de açúcar e custo do inoculante.** Cienc Rural. 1999;3:389-394.

Rezende JM. **Influencia da qualidade de diferentes tipos de arroz e inibidores de proteinases no rendimento de conídios do fungo entomopatogênico *M. anisopliae* (Metsh) Sorokin Ascomicota.** Dissertação de Mestrado 2009. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo.

Rodríguez-Zuñiga UF, Farinas CS. **Produção de celulases por *Aspergillus niger* por fermentação em estado sólido.** Pesqui. Agropecu. Bras. 2011;8:912-918.

Santa HSD, Santa ORD, Brand D, Vandenberg LP de S, Soccol CR. **Spore production of *Beauveria bassiana* from agro-industrial residues.** Braz Arch Biol Technol. 2005;48:51-60.

Sauka DH, Benitende GB. ***Bacillus thuringiensis*: generalidades. Un acercamiento a su empleo en el biocontrol de insectos lepidópteros que son plagas agrícolas.** Rev. Argent. Microbiol. 2008;40:124-140.

Schamne PA. **Efeito de aditivos e fishfertilquitosana® em meios sólidos na produção de conídios de *Metarhizium anisopliae* (metsch.) sorokin e *Beauveria bassiana* (bals.) vuillemin.** Dissertação em Produção Vegetal 2010. Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Schapovaloff ME, Alves LFA, Urrutiac MI, Lastra CCL. **Ocurrencia natural de hongos entomopatogénos en suelos cultivados con yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) en Misiones, Argentina.** Rev Argent Microbiol. 2015;47:138-142.

Sene L, Alves LFA, Lobrigate MFP. **Produção de conídios de *Metarhizium anisopliae* em meio sólido à base de resíduos agroindustriais.** Arq Inst Biol. 2010;3:449-45.

DESENVOLVIMENTO DE UM COSMÉTICO A PARTIR DE RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

Ana Paula Olivo

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território
Foz do Iguaçu – Paraná

Kátya Regina de Freitas Zara

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território
Foz do Iguaçu – Paraná

Leonardo da Silva Arrieche

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território
Foz do Iguaçu – Paraná

RESUMO: Devido ao crescente aumento da população, a demanda por indústrias alimentícias vem aumentando constantemente. Por consequência dessa realidade, os resíduos gerados são uma grande preocupação para o meio ambiente. Um ramo com grande espaço no mercado é o processamento de carne de aves, que tem como resíduos as proteínas do plasma e a gordura de aves, que são foco deste trabalho. Estes resíduos serão aplicados na produção de sabonete em barra, por meio do planejamento experimental fatorial 2^3 , que tem como variáveis o soro, a gordura e o lauril, emulsificante da formulação. Por meio

das respostas, foi possível identificar que as variáveis são significativas nos atributos de limpeza, hidratação e formação de espuma, sendo que, a gordura foi significativa no aumento do diâmetro das bolhas e o soro na umidade do produto.

PALAVRAS-CHAVE: Sabonete, soro e gordura.

ABSTRACT: Owing to the growing population growth, the demand for food industries has been steadily increasing. As a consequence of this reality, the wastes generated are a big concern for the environment. One branch with large space in the market is the processing of poultry meat, which has as wastes the plasma proteins and fat of poultry, which are the focus of this work. These wastes will be applied in bar soap production, through the experimental design factorial 2^3 , which has as variables serum, fat and lauryl, emulsifier of the formulation. By means of the answers, it was possible to identify that the variables are significant in the attributes of cleaning, hydration and foam formation, being that, the fat was significant in increasing the diameter of the bubbles and the serum in the moisture of the product.

KEYWORDS: Soap, serum and fat.

1 | INTRODUÇÃO

Dados do IBGE (2015) estimam que cerca de 59,6% dos abatedouros de frango estão situados no Sul do Brasil, processamento que gera um número considerável de resíduos pouco explorados. Dentre esses resíduos encontram-se o plasma sanguíneo e a gordura, que possuem grande potencial, principalmente para funções tecnológicas presentes em cosméticos.

O crescente aumento da população, e por consequência da demanda por alimentos, fez com a geração de resíduos e escassez de recursos naturais se tornassem uma preocupação global, fazendo com que o aproveitamento de resíduos tivesse grande incentivo diante da questão ambiental (BATISTA, 2014).

O sangue de aves é um dos resíduos em quantidade do processamento de carne de aves. De acordo com Leoci (2014), 5 a 7% do peso corporal de um animal é sangue, sendo que 40% de seu volume é plasma de sangue líquido, capaz de alojar 18 a 19% de proteínas e 78 a 79% de umidade. É neste plasma que está contido a globulina, albumina, fibrinogênio, proteínas dissipadas, glicose, **íons** metálicos, hormônios, dióxido de carbono e as próprias células do sangue.

Atualmente, o sangue já é utilizado para diversos fins, sendo que vários estudos já foram realizados ao seu respeito, como na fabricação de sorvetes, estudado por Lopes et al. (2008), e na injeção de coxão duro bovino, estudado por Catanozi et al. (2010).

Dentre suas aplicações, pode-se destacar a indústria de cosméticos, já que essa necessita de matérias primas com alto teor de proteína, além de possuir uma gama de produtos, com diversas finalidades, e as proteínas do soro, em destaque, a albumina e globulina, são excelentes emulsificantes, o que chama a atenção desse mercado promissor (LEOCI, 2014).

Outro resíduo descartado do processo é a gordura da ave, que apesar de possuir alto valor nutricional e custo inferior a gordura vegetal, muitas vezes acaba sendo um agente poluidor de solos e rios. Em outros casos é utilizada para fabricação de ração para alimentação animal.

A gordura é composta por diferentes ácidos graxos, e sua qualidade varia conforme a origem do material, que pode estar presente em diversas partes do corpo. Sua classificação se dá pela composição de ácidos graxos e grau de saturação, podendo sofrer ação de fatores capazes de diminuir seu valor energético (BELLAVIER e ZANOTTO, 2004).

Além de proteínas, a gordura possui antioxidantes naturais, muito importantes devido ao fato de aumentarem a vida de prateleira dos produtos. Cabe ressaltar, que a mistura de triacilgliceróis, possui alto poder de hidratação, característica muito requisitada em cosméticos, tornando o resíduo um potencial para aplicações na área (FRANKEL, 1993).

O mercado consumidor de cosméticos está em constante crescimento, pois as

pessoas interessadas em melhorar a aparência física, aumenta significativamente. Segundo Ribeiro *et al.* (2015), os consumidores estão sendo cada vez mais atraídos por compostos naturais, tornando cada vez mais frequentes formulações com esses ingredientes.

Um dos produtos mais comum e antigo no ramo dos cosméticos é o sabonete em barra, que se tornou essencial na vida do ser humano, para manutenção da higiene pessoal. O sabonete provem do sabão, que conforme estudo de Barbosa e Silva (1995), é uma das mais antigas reações químicas, que foi descoberta de forma acidental pela fervura de gordura animal com cinza.

Tendo conhecimento do soro e da gordura de aves, e da importância da área de cosméticos, bem como do sabonete, o intuito da pesquisa é incorporar esses resíduos na formulação do sabonete em barra, afim de aumentar seu valor, fornecendo uma destinação adequada para os resíduos. Os atributos de qualidade como hidratação, limpeza e formação de espuma serão bem estudados, visando desenvolver em conjunto a indústria cosmética e agroindustrial.

2 | METODOLOGIA

Para elaboração do sabonete foi feito um estudo das funções tecnológicas de cada composto na formulação, e então definido seus níveis, que estão descritos na Tabela 1, sendo que o soro modelo utilizado foi feito com albumina, contida na clara de ovo, em uma proporção de 10% em massa.

Composto	Quantidade
Base glicerinada	100 g
Mel	9 mL
Óleo	0 – 3 mL
Gordura	0 - 3 mL
Argila Branca	3 g
Lauril	0 - 3 mL
Conservante (Vitaminas C)	0,5 g
Soro	0 - 10 mL
Essência	0,5 mL

Tabela 1 - Formulação para o sabonete hidratante em barra.

Fonte: a autora, 2018

Por meio da metodologia do planejamento experimental fatorial, que teve como respostas 2^3 , já que se trabalhou com dois níveis e três variáveis, utilizando quatro pontos centrais e axiais, foram selecionados os números de experimentos, que podem ser visualizados com seus respectivos valores codificados na Tabela 2.

Tendo como base o estudo de Teófilo e Ferreira (2006), a Equação 1 foi utilizada

para encontrar os valores reais de cada um dos valores codificados, expostos da Tabela 2.

$$x = \frac{z_i - z_m}{\frac{\Delta z}{2}} \quad (1)$$

Na Tabela 3, são encontradas as respostas dos valores codificados, convertidos em valores reais, para cada um dos níveis das dezoito amostras que foram produzidas.

Experimento	Gordura (ml)	Soro (ml)	Lauril (ml)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	1,682	0	0
14	-1,682	0	0
15	0	1,682	0
16	0	-1,682	0
17	0	0	1,682
18	0	0	-1,682

Tabela 2 - Valores codificados para os sabonetes.

Fonte: a autora, 2018.

Valor codificado	Valor real da gordura (mL)	Valor real do soro (mL)	Valor real do lauril (mL)
-1,682	0	0	0
-1	0,61	2,03	0,61
0	1,5	5	1,5
1	2,39	7,97	2,39
1,682	3	10	3

Tabela 3 - Formulação para o sabonete hidratante em barra.

Fonte: a autora, 2018

Já na avaliação das amostras realizadas, o estudo foi efetuado por meio das respostas de alguns testes, sendo eles, o teste de umidade, pH, índice de penetração,

tamanho de bolhas, exposição ao meio e volume da espuma.

O teste de umidade em base úmida foi realizado pelo aquecimento da amostra durante 2 horas a 105°C. Na Figura 1, pode-se observar algumas amostras antes e depois da sua exposição na estufa a temperatura requerida.



Figura 1 – (a) Amostras antes do teste de umidade (b) Amostras após o teste.

Fonte: a autora, 2018

Na análise de bolhas, utilizou-se o software Image j, a fim de se obter o diâmetro médio de Sauter, que consiste no inverso do somatório da distribuição de frequência vezes o diâmetro. Para efetuar a captação das imagens do teste e calibração do software, foi utilizado uma superfície iluminada e uma régua.

O volume de espuma foi medido em mL, após se colocar 1 grama de amostra em uma proveta com 50 mL de água destilada e realizar movimentos rotativos por 10 vezes. Na Figura 2, pode ser observada a execução dos procedimentos adotados.

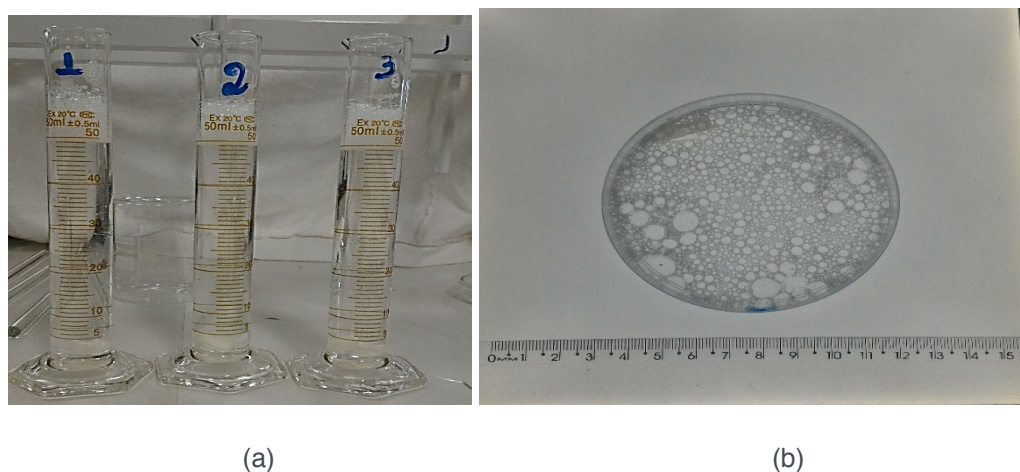
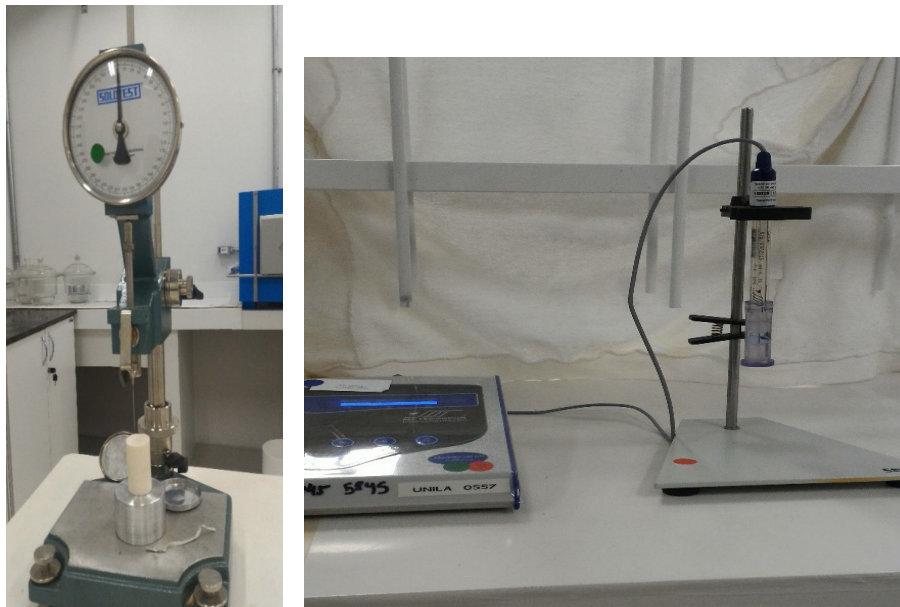


Figura 2 – (a) Volume de espuma (b) Análise de bolhas.

Fonte: a autora, 2018

Para a medição do pH e da rigidez do sabonete foram utilizados, respectivamente, o medidor de pH de bancada (TecnoPON) e penetrômetro (Solotest, ASTM D-5), que podem ser vistos na Figura 3.



(a)

(b)

Figura 3 – (a) Penetrômetro (b) pH de bancada.

Fonte: a autora, 2018

Além disso, foi feita a exposição ao meio, para observar o comportamento da amostra com o passar do tempo. Para fins de análise e a comparação dos resultados obtidos, uma amostra apenas com a base glicerizada e outra com um sabonete comercial também foram submetidas aos testes.

De forma sucinta, a metodologia pode ser entendida pelo fluxograma da Figura 4.

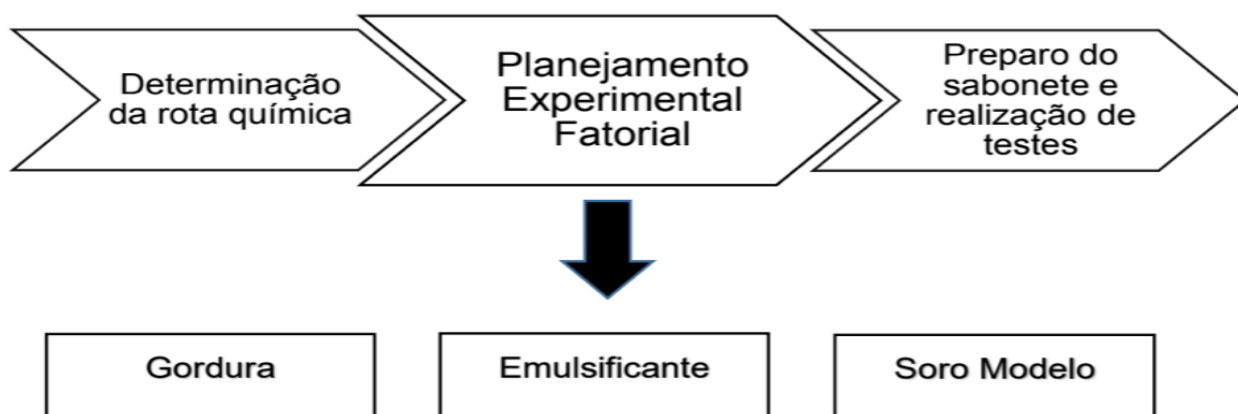


Figura 4 – Metodologia da pesquisa.

Fonte: a autora, 2018

3 | RESULTADOS

Os dados experimentais obtidos para a umidade e o diâmetro médio de Sauter das bolhas de espuma de cada amostra, foram analisados pela metodologia do

planejamento fatorial. Por meio desse método, as respostas foram avaliadas a um nível de significância de 5%.

Para o caso da umidade, o resultado mostra que a variável mais significativa foi a concentração do soro modelo, sendo que, quanto maior a quantidade de soro na amostra, maior o percentual de umidade (base úmida), como pode ser visto na Figura 4.

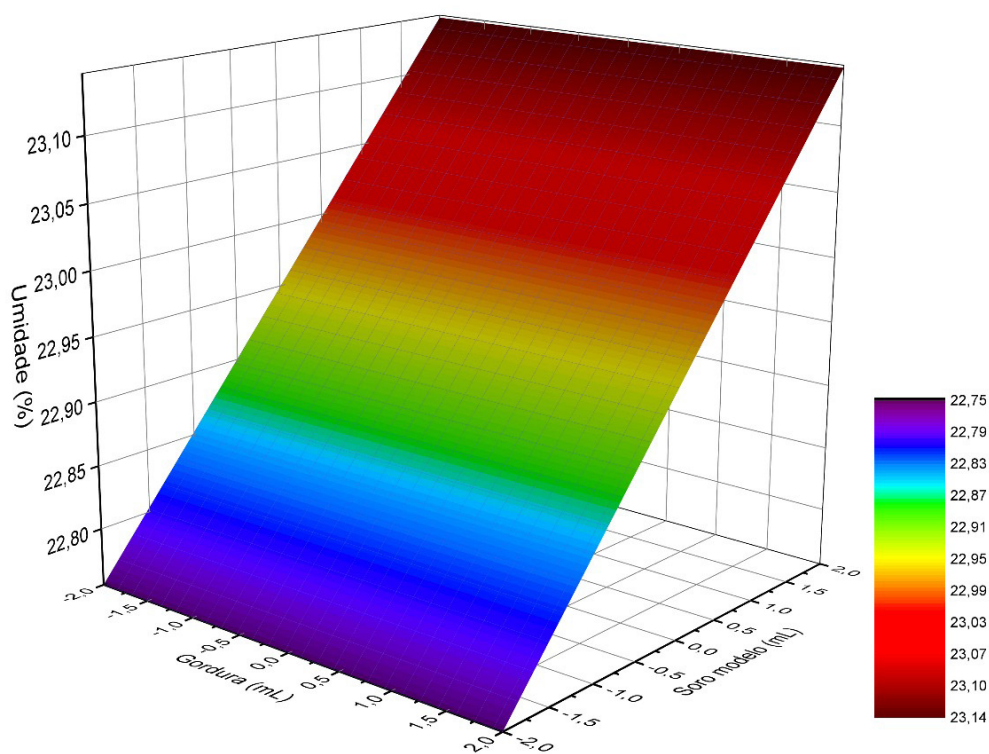


Figura 4 – Superfície de resposta para o teste de umidade.

Fonte: a autora, 2018

O nível da umidade, entre o maior e o menor valor da variável nas amostras foram de 24,5% e 22,68%. A resposta se deu no modelo linear, sendo que a equação do modelo para a superfície de resposta do planejamento fatorial foi, $z = 22,834 + 0,971x$, em que apenas a concentração do soro modelo foi significativa, com um máximo de 87,5% das variações explicáveis. É importante destacar que o sabonete comercial analisado possui uma umidade em torno de 6%, valor esse muito inferior ao das amostras, ou seja, o soro causa o aumento da umidade, de modo que a sua aplicação precisa ser mais bem estudada.

Na análise das bolhas de espuma, as imagens capturadas foram tratadas com o software ImageJ, afim de se obter o diâmetro médio de Sauter. Algumas das amostras podem ser visualizadas na Figura 5, em que se pode notar diferentes tamanhos de bolhas.

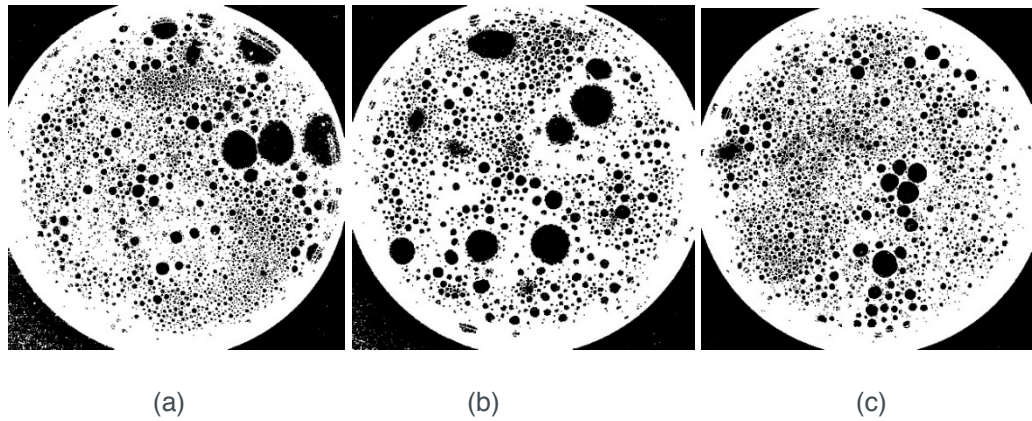


Figura 5 – (a) Amostra 3 (b) Amostra 9 (c) Amostra 18.

Fonte: a autora, 2018

Para o diâmetro médio de Sauter das bolhas da espuma, a variável significativa foi o volume de gordura, tanto o efeito principal quanto o quadrático, tendo como resposta a superfície exposta na Figura 6. O equacionamento dessa superfície se dá por, $z=0,081 - 0,015x + 0,025x^2$. O modelo foi capaz de explicar 99% das variações.

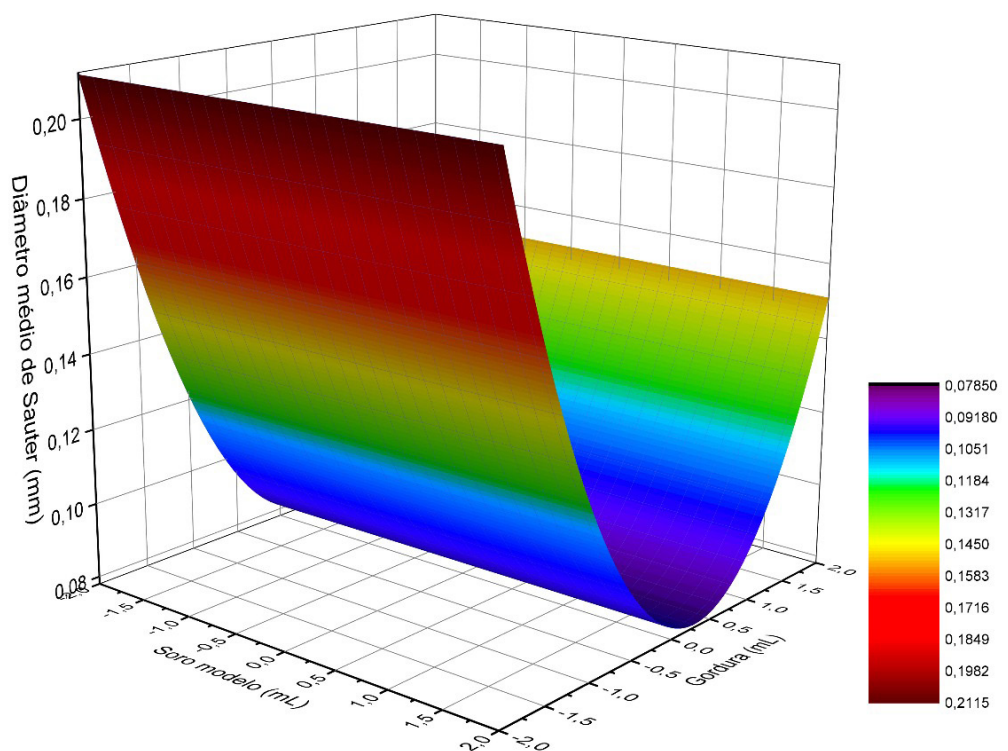


Figura 6 – Superfície de resposta para o diâmetro médio de Sauter.

Fonte: a autora, 2018

Por meio da superfície, é possível identificar que a gordura fez com que o diâmetro médio de Sauter das bolhas fosse menor que 0,09 mm, quando avaliado o extremo superior (3mL/100g) da variável gordura. Para o limite inferior de gordura (valor nulo) o diâmetro de Sauter apresenta valores maiores que 0,20 mm. Além disso, observou-se

um ponto mínimo para valores intermediários de gordura.

Tendo como base os testes do sabonete comercial e da base glicerizada, o pH pode ser analisado, já que, como o produto terá contato direto com a pele, deve estar encaixado nos níveis de pH que não agriam a pele do consumidor. O pH obtido tanto para a base como para o sabonete comercial foi de 10,2. Já as amostras elaboradas tiveram um pH de 10,2 ($\pm 1,2\%$).

Outra resposta de extrema importância é a capacidade do produto de fazer espuma, já que seu grau de aceitação no mercado demanda muito desse critério. Quando submetido ao teste da volume da espuma, as amostras que mais se destacaram foram com maior quantidade de gordura e lauril e com menor quantidade de soro, com uma média de 26mL ($\pm 24,9\%$). Tendo como base o sabonete comercial analisado, com uma resposta de 40mL ($\pm 9,0\%$) e a base glicerizada 29mL ($\pm 22,4\%$).

Sabe-se que o produto necessita ser resistente a vida em prateleira, e também quando aberto, por isso, rigidez é uma característica que deve ter relevância. Assim, as amostras que possuíam altos níveis das três variáveis em questão foram as que menos se apresentaram rígidas, principalmente no ponto máximo de soro, 10 mL, e no ponto máximo de lauril, 3 mL, apresentando respostas de 9,3mL ($\pm 11,7\%$) para o teste de penetração. O sabonete comercial e a base glicerizada forneceram valores de penetração de 4,9 mm ($\pm 2\%$) e 14,9 mm ($\pm 4\%$), respectivamente. Percebe-se que a formulação melhorou a rigidez em relação a base glicerizada.

Cabe ressaltar que as amostras foram expostas ao meio ambiente sem embalagem, com o propósito de verificar sua resistência e possíveis alterações no produto. No entanto, nenhuma apresentou mudanças perceptíveis como rachaduras ou até derretimento. Todas se mostraram intactas com o passar de duas semanas, resultado que pode ser visto na Figura 7.



Figura 7 – Amostras expostas ao meio por duas semanas.

Fonte: a autora, 2018

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio das respostas estudadas, o planejamento fatorial se mostrou adequado tanto para a umidade, quanto para o diâmetro médio de Sauter, sendo o primeiro no modelo linear e o segundo no modelo quadrático. A gordura se mostrou um resíduo que otimiza o sabonete, auxiliando na formação de bolhas maiores. Quando combinada com o lauril, aumenta o volume da espuma, por consequência, auxilia na remoção da sujeira, ação fundamental do sabonete.

Já a variável concentração de soro modelo, mostrou que é capaz de interferir no percentual de umidade e rigidez, aumentando significativamente a umidade com seu acréscimo, e reduzindo a rigidez, com relação ao sabonete comercial.

Diante dos resultados analisados na pesquisa, o método utilizado foi adequado. Os resíduos provenientes do abate de aves têm potencial de serem aplicados na formulação de sabonetes. Além de se destinar adequadamente a gordura e o plasma, pode-se obter lucros com esse tipo de aplicação, já que a área de cosméticos e produtos de higiene pessoal está em constante desenvolvimento. Em trabalhos futuros, se pretende otimizar essa formulação e incluir o soro previamente separado do sangue das aves.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, A.B.; SILVA, R.R. Xampus. **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 2, nov. 1995.

BATISTA, R.R. **Rotas de Aproveitamento Tecnológico de Resíduos Orgânicos Agrícolas**: Casca de Coco, Casca de Cacau e Casca de Café – Destinadas À Geração de Energia. 2014. Dissertação (Mestrado em Energia) - Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D.L.. **Parâmetros de Qualidade em Gorduras e Subprodutos Proteicos de Origem Animal**. São Paulo: 2004.

CATANOZI, M.P.L.M.; IOCCA, A.F.S.; LEMOS, A.L.S.C. Adição de plasma bovino em salmoura para injeção de coxão duro bovino e seus efeitos no pH e na carga microbiana de bifes cozidos, embalados a vácuo e mantidos sob refrigeração. **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.21, n.3, p443-452, jul-set.2010.

FRANKEL EN, In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in Food Science & Technology**, v.4, n.7, p.220-225, jul 1993.

IBGE. **Produção da Pecuária Municipal**. Rio de Janeiro: IBGE, 2015. Disponível em: < https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2015_v43_br.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2018.

LEOCI, R. **Animal by-products (ABPs): origins, uses, and European regulations**. Universitas Studiorum, Mantova, Italy, 2014.

LOPES, T.J.; CANZI, C.; MACHADO, M.I.R.; FARIA, G.U.; PINTO, L.A.A. **Utilização de plasma bovino na formulação de pó para sorvete**. Brazilian journal of food technology, Rio Grande: Rio Grande do Sul, v.11, n.3, p.175-181, jul-set.2008.

RIBEIRO, A.S.; ESTANQUEIRO, M.; OLIVEIRA, M.B.; SOUSA LOBO, J.M. **Main Benefits and**

Applicability of Plant Extracts in Skin Care Products. *Cosmetics* 2015, 2, 48-65.

TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um tutorial. ***Química nova***, v.29, n.2,p.338-350, maidezembro.2006.

INFLUÊNCIA DA GORDURA RESIDUAL DE UNIDADES INDUSTRIAIS DE AVES NA FABRICAÇÃO DE BASE PARA CREME HIDRATANTE

Jacqueline Hahn Bernardi

Universidade Federal da Integração Latino-Americana

Foz do Iguaçu - Paraná

Cristina Helena Bruno

Universidade Federal de São Carlos

São Carlos - São Paulo

Andreia Cristina Furtado

Universidade Federal da Integração Latino-Americana

Foz do Iguaçu - Paraná

Leonardo da Silva Arrieche

Universidade Federal da Integração Latino-Americana

Foz do Iguaçu - Paraná

RESUMO: Os resíduos provenientes das unidades industriais de aves são pouco explorados no Brasil. Em sua maioria são descartados para a planta de tratamento de efluentes ou são utilizados para fabricação de produtos com menor valor agregado, tais como ração animal. Nesse contexto, esse trabalho teve como objetivo a aplicação da gordura residual de unidades industriais de aves, no desenvolvimento de emulsões água em óleo (A/O) para uso cosmético. Para otimizar a formulação foi delineado um planejamento experimental fatorial, selecionando como variáveis resposta o pH, a distribuição do

diâmetro das gotículas e teste de estabilidade por centrifugação. Verificou-se que a gordura residual tem influência positiva na qualidade e estabilidade das emulsões, pois elevou o pH e diminuiu o diâmetro de gotícula.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduos; agroindústria; emulsões; cosméticos.

ABSTRACT: Waste from industrial broiler units is not as much as explored in Brazil. Most of it is discarded for effluent treatment or is used to manufacture products with lower added value, such as animal feed. Due to this situation, the research developed aims to apply the residual fat of industrial broiler units in formulation of water in oil emulsions. The development of emulsions was chosen in order to later apply these fat in body lotion. To optimize the formulation, a factorial experimental design was developed, choosing pH, droplet diameter distribution and centrifugation analysis as answers. It was verified that the residual fat has a positive influence on the quality and stability of the emulsions, as it raised the pH and decreased the droplet diameter.

KEYWORDS: Waste; agroindustry; emulsions; cosmetics.

1 | INTRODUÇÃO

No Brasil, tem-se abundância de resíduos de unidades industriais de aves, visto que, de acordo com dados do IBGE (2016), o país produz 5,86 bilhões de frangos por ano, dominando o mercado internacional como o maior exportador de aves. Tendo em vista esse mercado, existe grande potencial de aplicação dos resíduos descartados nas plantas industriais. Isso é desejável tanto no aspecto econômico quanto no ambiental.

Nesse contexto, a gordura residual e o soro separado do sangue das aves são resíduos que se destacam (TOLDRÁ et al, 2012). O soro é um emulsionante (SORAPUKDEE; NARUNATSOPANON, 2017), e a gordura possui antioxidantes naturais, que contribuem para a estabilidade de emulsões (FRANKEL, 1993). Além disso, a gordura, atualmente destinada à produção de biodiesel (KIRUBAKARAN; SELVAN, 2018), pode ser utilizada, associada ao soro, na formulação de produtos de maior valor agregado, tais como emulsões (WEI et al, 2017) que poderão ser aplicadas como matéria prima para produção de cosméticos, flavorizantes, fármacos, entre outros.

Neste trabalho foi escolhido como objeto o desenvolvimento de emulsões A/O, visando posterior aplicação em creme hidratante corporal. As emulsões são sistemas dispersos de dois líquidos imiscíveis e um emulsionante/surfactante, que atua como uma ponte entre os dois líquidos, formando um sistema uniforme (TADROS, 2016). As emulsões podem ser classificadas com base no emulsificante ou na estrutura do sistema, conforme mostrado na Tabela 1.

Natureza do emulsificante	Estrutura do Sistema
Moléculas e íons	Água em Óleo (A/O) ou Óleo em Água (O/A)
Surfactantes não iônicos	Nanoemulsões
Surfactantes iônicos	Microemulsões
Polímeros não iônicos	Macroemulsões
Poli-eletrólitos	Bicamada de gotículas
Mistura de polímeros e surfactantes	Dupla/múltipla emulsões
Fase cristalina líquida	Emulsão mista
Particulados sólidos	

Quadro 1 - Tipos de emulsões segundo o surfactante e a estrutura do sistema.

Fonte: TADROS, 2016.

Para cada aplicação, escolhe-se um tipo de emulsão e surfactante mais adequados, levando em consideração principalmente a estabilidade e aspectos econômicos. As emulsões do tipo A/O e O/A são as mais amplamente aplicadas devido ao seu baixo custo, entretanto sua estabilidade é apenas cinética e, devido a isso, podem ser facilmente decompostas por fatores como e fotoxidação (MINAMINO; KANDA, 2017).

Os principais fenômenos de decomposição de emulsões são a floculação

(formação de flocos de uma das fases), coalescência (quebra do filme líquido entre as gotículas formando gotículas de diâmetro maiores) e inversão de fases (TADROS, 2016).

Além disso, as emulsões para aplicação na pele de mamíferos devem ser de fácil absorção cutânea, e para tanto, recomenda-se a utilização de gorduras semelhantes às que o próprio organismo produz, sendo indicado gorduras de origem animal pela semelhança (TUR, 2010). Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi a utilização da gordura residual de aves na obtenção de emulsões A/O estáveis, bem como avaliar a influência da gordura residual de aves na estabilidade final das emulsões. Foram analisadas as funções tecnológicas de cada componente da formulação, por meio de um planejamento experimental. Buscou-se a otimização dessa formulação, para posterior aplicação do soro como emulsionante na fase aquosa.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para o preparo das emulsões foram Ácido Oleico (Labsynth®), gordura residual de aves, *Polioxietileno 20 monoestearato de sorbitano* (Tween 60®) e água deionizada. Nessa fase do trabalho, não foi incluído ainda o soro das aves, destinado a etapa posterior.

Os experimentos foram sistematizados pelo planejamento experimental fatorial, com 4 pontos centrais e axiais, baseado no trabalho de Teófilo e Ferreira (2006). As variáveis escolhidas foram: a proporção de massa de ácido oleico em relação à gordura residual (0 – 80%), quantidade em massa da fase oleosa (33 – 40%) e quantidade em massa de emulsificante (6 a 10 %), totalizando 18 experimentos, conforme a tabela 1.

Amostra	Ácido oleico na fase oleosa (%)	Fase Oleosa (%)	Emulsificante (%)	Água (%)
1	20,27	33	6	61
2	79,73	33	6	61
3	20,27	38	6	56
4	79,73	38	6	56
5	20,27	33	9	58
6	79,73	33	9	58
7	20,27	38	9	53
8	79,73	38	9	53
9	0	35,5	7,5	57
10	100	35,5	7,5	57
11	50	31,28	7,5	61,22
12	50	39,72	7,5	52,78
13	50	35,5	4,968	59,532
14	50	35,5	10,032	54,468
15	50	35,5	7,5	57
16	50	35,5	7,5	57
17	50	35,5	7,5	57

Tabela 1 - Planejamento experimental fatorial para otimização da formulação da emulsão.

As emulsões foram preparadas utilizando a técnica de inversão de fases, que consiste no aquecimento das fases aquosa e oleosa a 70°C e a adição da fase aquosa na fase oleosa, com agitação constante. No preparo, foi utilizada agitação manual, com o auxílio de um bastão de vidro. Foram preparadas 30g de emulsão.

Para a determinação do pH, foi utilizado o método proposto por Borghetti & Knorst (2006), utilizando uma solução 10% (m/v), obtida pela diluição de 2g da emulsão em 20 mL de água destilada. As soluções homogeneizadas foram submetidas à leitura em um medidor de pH (BeI® - modelo W3B), previamente calibrado com soluções de pH 7,0 e 4,0. Os resultados foram replicados.

A análise de centrifugação foi realizada conforme recomendação da ANVISA (BRASIL, 2004). Foi utilizada a centrífuga (Eduotec® - modelo EEQ-9004/B) onde as amostras foram submetidas a uma velocidade de 3000 rpm por 30 minutos e temperatura de 28 °C. A análise foi realizada 4 dias após a obtenção das formulações.

A determinação da distribuição de tamanho de gotícula foi feita utilizando microscópio ótico (Zeiss® - modelo Primo Star), com câmera acoplada (Zeiss® - modelo AxioCam ERc5s). A amostra foi dispersada em uma placa de vidro e coberta por uma lamínula, também de vidro. As imagens obtidas foram tratadas utilizando o software *ImageJ*®.

3 | RESULTADOS

Dentre as dezoito formulações preparadas, as seis com maiores teores de gordura residual não formaram emulsão. As demais emulsões obtidas foram submetidas às análises anteriormente descritas. O pH das emulsões foi aferido 30 dias após o preparo, pois durante esse período pode ocorrer a formação ácidos graxos livres. Os valores medidos apresentaram uma média de $(3,85 \pm 6,39 \%)$. A faixa de pH das amostras não é indicada para o uso na pele, pois causa desestruturação da queratina. Contudo, o pH é um parâmetro facilmente alterado, como observado nas amostras com maior adição da gordura residual, onde houve um aumento do pH.

Os ensaios de centrifugação, figura 1, mostraram que a estabilidade das emulsões foi baixa, havendo a necessidade de incorporar um tensoativo mais adequado, a fim de evitar a separação de fase. Entretanto, as amostras com maior quantidade de emulsificante evidenciaram menor separação, indicando que a quantidade utilizada nas demais formulações não foi suficiente. Acredita-se que para otimizar a estabilidade é necessária a utilização de outros emulsificantes, tais como o soro desidratado, que será o próximo estágio da pesquisa. Outra opção é o desenvolvimento de microemulsões, que são mais estáveis devido à presença de um co-tensoativo e um tensoativo.

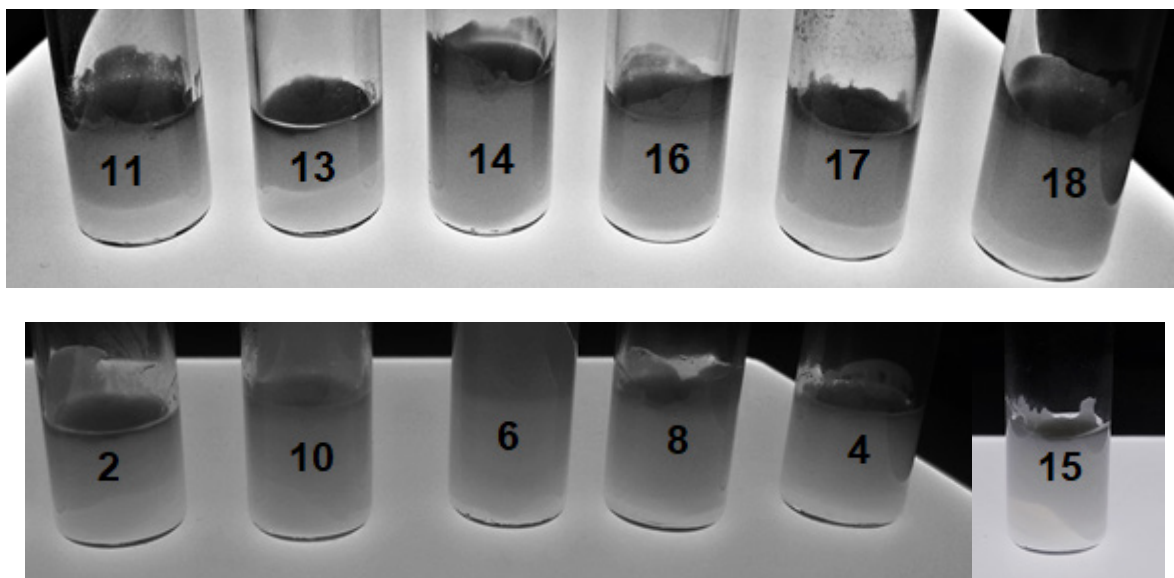
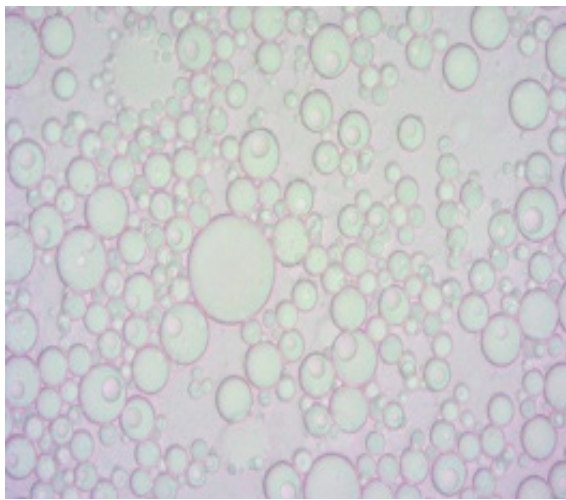


Figura 1 – Fotos das amostras após o teste de centrifugação.

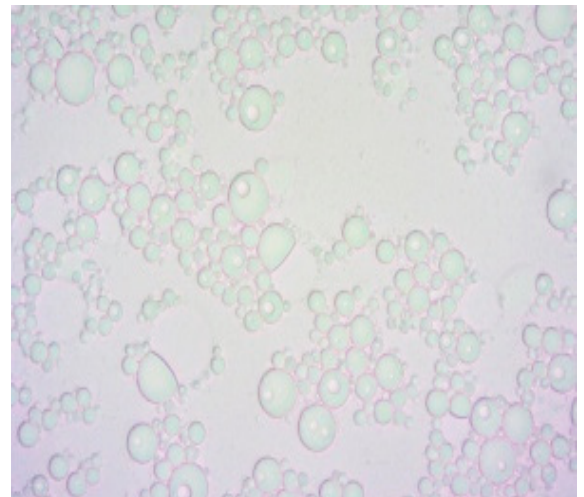
As amostras emulsionadas foram ajustadas ao modelo proposto por Rosin, Rammier e Bennet (RRB) para a determinação da distribuição de tamanho de gotícula. Para as amostras em que os ajustes foram bem-sucedidos estatisticamente ($R^2 > 0,98$), o diâmetro médio de Sauter foi calculado a partir da equação do modelo. Para as demais amostras em que não foi possível o ajuste, o diâmetro foi determinado pelo inverso do somatório da distribuição de frequência vezes o diâmetro. O valor médio dos diâmetros de Sauter das gotículas das amostras emulsionadas foram $2,15 \mu\text{m} \pm 53,52 \%$. Na equação tem-se um resultado típico de ajuste ao modelo RRB foi para a amostra com 50% de proporção de gordura residual,

$$X_i = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{D_i}{(1,70 \pm 0,01 \mu\text{m})}\right]^{(3,15 \pm 0,09)}\right\} \quad (1)$$

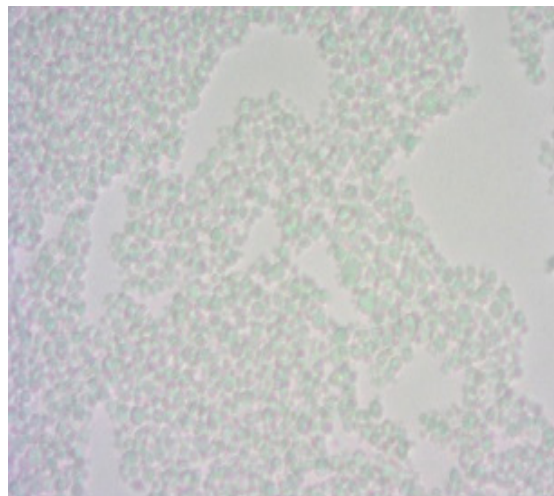
em que X_i é a frequência acumulada de diâmetros e D_i os diâmetros em micrômetros (variância explicada de 0,9854). Constatou-se que a adição de gordura residual contribuiu com a diminuição do diâmetro de gotícula, ainda mais significativamente que a quantidade de emulsificante. A Figura 2 mostra resultados típicos de imagens adquiridas no microscópio ótico, parametrizadas em percentual de gordura residual na fase oleosa, com aumento de 500x (em escala).



(a) 0 %



(b) 20 %



(c) 50 %

Figura 2 – Resultados típicos de imagens adquiridas no microscópio ótico, parametrizadas em percentual de gordura residual na fase oleosa, com aumento de 500x.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em análise às respostas estudadas, pode-se afirmar que a gordura residual das unidades industriais de aves contribui para a obtenção de características desejáveis das emulsões, aumentando o pH e diminuindo o diâmetro das gotículas, parâmetros que influenciam, de forma geral, na estabilidade das formulações.

Tendo em vista o aproveitamento do soro do sangue das aves de corte, sugere-se para trabalhos futuros a análise da influência do soro na estabilidade de emulsões.

REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. Editora Anvisa, 2005.

BORGHETTI, G. S.; KNORST, M. T.. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de loções

O/A contendo filtros solares. **Revista Brasileira de ciências farmacêuticas**, v. 42, n. 4, p. 531-537, 2006.

FRANKEL, E. N. In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids. **Trends in Food Science & Technology**, v. 4, n. 7, p. 220-225, 1993.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Indicadores IBGE: Estatística da Produção Pecuária. 2016.

KIRUBAKARAN, M.; SELVAN, V. A. M. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. **Renewable and Sustainable Energy reviews**, v. 82, p. 390-401, 2018.

MINAMINO, M.; KANDA, F. Global Cosmetic R&D Trends Unveiled From Past IFSCC Award-Winning Papers. In: **Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications**, 2017.

SORAPUKDEE, S.; NARUNATSOPANON, S. Comparative Study on Compositions and Functional Properties of Porcine, Chicken and Duck Blood. **Korean journal for food science of animal resources**, v. 37, n. 2, p. 228, 2017.

TADROS, T. F. **Emulsions: Formation, Stability, Industrial Applications**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016.

TEÓFILO R. F., FERREIRA M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v.29, p.338-350, 2006.

TOLDRÁ, F. et al. Innovations in value-addition of edible meat by-products. **Meat science**, v. 92, n. 3, p. 290-296, 2012.

TUR, Ethel. Skin physiology and gender. In: **Textbook of Cosmetic Dermatology**. CRC Press, 2010. p. 14-26.

WEI, C. et al. Functional properties of chicken fat-based shortenings: Effects of based oils and emulsifiers. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. sup3, p. S3277-S3288, 2017.

ANÁLISE DA COMPRESSÃO AXIAL E ABSORÇÃO DE ÁGUA EM CONCRETO PRODUZIDO COM CAROÇO RESIDUAL DE AZEITONA

Manoela Silva Lima Mariotini Carotta

Universidade de Vassouras
Vassouras – RJ

Alan Carlos de Almeida

Universidade de Vassouras
Vassouras – RJ

Ana Paula de Carvalho Faria

Universidade de Vassouras
Vassouras – RJ

Luiz Felipe Lima Panizzi

Universidade de Vassouras
Vassouras – RJ

Jonas dos Santos Pacheco

Universidade de Vassouras
Vassouras – RJ

Cristiane de Souza Siqueira Pereira

Universidade de Vassouras
Vassouras – RJ

RESUMO: Com a necessidade de reduzir o consumo dos recursos naturais, a demanda pela reutilização de novas matérias primas tem aumentado. Assim, se faz necessário a busca por novas tecnologias como é o caso do concreto feito com incorporação de caroço residual da azeitona. O objetivo do trabalho foi avaliar a incorporação do resíduo proveniente do processo de descaroçamento de azeitonas para a produção de concretos. Para a produção

dos corpos de prova, os materiais utilizados foram caracterizados e posteriormente os traços foram formulados substituindo a areia pelo resíduo em 15%. Os ensaios de compressão foram realizados, considerando o tempo de cura correspondente aos dias de amostragem: 7, 14, 21 e 28. Os resultados da resistência a compressão axial após 28 dias foram de $16,87 \pm 1,10$ MPa. O teste de absorção foi feito após 28 dias apresentou uma absorção de $6,60 \pm 1,17$ % de água.

PALAVRAS-CHAVE: Caroço de azeitona, azeitona, biomassa e concreto.

ABSTRACT: With the need to reduce consumption of natural resources, the demand for the reuse of new raw materials has increased. Thus, it is necessary to search for new technologies as is the case of concrete made with the incorporation of residual olive stone. The objective of this study was to evaluate the incorporation of the residues from ginning process to produce concretes. To produce the specimens, the materials used were characterized and subsequently the traces were formulated by replacing the sand with residue in 15%. The compression tests were performed considering the curing time corresponding to the days of sampling: 7, 14, 21 and 28. The results of axial compressive strength after 28 days were 16.87 ± 1.10 MPa. The absorption test

was performed after 28 days and presented an absorption of 6.60 ± 1.17 % of water.

KEYWORDS: Olive stone, olive, biomass and concrete.

1 | INTRODUÇÃO

As pesquisas na área da construção civil têm buscado alternativas para a utilização de novas matérias primas para o desenvolvimento de seus produtos. Tais produtos têm em sua composição recursos naturais, que são agregados miúdos (areia), agregados graúdos (brita), água, cimento e aditivos, havendo a necessidade de transformá-lo em algo mais sustentável. Dentre estas alternativas, cita-se a utilização de resíduos oriundos dos setores industriais.

As propriedades de alguns resíduos permitem a aplicação destes como novos materiais para a construção civil, em substituição parcial ou total da matéria prima, utilizada no material convencional, podendo ela ser a areia, o cimento ou até mesmo a brita, matérias primordiais para a construção civil (PEREIRA, 2002). Segundo Chimatti (2012), a quantidade de caroço gerado na produção de azeitona de mesa gira em torno de 123.500 Kg/mês, onde 40% dessa quantia são reaproveitadas, enquanto 60% são descartados sem nenhuma utilização. Esse resíduo é composto por células lignificadas que podem variar entre tamanhos grandes ou pequenos. Possuem em média 15% de umidade e potencial calorífico de 4500 Kcal/Kg (CHIMATTI, 2012).

O presente trabalho avalia a utilização do caroço residual de azeitona em substituição parcial da areia, que é uma das matérias prima mais utilizada na produção de concreto, além de avaliar o aumento da porcentagem de resíduo incorporado ao produto. Estudos preliminares foram desenvolvidos pelo mesmo grupo de pesquisa e publicados por Silva et al, 2018.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Para a produção do concreto foi utilizado o caroço residual cedido pela Indústria Antares Brasil, localizada na cidade de Três Rios/RJ. O resíduo e a areia foram peneirados de acordo com a NBR 7225/93. O ensaio granulométrico foi realizado para padronizar o resíduo e areia (denominada areia média) e que os mesmos apresentassem a mesma granulometria compreendida entre 2,00 mm e 1,18 mm.

O cimento utilizado foi o Cimento Portland de alto-forno (CP III-40 Rs) formado por 35% a 70% de escória (resíduo proveniente dos altos fornos de indústrias siderúrgicas), o que garante baixo calor de hidratação, maior impermeabilidade e durabilidade.

O tamanho da brita foi definido de acordo com a NBR 7225/93. Após ensaio granulométrico a brita utilizada apresentou tamanho (entre 19 mm e 9,5 mm) classificada como brita de número 1. Os traços para produção do concreto foram realizados utilizando as medidas em volume. Para o traço padrão (sem adição de resíduo) foi

utilizada a proporção de 2:1:1:0,5 para brita:areia:cimento:água, respectivamente. O traço produzido com a adição de 15% em substituição a areia, foi realizado na mesma proporção de 2:1:1:0,5 para brita:areia:cimento:água, respectivamente. A mistura destas matérias primas foi realizada em uma betoneira (capacidade de 120 L).

Realizou-se o ensaio de consistência do concreto através do teste de adensamento (Slump Test) de acordo com a norma NBR NM 67. Após o teste de adensamento, os corpos de prova com dimensões (20 cm x 10 cm) foram preenchidos considerando os parâmetros estabelecidos pela norma NBR 5738/15. Após o tempo mínimo de cura (7 dias), realizou-se o ensaio de compressão axial utilizando uma prensa hidráulica com capacidade de 80 MPa. O ensaio consiste em aplicar uma força axial até o seu ponto de ruptura, avaliando a tensão máxima suportada pelo corpo de prova (NBR 5739/07). Os ensaios foram realizados em triplicata e analisados com 14, 21 e 28 dias de amostragem.

Os corpos de prova também foram analisados com relação ao ensaio de absorção de água, que consiste em determinar a quantidade de água absorvida pelo concreto após 28 dias de cura. Os três corpos de prova foram secos em estufa (105 °C) por um período de 72 horas. Após resfriamento a temperatura ambiente, pesou-se os corpos de prova e em seguida os mesmos foram submersos em água corrente durante 72 horas à 23 °C. Após este período os corpos foram pesados e levados a compressão.

3 | RESULTADOS E DISCURSÕES

De acordo com o resultado obtido no ensaio de abatimento, o concreto está dentro do limite estabelecido por Ripper (1995), pois a diferença encontrada entre a altura da forma tronco-cônica e a massa de concreto foi desprezível. Assim, ao analisar a norma NBR NM 67, os resultados encontrados representam uma boa consistência.

No teste de compressão axial, a resistência é obtida através da relação entre a força aplicada e a área da seção transversal do corpo de prova. Nos períodos de cura de 7, 14, 21 e 28 dias, os corpos de prova sem adição de resíduo e os corpos de prova incorporados com 15% do resíduo, foram submetidos ao ensaio de compressão até seu rompimento axial, apresentando os valores descritos na Tabela 1.

Tempo de cura (dias)	Resistencia (MPa)
7	12,30 ± 0,7
14	15,17 ± 0,31
21	15,27 ± 1,85
28	16,87 ± 1,10

Tabela 1 – Resistência mecânica do concreto após ensaio de compressão

Fonte: CAROTTA (2018)

Após 28 dias de cura, verificou-se que os corpos de prova sem adição do resíduo atingiram uma resistência axial média de $12,2 \pm 1,95$ MPa (Silva, 2018). Já o concreto com adição de 15% do caroço de azeitona apresentou resistência de $16,87 \pm 1,10$ MPa. Esse valor foi comparado com os valores encontrados por Silva (2018), apresentando um acréscimo 2,87% em relação ao valor da carga suportada pelo concreto com 10% de resíduo.

O valor máximo atingido nesse ensaio foi de 16,87 MPa. Ele representa 48,20% do valor de cargas de veículos leves onde a resistência característica do concreto à compressão (f_{ck}) é de 35 MPa (NBR 9781/2013). Esse dado supera em 12,47% o valor aplicado a artefatos para intertravamento de passeio de pessoas. Assim, foi observado que adição de 15% desse resíduo é satisfatória quando comparado com os dados dos concretos com 0% e 10% de resíduo. Entretanto, de acordo com Lima (2012), os valores não atingiram a provável resistência de 40 MPa aos 28 dias para o traço utilizado. Então, constatou-se que os corpos de prova não apresentaram um resultado suficientemente bom em relação a essa questão.

Observou-se após 28 dias de cura que o concreto produzido apresentou $6,60 \pm 1,17\%$ de absorção de água. Foi feita uma comparação com a análise desenvolvida por Tenório (2007) que incorporou resíduo de demolição em concreto. Ele obteve uma absorção de 15,77%, logo a análise desenvolvida no concreto a partir do caroço da azeitona foi satisfatória, uma vez que houve uma menor absorção de água. Após imersão, este mesmo concreto foi submetido a um novo ensaio de compressão para avaliar se a absorção de água interfere na resistência do mesmo. Após compressão observou-se uma diminuição de 31,24% na resistência em comparação ao ensaio realizado aos 28 dias de cura. O concreto produzido após imersão apresentou odor não agradável. Entretanto, mesmo após o teste de absorção, o concreto ficou dentro dos parâmetros de f_{ck} para artefatos para intertravamento de passeio de pessoas.

4 | CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que a incorporação de 15% do resíduo em substituição a areia foi satisfatória. A proposta do reaproveitamento do resíduo da empresa além de minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte do resíduo minimiza também a quantidade de areia utilizada.

REFERÊNCIAS

Arezki, S.; Chelouah, N.; Tahakourt, A. **The effect of the addition of ground olive stones on the physical and mechanical properties of clay bricks**. *Materiales de Construcción*, v. 66, n. 322, p. 082, 2016.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 5735 – Cimento Portland de alto-forno**. Rio de Janeiro, RJ, 1991.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 5738 Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro, RJ, 2015.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 5739 Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, RJ, 2007.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 7225 Concreto – Materiais de pedra e agregados naturais**. Rio de Janeiro, RJ, 1993.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 9778 Argamassa e concreto endurecidos – Determinação de absorção de água por imersão – Índice de vazio e massa específica**. Rio de Janeiro, RJ, 1987.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 9781 Peças de concreto para pavimentação especificação e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro, RJ, 2013.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR NM 67 Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco cone**. Rio de Janeiro, RJ, 2007.

Chimatti, W. **Fabricação de subprodutos gerados a partir do resíduo do processo de descaroçamento e seleção de azeitonas brutas**. Trabalho de Conclusão do Curso de Química Industrial. Universidade Severino Sombra, Vassouras-RJ, 2012.

Lima, C. I. P. – **Tabelas para concreto e argamassas** – 2012 –http://irapuama.dominiotemporario.com/doc/TABELAS_CONCRETOS_E_ARGAMASSAS.pdf – Acesso em: 14/04/2018 às 22 horas.

Pereira, R. L., **Resíduos Sólidos Industriais: Uma Fonte Alternativa na Elaboração de materiais Cerâmicos de Baixa Densidade**, Dissertação de M.Sc., Joinville, SC, 2002

Ripper, E. **Manual prático de matérias de construção: recebimento, transporte interno, estocagem, manuseio e aplicação**. Pini, 1995.

Silva, J. A.; Carotta, M. S. L. M.; Batalha A.; Chimatti W. R.; Pereira C. S.S. – **“Avaliação da produção de concreto utilizando o resíduo do processamento industrial da azeitona”** – Congresso Luso-Brasileiro Materiais de Construção Sustentáveis, Coimbra/Portugal, 2018.

Tenório J. J. L. **Avaliação de propriedades do concreto produzido com agregados reciclados de resíduos de construção e demolição visando aplicações estruturais**. Trabalho de conclusão de pós-graduação. Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2007.

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO NA FIBRA DE COCO PARA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITO POLIMÉRICO

Wenderson Gomes dos Santos

Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Ciências Agrárias
Manaus – Amazonas
E-mail para contato: wenderson@ufam.edu.br

Gilmar Alves Borges

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais
Marabá – Pará

Lauro Henrique Hamoy Guerreiro

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

Dilson Nazareno Pereira Cardoso

Universidade Federal do Pará, Pós Graduação em Recursos Naturais da Amazônia
Belém – Pará

Douglas Alberto Rocha de Castro

Universidade Federal do Pará, Pós Graduação em Recursos Naturais da Amazônia
Belém – Pará

Emerson Cardoso Rodrigues

Universidade Federal do Pará, Pós Graduação em Recursos Naturais da Amazônia
Belém – Pará

RESUMO: O presente trabalho, teve como objetivo a otimização do processo de mercerização das fibras de coco para posterior aplicação em compostos poliméricos. As fibras

de coco foram extraídas de vegetação da cidade de Marabá (PA) e divididas em 2 porções. Uma deixada no seu estado in natura e a outra foi dividida e submetidas a tratamento químico com NaOH nas proporções de 0,5%, 1%, 5% e 10%. Logo após, as fibras foram cortadas manualmente nos comprimentos de 15 mm e merceiradas em condições ambientais. As fibras de coco foram submetidas à análise termogravimétrica e avaliação microestrutural, por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Pode-se inferir, neste estudo, que a melhor concentração para o tratamento químico das fibras de coco, foi a de 1%, pois proporcionou uma boa retirada dos compostos como ceras, lignina e hemicelulose sem permitir a degradação das fibras de celulose.

PALAVRAS-CHAVE: Materiais Compósitos. Fibras Vegetais. Propriedades.

ABSTRACT: The present work had the objective of optimizing the mercerization process of the coconut fibers for later application in polymer composites. The coconut fibers were extracted from vegetation of the city of Marabá (PA) and divided into 2 portions. One was left in its in natura state and the other was split and subjected to chemical treatment with NaOH in the proportions of 0.5%, 1%, 5% and 10%. Soon after, the fibers were cut manually at 15 mm lengths and marketed under ambient conditions.

The coconut fibers were submitted to thermogravimetric analysis and microstructural evaluation by scanning electron microscopy (SEM). It can be inferred in this study that the best concentration for the chemical treatment of coconut fibers was 1%, as it provided a good removal of the compounds such as waxes, lignin and hemicellulose without allowing degradation of the cellulose fibers.

KEYWORDS: Composite Materials. Plant Fibers. Properties

1 | INTRODUÇÃO

A composição química e a estrutura celular das fibras vegetais são bastante complexas. A fibra é constituída de várias fibras elementares ligadas fortemente entre si por um material de cementação constituído principalmente por lignina. Uma fibra natural elementar é essencialmente um compósito natural no qual microfibrilas rígidas de celulose são envolvidas em uma matriz de lignina e hemicelulose. A lignina atua como matriz, unindo as microfibrilas, enquanto a hemicelulose age como interface entre a lignina e as microfibrilas de celulose (RODRIGUES, 2013). Segundo Passos (2005), a composição química da fibra de coco é: 32-43% de celulose, 0,15-0,25% de hemicelulose e 40-45% de lignina. De forma sucinta, podem-se enumerar as principais vantagens das fibras vegetais, que são as seguintes: baixa massa específica; maciez e abrasividade reduzida; recicláveis, não tóxicas e biodegradáveis; baixo custo; estimulam zona rural e baixo consumo de energia na produção. Já entre as desvantagens e limitações pode-se citar: acentuada variabilidade nas propriedades mecânicas e baixa estabilidade dimensional; alta sensibilidade a efeitos ambientais, tais como variações de temperatura e umidade (LEVY, NETO, PARDINI, 2006).

Mercerização é denominada como sendo um tratamento químico a base de Hidróxido de Sódio (NaOH) para tratar fibras celulósicas, melhorando as características adesivas das superfícies das fibras devido a remoção de impurezas naturais e artificiais das superfícies. Portanto, a tensão superficial e conseqüentemente a molhabilidade das fibras mercerizadas se torna mais alta, melhorando também a ligação através de uma forma mecânica de entrelaçamento entre a matriz e a superfície rugosa das fibras (PAIVA, 1999).

2 | METODOLOGIA

As fibras longas foram retiradas de cocos da cidade de Marabá (PA), por meio de desfibramento manual e colocadas em estufa a 100°C por 1 h, para retirada de umidade.

2.1 Mercerização das Fibras de Coco

As fibras foram pesadas e separadas em quatro béqueres, juntamente com a solução de hidróxido de sódio (NaOH), nas concentrações de 0,5%, 1%, 5% e 10%. Logo

em seguida foram postas em agitação com o auxílio de um agitador eletromecânico por 1 hora. Terminado o tratamento alcalino, as fibras foram lavadas em água destilada até ser alcançado um pH próximo do neutro e logo após, postas em estufa a uma temperatura constante de 100°C por duas horas, a fim de remover a umidade. O procedimento utilizado para tratamento das fibras de coco em todas as concentrações foi o mesmo.

2.2 Análises das Fibras de Coco

As fibras de coco in natura e tratadas com hidróxido de sódio foram analisadas por análise termogravimétrica Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os ensaios termogravimétricos foram realizados em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 600°C, em um equipamento Shimadzu, modelo DTG – 60H acoplado a uma termobalança. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi realizada em um microscópio eletrônico, Modelo HITACHI TM 3000 acoplado a um EDX (Energy Dispersive X - ray) Modelo Swift ED3000.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise Térmica Gravimétrica

As análises termo-gravimétricas das fibras de coco in natura e tratadas com NaOH nas proporções de 0,5%, 1%, 5% e 10% estão representadas na figura 01.

Nesta análise foram observados que a fibra tratada com 0,5% de NaOH perdeu 74,46% até 500°C e 84,69% á 600°C. A fibra tratada com 1% de NaOH perdeu 74,90% de massa após o tratamento. Esta perda de massa está associada com a maior concentração de NaOH possibilitar maior solubilização dos componentes menos estáveis da fibra de coco (ceras, lignina e hemicelulose). Entretanto, nas amostras tratadas com 5% e 10 % de hidróxido de sódio obtivemos perdas de massas menores (59,20% e 65,09%, respectivamente) do que as tratadas com 0,5 e 1,0% de NaOH. Provavelmente esta redução se deve a degradação pelo ataque químico sofrido pelas fibras de celulose.

A degradação da Fibra de coco ocorre em três estágios, sendo que o primeiro, entre 45 a 100 °C refere-se à evaporação da água e extrativos das fibras, o segundo estágio, observado, ocorre entre 170 a 250°C, que está relacionado à despolimerização da hemicelulose e quebra das ligações glicólicas da celulose (ZIMMERMANN *et al*, 2014). O terceiro estágio, entre 250 a 350 °C está relacionado à decomposição da celulose e dos subprodutos formados no segundo estágio. Após o tratamento químico, partes desses componentes são extraídas da fibra, promovendo uma maior estabilidade térmica, verificada pelo aumento da temperatura de início (To) e final (Te) de degradação do estágio III na decomposição da Fibra de coco, resultado atribuído a maior concentração de celulose remanescente nas Fibras de coco tratadas. Entretanto

nas fibras tratadas a 5% e 10% observa-se que, a temperatura (T_0) e (T_e) diminui. Isso provavelmente ocorreu devido degradação da celulose.

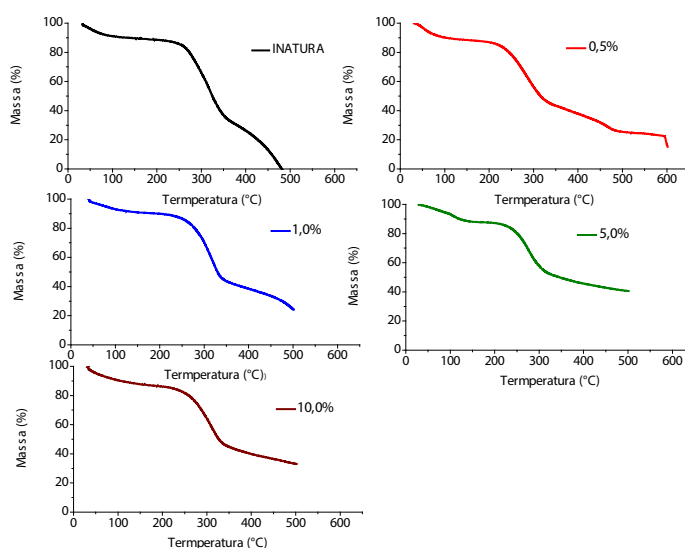


Figura 01 – Análise térmica das fibras de coco mercerizadas e in natura.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das fibras de coco antes e após o tratamento químico com solução de hidróxido de sódio é apresentada na figura 02.

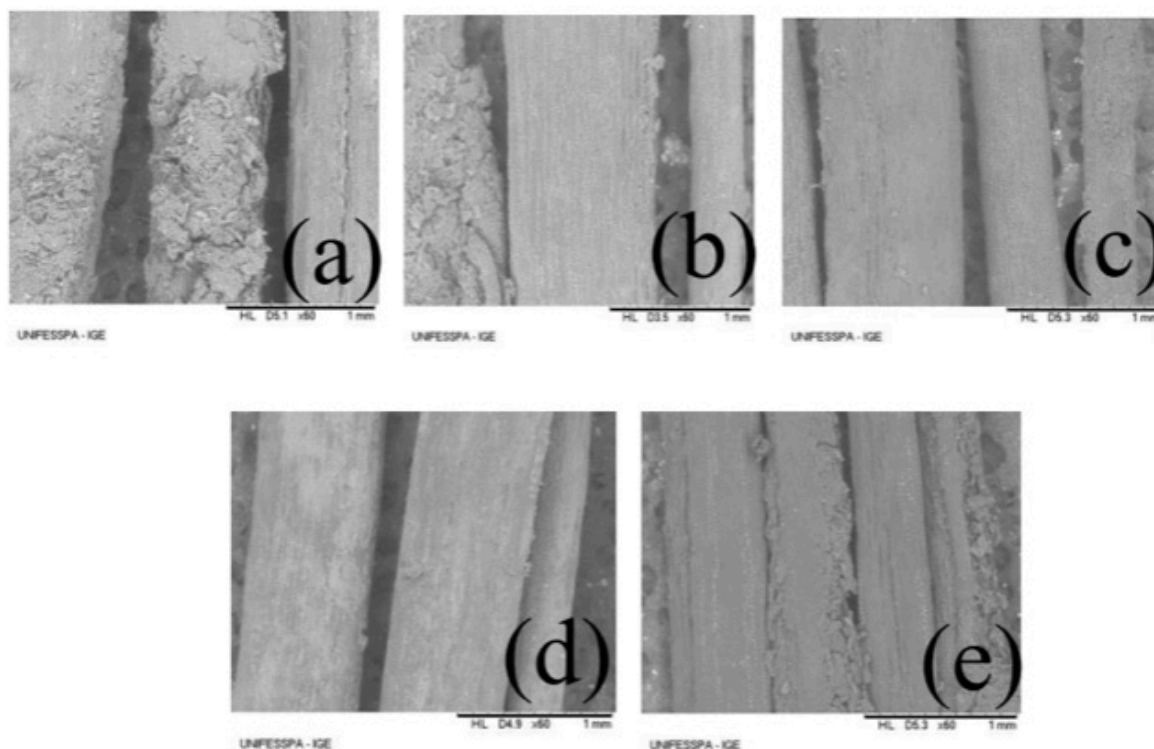


Figura 02 – Morfologia da fibra de coco, (a) in natura (b) 0,5% de NaOH (c) 1% de NaOH (d) 5% de NaOH (e) 10% de NaOH.

Nota-se na figura 02a, a presença de uma camada superficial envolvendo a fibra

de coco não tratada, provavelmente composta por ceras de baixo peso molecular. Estas ceras são compostas por diversos tipos de alcoóis e formam uma camada de proteção nas fibras que conferem um carácter oleofílico e hidrofóbico na superfície da fibra, o que dificulta a sua adesão ao polímero. Na figura 02b, observa-se que o tratamento com 0,5% de NaOH proporciona uma redução dessa camada superficial. Podemos verificar na figura 03c, que o tratamento químico das fibras de coco com 1% de NaOH apresentou uma melhor eficiência na retirada dessa camada superficial e também da lignina, sem degradar a celulose. Na figura 04d, podemos constatar que com o tratamento da fibra de coco de 5% de NaOH, ocorreu tanto a retirada da lignina como quanto a degradação da celulose. No tratamento com 10% de NaOH (figura 05e), ocorreu uma degradação acentuada das fibras de celulose.

4 | CONCLUSÃO

As fibras de coco foram modificadas por tratamento químico com hidróxido de sódio nas concentrações de 0,5%, 1%, 5% e 10%. Nestes tratamentos, foram observadas que, conforme o aumento das concentrações de NaOH, mais lignina, hemicelulose e ceras eram retiradas das fibras sem a degradação da celulose. Entretanto nas concentrações de 5% e 10% ocorreu a degradação da celulose.

Através das análises térmica gravimétrica e de microscopia eletrônica de varredura, pode-se inferir que a melhor concentração para o tratamento químico das fibras de coco, é de 1%, pois proporcionou uma boa retirada dos compostos como ceras, lignina e hemicelulose sem permitir a degradação das fibras de celulose.

REFERÊNCIAS

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

RODRIGUES, J. S. Pente De Macaco: **Uma alternativa para reforço em Compósitos Poliméricos antes e após mercerização**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Pará – Faculdade de Engenharia de Materiais. 2013.

PAIVA, J. M. F. **Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 9, n° 4, p. 170-176, 1999.

PASSOS, P. R. A. **Destinação sustentável de cascas de coco (Cocos nucifera) verde: obtenção de telhas e chapas de partículas**. 2005. 166 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

ZIMMERMANN, M. V. G. et al; **Influência do Tratamento Químico da Fibra de Bananeira em Compósitos de Poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem Agente de Expansão**. Polímeros. vol. 24, n. 1, p. 58-64, 2014.

INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS ORGANOSOLV E HIDROTÉRMICO APLICADOS AO BAGAÇO DE CANA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS COM PEAD

Bruno Chaboli Gambarato

Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA,
Programa de Mestrado em Materiais.

Volta Redonda – RJ

Tatiana Raposo de Paiva Cury

Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA,
Programa de Mestrado em Materiais.

Volta Redonda – RJ

Sérgio Teodoro de Oliveira

Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA,
Programa de Mestrado em Materiais.

Volta Redonda – RJ

RESUMO: No contexto dos compósitos poliméricos reforçados com biomassas vegetais, os tratamentos químicos aplicados ao reforço permitem uma maior interação entre a biomassa e a matriz polimérica, possibilitando melhores propriedades mecânicas. Neste trabalho, foram produzidos compósitos com polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com bagaço de cana modificado via tratamento organosolv e tratamento hidrotérmico. Os compósitos foram processados contendo 10% de biomassa e injetados a 300°C. Foi possível verificar que o tratamento organosolv promove a hidrólise parcial das frações de hemiceluloses e lignina do material, enquanto o tratamento hidrotérmico é capaz de hidrolisar principalmente a fração hemicelulósica. Os compósitos contendo

bagaço tratado apresentaram propriedades mecânicas superiores ao material puro, obtendo aumentos de até 21% no módulo de Young e de até 60% no módulo de flexão.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos poliméricos; Bagaço de cana; Pré-tratamentos; PEAD; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT: Polymeric composites reinforced with vegetable biomass usually require chemical pretreatments applied to the reinforcement that enable a greater interaction between biomass and polymer, allowing a better mechanical properties. In this study, high density polyethylene (HDPE) composites reinforced with modified sugarcane bagasse were produced using organosolv pretreatment and hydrothermal pretreatment. The composites were processed containing 10% of biomass and injected at 300 °C. Results showed that organosolv treatment promotes partial hydrolysis of the fractions of hemicelluloses and lignin, while hydrothermal treatment is able to hydrolyze mainly the hemicelulosic fraction. Composites containing treated bagasse presented superior mechanical properties to the pure material, obtaining increases of up to 21% in the Young's modulus and up to 60% in the flexural modulus.

KEYWORDS: Polymeric composites; Sugarcane bagasse; Pretreatment; HDPE; Mechanical properties.

1 | INTRODUÇÃO

Os compósitos poliméricos reforçados com biomassas vegetais oferecem à indústria a oportunidade de produzir um material com menor teor de derivados de petróleo, agregar valor a um resíduo da agroindústria e diminuir a geração de resíduos sólidos. Além disso, tais materiais, em geral, apresentam propriedades mecânicas superiores aos polímeros puros (HUNG et al, 2017). O Brasil produz mais de 600 milhões de toneladas de cana de açúcar por ano e o processamento dessa planta gera cerca de 85 milhões de toneladas (base seca) de bagaço. Tal material é utilizado nas caldeiras para geração de energia e seu excedente pode, após passar por tratamentos físicos e químicos, ser aplicado na produção de etanol de segunda geração e como reforço em compósitos poliméricos (SATAPATHY; KOTHAPALLI, 2018).

Os tratamentos aplicados ao bagaço visam promover mudanças na ultraestrutura do material, de modo a liberar as fibras de celulose e aumentar a acessibilidade dos agentes de hidrólise aos componentes estruturais da biomassa. Os tratamentos realizados com solventes orgânicos (etanol, ácido acético, glicerol), denominados Organosolv, promovem a solvólise da lignina. No tratamento hidrotérmico, realizado em água sob temperaturas entre 100 e 200 °C, ocorre a hidrólise da fração hemicelulósica catalisada pelos radicais acetil produzidos nessas condições a partir dos grupos presentes na matriz lignocelulósica (ZHENG et al, 2017).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi o de avaliar o efeito dos tratamentos organosolv e hidrotérmico aplicados ao bagaço de cana nas propriedades mecânicas de compósitos com polietileno de alta densidade (PEAD).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O bagaço de cana foi gentilmente cedido pelo produtor da cidade de Canas – SP. O material foi recebido, triturado (50 mesh), extraído em Soxhlet (Etanol 95%, 8h sob refluxo) e seco em estufa a 100 °C. O PEAD utilizado neste trabalho foi o HC7260-LS, fabricado pela Braskem.

2.1 Tratamentos

O tratamento organosolv ocorreu em balão reacional de 1 L contendo 50 g de bagaço seco, imersos em 500 mL de solução 80 % v/v de etanol, contendo 0,5% m/v de HCl. A reação se processou a 80 °C sob refluxo durante 1h. Após esse tempo, a biomassa foi lavada com água destilada e seca em estufa a 100 °C. O tratamento hidrotérmico ocorreu em erlenmeyers contendo 10 g de bagaço seco livre de extrativos e 100 mL de água destilada, sob temperatura de 121 °C, em autoclave, por 45 min. Após o resfriamento, o material foi filtrado e seco em estufa a 100 °C.

2.2 Formulação dos Compósitos

Os compósitos foram produzidos por meio de sucessivas misturas em homogeneizador termocinético MH Equipamentos (MH-50H). Foram produzidas formulações com 90 % m/m de polímero puro (PEAD) e 10 % de bagaço *in natura* (CP10 BAG), bagaço submetido a tratamento organosolv (CP10 ORG) ou 10% de bagaço submetido a tratamento hidrotérmico (CP10 HID). Posteriormente, foram injetados corpos de prova para os ensaios de tração (ASTM D638-03) e flexão (ASTM D790-03) em uma injetora RAY RAM - modelo TSMP a 300°C. Para efeito comparativo, também foram injetados corpos de prova do PEAD puro.

2.3 Caracterizações

Os teores de celulose, hemiceluloses, lignina e cinzas foram determinados com base na metodologia validada por Gouveia et al (2009). As amostras de bagaço *in natura* e tratados foram submetidas à hidrólise ácida com H_2SO_4 72 % m/m e o hidrolisado foi analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (Waters 2695, coluna AMINEX HPX-87P), Espectrofotometria (Perkin Elmer L1050 UV-VIS) e Gravimetria para quantificação das frações lignocelulósicas. O teor de cinzas foi determinado por meio da pesagem do material resultante da calcinação do bagaço em forno mufla a 800 °C, por 2 h.

As amostras de bagaço *in natura* e após os tratamentos foram submetidas à Difractometria de Raios X em um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6100, com fonte de radiação $CuK\alpha$, e voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 ($2\theta/5s$) para valores de 2θ entre 10 e 40°. O grau de cristalinidade (χ_c) foi calculado conforme metodologia desenvolvida por SEGALL (1959), que relaciona os picos referentes às fases amorfa ($2\theta = 16^\circ$) e cristalina ($2\theta = 22^\circ$) do material.

Os ensaios mecânicos ocorreram em uma Máquina Universal EMIC DL-10000. Os ensaios de tração se processaram com base na norma ASTM D638/03, com célula de carga de 5 kN, em temperatura ambiente sob uma velocidade de 5 mm.min⁻¹. Os ensaios de flexão foram realizados com base na norma ASTM D790/03, com célula de carga de 100 kN, distância entre apoios de 80 mm, em temperatura ambiente sob velocidade de 5 mm.min⁻¹.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de celulose, hemiceluloses, lignina e cinzas das amostras de bagaço *in natura* e tratados são apresentados na Tabela 1. Verifica-se que o tratamento organosolv promove a hidrólise e a solubilização das frações de hemiceluloses e lignina. Neste processo, a deslignificação ocorre por solvólise e hidrólise catalisada por ácido. No caso do tratamento hidrotérmico, ocorre uma maior remoção da fração

de hemiceluloses. Tal comportamento é esperado, uma vez que, nas condições em que o tratamento foi realizado, pode ocorrer auto-hidrólise, além de hidrólise ácida catalisada pela liberação de grupos acetil.

Amostra	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Total (%)
Bagaço <i>in natura</i>	47,5 ± 0,5	22,4 ± 0,3	28,3 ± 0,4	1,5 ± 0,4	99,7 ± 1,6
Bag. Organosolv	60,6 ± 1,2	19,2 ± 0,4	18,1 ± 0,3	1,7 ± 0,5	99,6 ± 2,4
Bag. Hidrotérmico	55,7 ± 1,4	10,7 ± 0,2	32,0 ± 0,9	1,0 ± 0,4	99,4 ± 2,9

Tabela 1 – Composição química do bagaço *in natura* e após os tratamentos

A Figura 1a exibe os difratogramas de Raios X e o grau de cristalinidade calculado para cada uma das amostras.

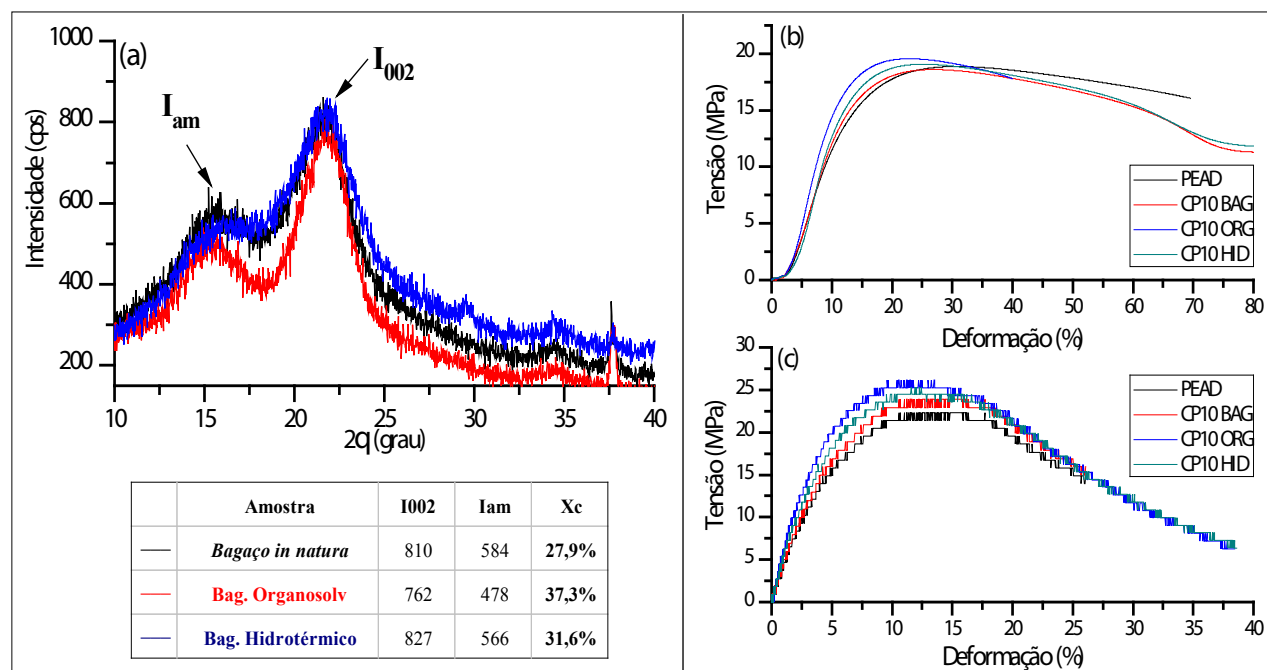


Figura 1 – Difratogramas de Raios X dos bagaços *in natura* e tratados (a); Curvas de tensão-deformação dos compósitos em tração (b) e flexão (c).

É possível perceber que as amostras de bagaço submetidas aos tratamentos apresentam um maior teor de cristalinidade (χ_c). Tal fato corrobora a remoção dos componentes amorfos (hemiceluloses e lignina) da matriz lignocelulósica. Dessa forma, a polpa resultante dos tratamentos apresenta-se mais fibrosa e cristalina. A cristalinidade dos materiais lignocelulósicos provém, principalmente, das longas cadeias celulósicas, que, por meio de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares foram fibras de elevada resistência química e mecânica.

Nas figuras 1b e 1c são exibidas as curvas de tensão-deformação em tração e

flexão, respectivamente. Verifica-se que, em tração, a adição de bagaço promove um aumento na rigidez do material, que é expresso na figura por meio de um aumento na inclinação da curva na região de deformação elástica. A curva de flexão mostra que a adição de bagaço promove um aumento na rigidez e na tensão máxima.

Quanto à influência dos tratamentos nas propriedades mecânicas, mostradas na Tabela 2, o PEAD puro apresentou um valor médio de Módulo de Young de 177,3 MPa, enquanto que, no compósito com bagaço *in natura*, ocorreu um aumento de cerca de 2% na propriedade. Quanto aos compósitos com bagaço tratado, as amostras CP10 ORG e CP10 HID apresentaram, respectivamente, um módulo de Young 21 % e 12,6 % maior que a amostra de polímero puro.

Amostra	Tração			Flexão	
	Mód. de Young (MPa)	Tensão Máx. (MPa)	Deformação na Tensão Máx (%)	Mód. de Flexão (MPa)	Tensão Máx. (MPa)
PEAD	177,3 ± 6,5	18,8 ± 0,2	30,0 ± 1,9	652,4 ± 7,0	22,3 ± 1,7
CP 10 BAG	180,8 ± 5,7	19,0 ± 0,3	26,7 ± 1,6	833,1 ± 6,3	23,9 ± 0,8
CP 10 ORG	214,5 ± 7,3	19,9 ± 0,6	23,0 ± 2,1	1044,0 ± 10,5	26,3 ± 1,4
CP 10 HID	199,7 ± 8,9	19,3 ± 0,4	26,3 ± 1,3	951,6 ± 8,9	25,7 ± 1,3

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos compósitos

Nas propriedades em flexão, o mesmo comportamento é verificado. O material com bagaço tratado apresenta-se mais rígido e mais resistente. O aumento nos módulos de tração e flexão apresentado pelos compósitos com bagaço tratado se deve, principalmente, à hidrólise das frações amorfas ocorrida nos tratamentos. Tal modificação parece promover uma melhor interação entre a matriz hidrofóbica do polímero e as fibras hidrofílicas de celulose. As regiões amorfas da matriz lignocelulósica, após o tratamento, são preenchidas com polímero. Além disso, pequenas quantidades de lignina contribuem para compatibilizar as fases, como mostrado no trabalho de MILÉO et al (2016), o que explica o melhor resultado apresentado pelo compósito CP 10 ORG.

4 | CONCLUSÕES

O tratamento organosolv promoveu uma remoção parcial das hemiceluloses e da lignina, enquanto o tratamento hidrotérmico apresentou uma maior remoção na fração hemicelulósica. Por ser mais cristalino, o bagaço tratado apresentou uma melhor interação fibra-matriz, obtendo propriedades mecânicas mais elevadas que o polímero puro. Dessa forma, neste trabalho foram obtidos compósitos com menores teores de

derivados do petróleo e com propriedades mecânicas superiores.

REFERÊNCIAS

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1500-1503, 2009.

HUNG, K.C.; YEH, H.; YANG, T.C. et al. Characterization of wood-plastic composites made with different lignocellulosic materials that vary in their morphology, chemical composition and thermal stability. *Polymers*, v.9 (726), 2017.

MILÉO, P.C.; OLIVEIRA, M.F.; LUZ, S.M.; ROCHA, G.J.M.; GONÇALVES, A.R. Thermal and chemical characterization of sugarcane bagasse cellulose/lignin-reinforced composites. *Polymer Bulletin (Berlin. Print)*, v.73(11), 1-12, 2016.

SATAPATHY, S.; KOTHAPALLI, R.V.S. Mechanical, Dynamic and Thermal Properties of Banana Fiber/ Recycled HDPE biocomposites. *J Polym Environ* (26), 200-213, 2018

SEGAL, L. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29, p. 786-794, 1959

ZHENG, Y.; SHI, J.; TU, M.; CHENG, Y.S. Principles and development of lignocellulosic biomass pretreatment for biofuels. *Advances in Bioenergy*, v.2, p.1-68, 2017.

PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO REFORÇADOS COM BAGAÇO DE CANA

Bruno Chaboli Gambarato

Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA,
Programa de Mestrado em Materiais.

Volta Redonda – RJ

Gilson Carlos Rodrigues Paulino

Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA,
Programa de Mestrado em Materiais.

Volta Redonda – RJ

Amanda Santos Leopoldino

Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA,
Departamento de Engenharia Ambiental.

Volta Redonda – RJ

Lucas Bruno de Paiva

Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA,
Departamento de Engenharia Ambiental.

Volta Redonda – RJ

RESUMO: O desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com biomassas vegetais promove uma diminuição no uso de derivados de petróleo pela indústria de materiais. Neste trabalho, foram desenvolvidos compósitos poliméricos de polipropileno (PP) reciclado reforçados com bagaço de cana e suas propriedades mecânicas e térmicas foram avaliadas. O PP foi obtido por coleta doméstica e homogeneizado para a obtenção de formulações de compósitos com 5, 10 e 15% de bagaço de cana triturado e seco. Os resultados mostraram que a adição de 15% de bagaço

promove um aumento de 35 % nos módulos de Young e flexão, além de um aumento de 17% no limite de resistência à flexão. A adição de bagaço não alterou significativamente o ponto de fusão do material e ainda contribuiu para a formação de cristais mais homogêneos.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos poliméricos; Bagaço de cana; Polipropileno; Propriedades mecânicas; Análise térmica.

ABSTRACT: The development of polymeric composites reinforced with vegetable biomass promotes a decrease in the use of petroleum derivatives by the materials industry. In this study, polymeric composites of recycled polypropylene (PP) reinforced with sugarcane bagasse were developed and their mechanical and thermal properties were evaluated. PP was obtained from household items and homogenized to obtain formulations with 5, 10 and 15% of ground and dried sugarcane bagasse. Results showed that the addition of 15% of bagasse promoted a 35% increase in Young's and flexure modulus and a 17% increase in flexural strength. The addition of bagasse did not significantly alter the melting point of the material and also contributed to the formation of more homogeneous crystals.

KEYWORDS: Polymeric composites; Sugarcane bagasse; Polypropylene; Mechanical properties; Thermal analysis.

1 | INTRODUÇÃO

Estima-se que, de 1950 a 2015, foram produzidos no mundo 8,3 bilhões de toneladas de plástico. Este material, versátil em suas aplicações e de fácil processamento é, em sua maioria, obtido por meio de derivados do petróleo e apresentam em sua composição um elevado teor de carbono. Desse montante, apenas 9% foi reciclado, cerca de 12% foi incinerado e uma fração de 79% foi acumulada em aterros sanitários e, onde pode permanecer por centenas de anos até a sua decomposição (GEYER et al, 2017).

Dentro deste contexto, uma alternativa viável à indústria de materiais é a reciclagem dos polímeros termoplásticos, que podem ser reprocessados sem perdas efetivas de propriedades mecânicas e químicas. Além disso, os plásticos podem ser processados juntamente com biomassas vegetais e resíduos agroindustriais para o desenvolvimento de compósitos. Dessa forma, é possível obter um material com menor teor de derivados do petróleo, além de alcançar propriedades mecânicas superiores às do plástico (KASEEM et al, 2015).

O bagaço de cana é um importante subproduto da indústria sucroalcooleira e o processamento da cana na safra 2016/2017 gerou mais de 90 milhões de toneladas desse resíduo (UNICADATA, 2018). Assim, neste trabalho, foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas de diferentes formulações de compósitos poliméricos de polipropileno (PP) reciclado reforçados com bagaço de cana.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processamento do PP

O PP obtido por coleta doméstica foi recebido, triturado em moinho de facas e misturado em homogeneizador termocinético MH Equipamentos (MH-50H) em sucessivas bateladas de 1 min. O processo foi repetido até que o material se apresentasse com coloração homogênea.

2.2 Bagaço de cana

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho foi obtido diretamente com o produtor na cidade de Canas – SP. O bagaço foi recebido, desmedulado e lavado com água até total remoção dos açúcares da cana. Procedeu-se, então, a secagem do material em estufa sob temperatura em torno de 100°C. Posteriormente, o material foi moído e armazenado

2.3 Formulação dos Compósitos

Os compósitos foram produzidos em homogeneizador termocinético MH Equipamentos (MH-50H). Foram definidas formulações com o PP reciclado contendo,

em massa, 5% (PP5B), 10 % (PP10B) e 15% (PP15B) em massa de bagaço de cana livre de extrativos (extração em Soxhlet com Etanol 95% por 8h), triturado a 50 mesh e seco em estufa a 100°C. Posteriormente, foram injetados corpos de prova para os ensaios de tração (ASTM D638-03) e flexão (ASTM D790-03) em uma injetora RAY RAM - modelo TSMP a 300°C. Para efeito comparativo, também foram injetados corpos de prova do PP reciclado (PP-REC).

2.4 Caracterizações

Os ensaios mecânicos ocorreram em uma Máquina Universal EMIC DL-10000. Os ensaios de tração se processaram com base na norma ASTM D638/08, com célula de carga de 5 kN, em temperatura ambiente sob uma velocidade de 5 mm.min⁻¹. Os ensaios de flexão foram realizados com base na norma ASTM D790/10, com célula de carga de 100 kN, distância entre apoios de 80 mm, em temperatura ambiente sob velocidade de 5 mm.min⁻¹.

O polipropileno reciclado e os compósitos foram submetidos à Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), num Analisador Térmico Simultâneo STA-6000 da Perkin Elmer, com fluxo de N₂ de 20 mL.min⁻¹, utilizando cerca de 15mg de amostra. As amostras foram submetidas a análise, utilizando uma taxa de aquecimento constante de 10 °C.min⁻¹ nas temperaturas de 30 a 250°C. A partir dessa análise, foram determinadas as temperaturas de fusão de cada amostra e o seu respectivo grau de cristalinidade.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são apresentados os valores das propriedades mecânicas em tração (a e b) e em flexão (c e d), acompanhados das retas de regressão linear ajustadas para cada propriedade em função do teor de bagaço na formulação. Em tração, verifica-se que o PP reciclado apresenta Módulo de Young de 296 ± 18 MPa, enquanto que o compósito com 15% de bagaço (PP15B) atingiu o valor de 399 ± 9 MPa para esta propriedade. Este aumento na rigidez do material promovido pela adição de bagaço é acompanhado de uma redução na deformação na tensão máxima, mostrada na figura 1b, comportamento comum a compósitos poliméricos (KASEEM et al, 2015). A limite de resistência à tração não sofreu variação significativa e se apresentou com o valor médio de 19,2 ± 0,5 MPa.

Em flexão, como mostram as figuras 1c e 1d, a adição de bagaço à formulação promove um aumento no módulo de elasticidade de 702 ± 16 MPa (PP-REC) para 951 ± 28 MPa (PP15B) e na tensão máxima suportada pelo material em flexão de 22,3 ± 0,6 MPa (PP-REC) para 26,2 ± 1,1 MPa (PP15B).

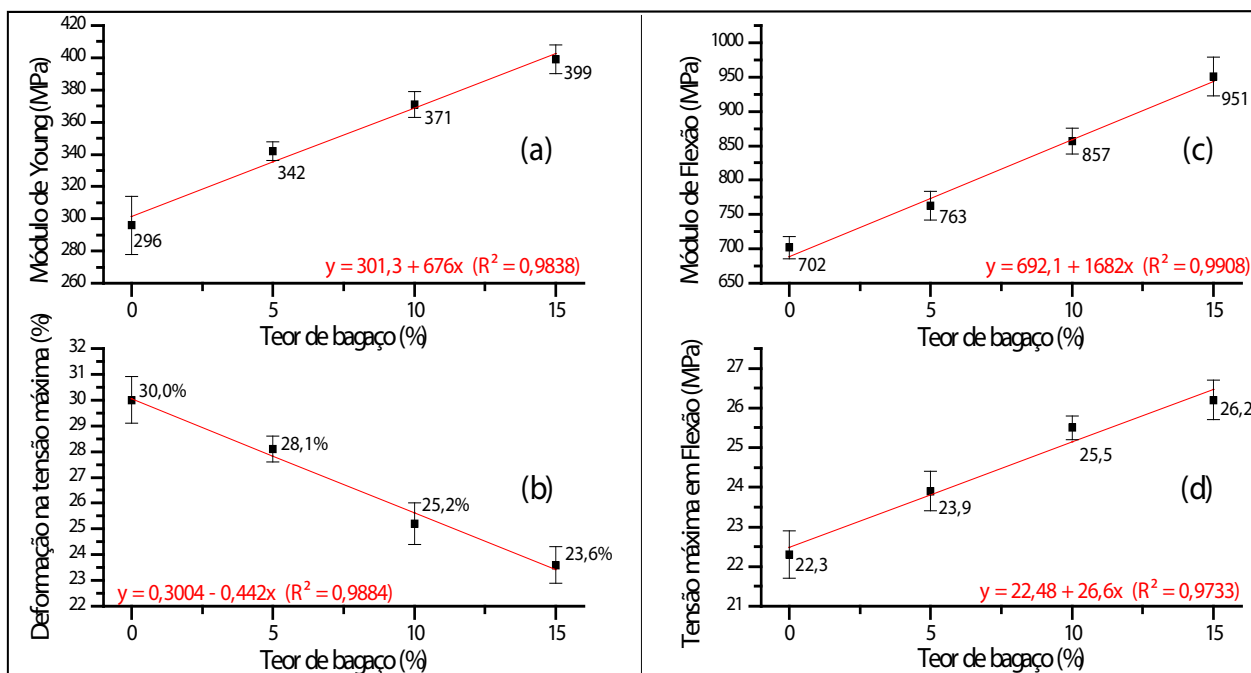


Figura 1 – Propriedades mecânicas em tração (a e b) e em flexão (c e d) dos materiais em função do teor de bagaço nas formulações

Na Tabela 1 são mostrados parâmetros determinados na análise térmica (DSC). T_1 e T_2 representam a menor e a maior temperatura do pico de fusão em cada amostra. ΔT representa a diferença entre essas temperaturas, T_{Pico} a temperatura do pico de fusão, ΔH a entalpia calculada do pico (considerando somente a massa de plástico de cada formulação) e x_c o grau de cristalinidade, calculado a partir da entalpia de fusão do PP 100% cristalino ($\Delta H^0 = 165 \text{ J.g}^{-1}$).

Amostra	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔT (°C)	T_{Pico} (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	x_c
PP-REC	135,7	199,0	63,3	169,8	58,44	35,42%
PP5B	134,1	194,2	60,1	171,1	52,26	31,67%
PP10B	133,8	191,4	57,6	168,6	49,72	30,13%
PP15B	139,0	186,0	47,0	169,3	49,37	29,92%

Tabela 1 – Parâmetros obtidos via Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Analisando-se o grau de cristalinidade, verifica-se que o PP reciclado puro apresentou 35,42 % de fração cristalina e que a adição de bagaço promoveu uma redução nesse número, como esperado. A interação entre a fibra e a matriz polimérica interfere na nucleação dos cristais e, como mostrado por Zhang et al (2018), a diminuição na cristalinidade de compósitos está diretamente associada a um ganho nas propriedades mecânicas. Quanto às temperaturas de fusão, verifica-se que não houve diferença significativa nas temperaturas dos picos (média = $169,7 \pm 1,1$ °C). Entretanto, houve uma redução bastante significativa na largura dos picos, mostrada

na tabela 1 como . Tal diminuição sugere que a adição de bagaço contribui para a nucleação de cristais mais homogêneos.

4 | CONCLUSÕES

A adição de bagaço à formulação de compósitos com PP reciclado promove uma melhora nas propriedades mecânicas quando comparadas ao polímero puro. Foram verificados aumentos de cerca de 35% no Módulo de Young e no Módulo de Flexão com a adição de 15% de bagaço, além de um aumento de 17% no limite de resistência à flexão. Quanto às propriedades térmicas, os compósitos apresentaram temperaturas de fusão equivalentes ao polímero puro, em torno de 170 °C, mostrando que o processamento dos compósitos pode ser realizado sob parâmetros bastante próximos ao processamento do PP puro. A interação da biomassa lignocelulósica com a matriz polimérica interfere na cristalinidade do material, que diminui com a adição de bagaço. Entretanto, a biomassa parece contribuir para a nucleação de cristais mais homogêneos. Assim, foi possível neste trabalho obter materiais contendo 15 % menos derivados de petróleo, reaproveitar plástico de embalagens domésticas e resíduos industriais e obter propriedades mecânicas superiores às do polímero puro.

REFERÊNCIAS

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 638: Standard test method for tensile properties of plastics. United States, 2008.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 790: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. United States, 2010.

GEYER, R; JAMBECK, JR; LAW, KL. Production, use and fate of all plastics ever made. *Science (Advances)*. v. 3 (7), DOI: 10.1126/sciadv.1700782, 2017.

KASEEM, M; HAMAD, K; DERI, F. Material properties of polyethylene/wood composites: a review of recent works. *Polymer Science*, v. 57 (6), p. 689-703, 2015.

UNICADATA. Moagem de cana de açúcar e produção de açúcar e etanol – safra 2016/2017. Disponível em <https://goo.gl/AN9pQ5>. Acesso em 12/04/2018.

ZHANG, XL; HAO, XL; HAO, JX; WANG, QW. Thermal and mechanical properties of wood-plastic composites filled with multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 135 (22), 2018.

BALANÇO ENERGÉTICO DO SISTEMA INTEGRADO DE BIO-COMBUSTÃO

Ihana Aguiar Severo

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),
Centro de Ciências Rurais, Departamento de
Tecnologia e Ciência de Alimentos
Santa Maria – RS

Yuri Naidon Favero

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),
Centro de Ciências Rurais, Departamento de
Tecnologia e Ciência de Alimentos
Santa Maria – RS

Mariany Costa Deprá

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),
Centro de Ciências Rurais, Departamento de
Tecnologia e Ciência de Alimentos
Santa Maria – RS

Rodrigo Stefanello Bizello Barrios

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),
Centro de Ciências Rurais, Departamento de
Tecnologia e Ciência de Alimentos
Santa Maria – RS

Rosangela Rodrigues Dias

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),
Centro de Ciências Rurais, Departamento de
Tecnologia e Ciência de Alimentos
Santa Maria – RS

Mariane Bittencourt Fagundes

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),
Centro de Ciências Rurais, Departamento de
Tecnologia e Ciência de Alimentos
Santa Maria – RS

Roger Wager

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),

Centro de Ciências Rurais, Departamento de
Tecnologia e Ciência de Alimentos
Santa Maria – RS

Leila Queiroz Zepka

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),
Centro de Ciências Rurais, Departamento de
Tecnologia e Ciência de Alimentos
Santa Maria – RS

Eduardo Jacob-Lopes

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM),
Centro de Ciências Rurais, Departamento de
Tecnologia e Ciência de Alimentos
Santa Maria – RS

RESUMO: O objetivo do presente trabalho foi estabelecer o balanço energético do sistema integrado de bio-combustão. Os experimentos foram realizados em um fotobiorreator de coluna de bolhas com volume de trabalho de 2L, intensidade luminosa de $15\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$, aeração de 1VVM com injeção de ar enriquecido com 15% de CO_2 . O fotobiorreator foi integrado à um forno de bio-combustão projetado em escala laboratorial. O balanço de energia foi determinado através do equacionamento que relaciona a energia renovável de saída pela energia fóssil de entrada, estimado em termos de MJ. Os resultados obtidos indicaram que o balanço energético do processo de bio-combustão melhorou em 69,5% ao integrar os

gases de exaustão do fotobiorreator.

PALAVRAS-CHAVE: microalga, captura de carbono e utilização biológica, fotobiorreator, integração de processos, análise de ciclo de vida.

ABSTRACT: The objective of the work was to establish the energy balance of the integrated bio-combustion system. The experiments were performed in a bubble column photobioreactor with a working volume of 2L, a luminous intensity of $15\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$, aeration of 1VVM with air injection enriched with 15% CO_2 . The photobioreactor was integrated into a bio-combustion furnace designed on a laboratory scale. The energy balance was determined by the equation that relates the output renewable energy by the input fossil energy, estimated in terms of MJ. The results obtained indicated that the energy balance of the bio-combustion process improved 69.5% when the photobioreactor exhaust gases were integrated.

KEYWORDS: microalgae, biological carbon capture and utilization, photobioreactor, process integration, life cycle assessment.

1 | INTRODUÇÃO

As emissões de dióxido de carbono (CO_2), relacionadas ao uso de energia não renovável, têm direcionado os esforços científicos para desenvolver tecnologias sustentáveis e mitigar as mudanças climáticas. As tecnologias de captura de carbono tradicionais, por exemplo, são apropriadas para reduzir as emissões, contudo, tais abordagens não apresentam plenas vantagens técnicas, econômicas e ambientais que um processo industrial requer (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015).

Assim, a captura de carbono e utilização biológica (BCCU) tem sido considerada como uma potencial estratégia de engenharia para melhorar processos consolidados. Esta nova rota tecnológica está baseada em sistemas mediados por microalgas, os quais são desenvolvidos em fotobiorreatores. Estes equipamentos, entretanto, devem ser projetados para alcançar uma eficiente biotransformação do CO_2 em produtos metabólicos de interesse comercial (Jacob-Lopes et al., 2017).

Recentemente, Severo et al. (2018) desenvolveram um processo de BCCU aplicado à um sistema de bio-combustão. A tecnologia integra os gases de exaustão do fotobiorreator, contendo compostos orgânicos voláteis (COVs), O_2 e CO_2 não convertido, em um forno de combustão, os quais são reutilizados como biocombustíveis gasosos, comburente e diluente de nitrogênio, respectivamente. Embora os resultados tenham demonstrado um aumento na eficiência térmica, existem algumas operações ao longo do processo que podem apresentar impactos ambientais desfavoráveis.

Dessa forma, surge a necessidade de abordar questões energéticas para melhorar a sustentabilidade dos sistemas de produção. Para isso, a análise de ciclo vida (ACV) é uma ferramenta que ajuda a identificar os fluxos de massa e energia e as emissões ao longo de um processo, possibilitando avaliar o uso de recursos e proporcionar

oportunidades de melhorias (Deprá et al., 2018). Nesse sentido, o objetivo do trabalho foi estabelecer o balanço energético do sistema integrado de bio-combustão através da ACV.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Definição do objetivo e escopo

A ferramenta de ACV foi utilizada de acordo com as normas da Organização Internacional de Padronização (ISO, 2006). A ACV neste estudo foi baseada a partir de dados experimentais em escala laboratorial obtidos em Severo et al. (2018). Considerando que os processos baseados em microalgas ainda não são tecnologias consolidadas, os dados foram padronizados para uma unidade funcional de 1 MJ de energia e 1 kg de massa para comparação com uma futura escala industrial. A Figura 1 mostra o escopo resumido do processo integrado com os fluxos de energia em cada etapa durante o seu ciclo de vida.

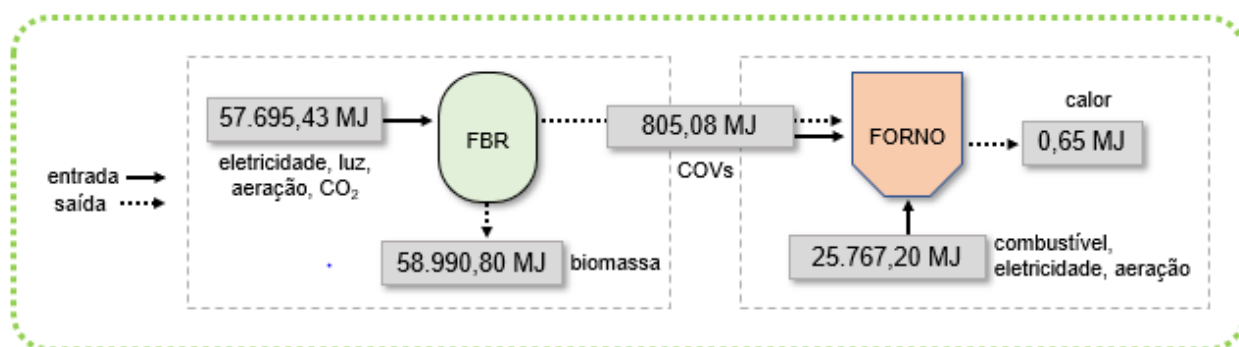


Figura 1 – Escopo do processo integrado de bio-combustão e fluxos de energia.

2.2 Análise de inventário

A coleta de dados foi baseada no consumo e produção de energia, tanto para o fotobiorreator quanto para o forno, quantificando e compilando informações para todos os fluxos de entrada e saída de energia durante cada etapa do processo (Figura 1).

2.3 Microrganismo e condições de cultivo

A microalga utilizada foi a *Scenedesmus obliquus* (UTCC5) obtida da Coleção de Culturas de Algas e Cianobactérias da Universidade de Toronto, Canadá. As culturas estoque foram propagadas e mantidas em meio sintético BG11 (Rippka et al., 1979) e pH 7,6. As condições de incubação usadas foram: temperatura de 30°C, intensidade luminosa de 15 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$, fotoperíodo de 12h e agitação constante de 1VVM (volume de ar por volume de cultura por minuto).

2.4 Descrição do processo integrado de bio-combustão

As análises foram feitas em um fotobiorreator de coluna de bolhas (Maroneze et al., 2016), iluminado com 45 lâmpadas de LED (consumo total de 0,01125 kWh), localizadas em uma câmara de fotoperíodo. As condições experimentais foram: concentração celular inicial de 100mg/L, temperatura de 25°C, luminosidade de 150 μ mol/m²/s e aeração de 1VVM com ar enriquecido com 15% de CO₂. O fotobiorreator foi mantido em regime intermitente, alimentado com 2L de meio de cultura. Os testes foram realizados em triplicata.

O forno de bio-combustão integrado ao fotobiorreator foi projetado em escala laboratorial e os experimentos foram conduzidos de acordo com a metodologia descrita em Severo et al. (2018). Os gases de exaustão de fotobiorreator, contendo COVs, O₂ e CO₂, foram encaminhados para a câmara de combustão. O combustível utilizado foi o coque de petróleo. As condições experimentais foram: massa inicial de coque de 1,0 g, tempo total de combustão de 20 min e vazão de ar de 1,0 L/min.

2.5 Balanço de energia

De acordo com os limites do sistema, o balanço de energia, expresso em termos de megajoules (MJ), foi calculado a partir do somatório de todos os fluxos de energia do processo, através da Eq. 1 (Jorquera et al., 2010):

$$EB = \sum_{\text{entrada}} - \sum_{\text{saída}} \quad (1)$$

Adicionalmente, a taxa de energia líquida, denominada de “*net energy ratio*” (NER), a qual é definida como a razão da energia total produzida e requerida para as operações, foi calculada de acordo com a Eq. 2:

$$NER = \sum E_{\text{saída}} / \sum E_{\text{entrada}} \quad (2)$$

A energia de saída do forno de bio-combustão foi definida pela Segunda lei da Termodinâmica, calculada a partir da Eq. 3 e suas variáveis:

$$Q = m_F \times C_F \times (T_{\text{saída}} - T_{\text{entrada}}) \quad (3)$$

onde Q é a quantidade de calor perdido nos gases de exaustão, m_F é a massa total de combustível, C_F é o calor específico médio do combustível, T_{saída} é a temperatura dos gases de exaustão e T_{entrada} é a temperatura antes da combustão.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar o balanço energético do processo integrado de bio-combustão, os fluxos de entrada e de saída de energia das operações foram quantificados e os valores do NER foram determinados (Tabela 1).

Energia	NER
Fotobiorreator	1,03
Forno de bio-combustão	$2,5 \times 10^{-5}$
Processo integrado	0,70

Tabela 1 –Taxa de energia líquida dos processos.

Conforme mostrado na Tabela 1 e na Figura 1, ao considerar os processos independentes, a análise do balanço de energia do fotobiorreator indicou uma energia de entrada e de saída de 57.695,43 MJ e 59.795,88, respectivamente, resultando em um NER de 1,03. Os resultados mostraram que a energia de saída, contida na biomassa e nos COVs (energia primária), é maior que a energia de entrada no sistema. De acordo com Jorquera et al. (2010), um balanço de energia positivo (NER > 1), que englobe todo o processo, é necessário para justificar a implementação real de tecnologias baseadas em microalgas. Muitos estudos têm relatado altos valores de NER, demonstrando que, em teoria, o consumo de energia é menor que a produção. No entanto, tentativas têm sido dificultadas pelo fato de que, até o momento, nenhum fotobiorreator foi projetado para operar em maiores escalas.

Por outro lado, para o forno de bio-combustão, a energia de entrada e de saída foram de 26.572,28 MJ e 0,65 MJ, respectivamente, resultando em um NER de $2,5 \times 10^{-5}$. Embora o NER seja muito inferior ao valor ideal estabelecido, deve-se levar em conta que em uma escala industrial, os sistemas tradicionais de combustão são altamente dependentes do aporte de energia não renovável para operação. Estes processos são caracterizados por reações exotérmicas, onde os produtos da combustão são menos energéticos que os reagentes e, assim, o balanço tende a ser negativo (Glassman et al., 2015).

Alternativamente, ao considerar o processo integrado, o NER obtido foi de 0,70, evidenciando uma melhoria de aproximadamente 69,5% no sistema, ao reutilizar os gases de exaustão do fotobiorreator. Diversos estudos têm demonstrado que a integração de energia pode melhorar a sustentabilidade de outros processos (Slade & Bauen, 2013). Paralelamente, a biomassa gerada no bioprocessamento apresenta considerável conteúdo energético, a qual pode ser explorada como fonte adicional de energia renovável de entrada.

4 | CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que o fotobiorreator tem potencial para ser integrado como um equipamento melhorador aos processos convencionais de combustão, aumentando a eficiência térmica. O balanço energético global do sistema pode, portanto, apresentar desempenho ambiental favorável, desde que os excedentes gerados também sejam explorados adequadamente.

REFERÊNCIAS

CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. **Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts.** *Journal of CO₂ Utilization*, v. 9, p. 82-102, 2015.

DEPRÁ, M. C.; SANTOS, A. M. dos; SEVERO, I. A.; SANTOS, A. B.; ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E. **Microalgal Biorefineries for Bioenergy Production: Can We Move from Concept to Industrial Reality?** *BioEnergy Research*, v. 11, p. 727–747, 2018.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A.; GLUMAC, N. G. **Combustion.** 5th Edition. Academic Press, Elsevier, 2015.

ISO. International Standard 14040. **Environmental Management – Life cycle assessment. Principles and framework.** International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2006.

JACOB-LOPES, E.; SEVERO, I. A.; BIZELLO, R. S.; BARIN, J. S.; MENEZES C. R. de; CICHOSKI, A. J.; WAGNER, R.; ZEPKA, L. Q.; SUZUKI, S.; PEREIRA, T. R.; TISCHER, B.; MENEZES, M. F. L. D.; ZOTTIN, L. S. **Process and system for re-using carbon dioxide transformed by photosynthesis into oxygen and hydrocarbons used in an integrated manner to increase the thermal efficiency of combustion systems.** Patent WO 2017/112984 A1, 2017.

JORQUERA, O.; KIPERSTOK, A.; SALES, E. A.; EMBIRUÇU, M.; GHIRARDI, M. L. **Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors.** *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1406-1413, 2010.

MARONEZE, M. M.; SIQUEIRA, S. F.; VENDRUSCOLO, R. G.; WAGNER, R.; MENEZES, C. R. de; ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E. **The role of photoperiods on photobioreactors – A potential strategy to reduce costs.** *Bioresource Technology*, v. 219, p. 493–499, 2016.

RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R. Y. **Generic assignments, strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria.** *Journal of General Microbiology*, v. 111, p. 1–61, 1979.

SEVERO, I. A.; DEPRÁ, M. C.; BARIN, J. S.; WAGNER, R.; MENEZES, C. R. de; ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E. **Bio-combustion of petroleum coke: The process integration with photobioreactors.** *Chemical Engineering Science*, v. 177, p. 422-430, 2018.

SLADE, R.; BAUEN, A. **Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects.** *Biomass and Bioenergy*, v. 53, p. 29-38, 2013.

CARACTERIZAÇÃO DE GENÓTIPOS DE SORGO BIOMASSA PARA BIOENERGIA

Maria Lúcia Ferreira Simeone

Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas – Minas Gerais

Patrícia Abraão de Oliveira

Embrapa Agroenergia, Brasília – Distrito Federal

Kirley Marques Canuto

Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza – Ceará

Rafael Augusto da Costa Parrella

Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas – Minas Gerais

Cynthia Maria Borges Damasceno

Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas – Minas Gerais

Robert Eugene Schaffert

Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas – Minas Gerais

RESUMO: Entre as novas fontes de biomassa com características ideais para atender os desafios de sustentabilidade e utilização alternativa aos recursos fósseis, encontra-se o sorgo biomassa como uma fonte promissora para a obtenção do etanol de segunda geração. O objetivo do trabalho foi analisar a composição química de três genótipos de sorgo biomassa, sendo dois genótipos de sorgo biomassa tipo *brown midrib (bmr)*, (201552B001 e 201552B005) e um híbrido normal (BRS 716), com vistas ao potencial uso dessa biomassa para

produção de etanol celulósico. Os genótipos foram analisados quanto aos teores de fibra detergente neutro (FDN), fibra detergente ácido (FDA), celulose, hemicelulose, lignina (LDA), cinzas, açúcares: xilose e arabinose, razão siringil/guaiacil (S/G). Os dois genótipos de sorgo biomassa *bmr* apresentaram valores significativamente inferiores de lignina e superiores de hemicelulose em comparação ao genótipo BRS 716. O genótipo *bmr* 201552B001 apresentou maior razão S/G, característica mais propícia para fontes de biomassa com potencial para uso na obtenção de etanol de segunda geração.

PALAVRAS-CHAVE: *Sorghum bicolor*, bioetanol, açúcares, lignina.

ABSTRACT: Among the new sources of biomass with ideal characteristics to attend the challenges of sustainability and alternative use of fossil resources, high-biomass sorghum is a promising source for cellulosic ethanol. The objective of this work was to analyze the chemical composition of three genotypes of high-biomass sorghum, two genotypes type *brown midrib (bmr)*, (201552B001 and 201552B005) and a normal hybrid (BRS 716), with a view to the potential use of this biomass for the production of cellulosic ethanol. The genotypes were characterized for neutral detergent fiber (NDF), acid detergent fiber (ADF), cellulose,

hemicellulose, lignin (LDA), ashes, sugars: xylose and arabinose, syringyl / guaiacyl (S / G) ratio. The two genotypes of *bmr* high-biomass sorghum presented significantly lower values of lignin and higher hemicellulose in comparison to the genotype BRS 716. The genotype *bmr* 201552B001 presented higher S / G ratio, a more favorable feature for biomass sources with potential for use in cellulosic ethanol production.

KEYWORDS: *Sorghum bicolor*, cellulosic ethanol, sugars, lignin.

1 | INTRODUÇÃO

Entre as novas fontes de biomassa com características ideais para atender os desafios de sustentabilidade e utilização alternativa aos recursos fósseis, encontra-se o sorgo biomassa como uma fonte promissora para a obtenção do etanol de segunda geração (Cardoso et al., 2013). O sorgo biomassa é caracterizado como uma planta C4, apresentando alta eficiência fotossintética. Promove um grande acúmulo de biomassa seca quando comparado com outras culturas e apresenta uma composição química diversificada em relação aos constituintes da parede celular. Todavia alguns genótipos de sorgo tipo *brown midrib* (*bmr*) expressam baixos teores de lignina em sua composição química e apresentam uma maior digestibilidade da fibra em comparação com genótipos normais (Sattler et al., 2014). Nesse contexto, torna-se necessário caracterizar diferentes genótipos de sorgo biomassa quanto ao perfil dos constituintes da parede celular, uma vez que esses constituintes podem causar limitações no processo de conversão da biomassa em energia (Singh et al., 2015).

Assim, o objetivo do trabalho foi analisar a composição química de três genótipos de sorgo biomassa, sendo dois genótipos tipo *bmr* e um híbrido normal.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de sorgo biomassa foram obtidas de experimentos conduzidos pelo programa de melhoramento de sorgo da Embrapa Milho e Sorgo no ano agrícola 2015/2016 em Sete Lagoas, Minas Gerais. Os colmos de sorgo biomassa de dois genótipos tipo *bmr* (201552B001 e 201552B005) e do híbrido normal (BRS 716) foram colhidos manualmente (10 colmos) e triturados em picador, marca IRBI - modelo DM540. Em seguida, o material foi seco em estufa de circulação de ar, marca Solab - modelo SL102/96, a 65 °C até peso constante. Em seguida, as amostras foram trituradas em moinho de facas tipo Willey na granulometria de 2 mm. Na caracterização físico-química, os teores de fibra detergente neutro (FDN), fibra detergente ácido (FDA), celulose (calculada pela diferença entre FDA e LDA), hemicelulose (calculada pela diferença entre FDN e FDA), lignina e cinzas foram obtidos conforme o método descrito por Van Soest (1994). A determinação dos açúcares xilose e arabinose foram realizadas nas amostras de sorgo biomassa após digestão com ácido sulfúrico conforme descrito por Sluiter et al. (2011). A biomassa digerida foi analisada por cromatografia líquida

de alta eficiência – CLAE (marca Waters, modelo 2695 Alliance), com detector índice de refração a 40 °C, empregando uma coluna Phenomenex RCM-Ca, água ultrapura como fase móvel na vazão de 0,6 L.min⁻¹ e temperatura da coluna a 60 °C. A detecção dos açúcares xilose e arabinose foram realizadas pela comparação com o tempo de retenção de cada padrão, marca Sigma com grau de pureza de 99,5% (m/m).

A razão siringil/guaiacil (S/G) presente na lignina de genótipos de sorgo biomassa foi obtida pela análise dos espectros de RMN de H¹ (600 MHz, marca Bruker, modelo Avance III), conforme metodologia descrita por Mansfield et al. (2012).

As análises foram realizadas em triplicatas e os resultados analisados utilizando o *software* SISVAR (Ferreira, 2014). As médias foram comparadas pelo teste de Tukey ao nível 5% de probabilidade.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, estão apresentadas as comparações de médias da composição química dos genótipos de sorgo biomassa avaliados. Os dois genótipos de sorgo biomassa *bmr* (201552B001 e 201552B005) diferiram significativamente do genótipo normal BRS 716 nos valores de FDN, hemicelulose e lignina, sendo que os dois genótipos *bmr* apresentaram os menores teores de lignina e maiores valores de FDN e hemicelulose.

Constituinte ¹ (%)	201552B001	201552B005	BRS 716
FDN	71,2 a	68,5 a	60,2 b
FDA	39,6 a	41,1 a	36,9 a
Celulose	35,6 a	36,8 a	30,9 a
Hemicelulose	31,7 a	27,5 a	23,3 b
Lignina	3,9 b	4,2 b	7,1 a
Cinzas	3,9 a	4,9 a	3,0 a

Tabela 1 – Comparação de médias dos resultados de FDN (fibra detergente neutro), FDA (fibra detergente ácido), celulose, hemicelulose, lignina e cinzas, obtidos para a caracterização dos genótipos de sorgo biomassa.

¹Médias seguidas da mesma letra na mesma linha não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey ao nível 5% de probabilidade.

A hemicelulose de gramíneas, como o sorgo, contém polissacarídeos do tipo arabinoxilanas (Schendel et al., 2016). De acordo com a Tabela 2, podemos observar que o perfil dos açúcares xilose e arabinose variaram entre os genótipos avaliados. O genótipo *bmr* 201552B001 apresentou o maior teor de xilose, enquanto o genótipo normal BRS 716 apresentou um maior teor de arabinose, demonstrando assim perfis diferentes de hemicelulose.

Em relação à lignina dos genótipos de sorgo biomassa avaliados, a razão S/G fornece informações sobre sua estrutura. O genótipo *bmr* 201525B0001 apresentou

uma razão S/G estatisticamente maior em relação aos dois outros genótipos avaliados (Tabela 2). Esse resultado permitiu observar que há diferença na composição da lignina entre os genótipos de sorgo *bmr*. Essa diferença é importante, uma vez que o aumento da razão S/G sugere uma lignina de mais fácil clivagem durante os processos de hidrólise para obtenção de etanol de segunda geração (Sattler et al., 2014).

Constituinte ¹	201552B001	201552B005	BRS 716
Xilose (mg.g ⁻¹)	314,65 a	264,48 b	245,630 b
Arabinose (mg.g ⁻¹)	39,44 b	41,18 b	63,413 a
Razão S/G	0,96 a	0,63 b	0,68 b

Tabela 2 – Perfil dos açúcares xilose e arabinose presentes na hemicelulose e da razão de monolignóis (siringil/guaiacil – S/G) presentes em diferentes genótipos de sorgo biomassa.

¹Médias seguidas da mesma letra na mesma linha não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey ao nível 5% de probabilidade.

4 | CONCLUSÃO

A composição química do sorgo biomassa variou entre os genótipos avaliados, sendo que dois genótipos de sorgo biomassa *bmr* apresentaram os menores teores de lignina e maiores teores de hemicelulose. O genótipo *bmr* 201552B001 apresentou características de lignina mais propícias para fontes de biomassa com potencial para uso na obtenção de etanol de segunda geração, em função de sua maior razão S/G. Esses resultados contribuem com informações importantes que poderão ser utilizadas para a manipulação de genes da biossíntese da lignina, a fim de otimizar o uso do sorgo biomassa como fonte de matéria-prima para o etanol de segunda geração.

REFERÊNCIAS

- CARDOSO, W. S.; TARDIN, F. D.; TAVARES, G. P.; QUEIROZ, P. V.; MOTA, S. S.; KASUYA, M. C. M.; QUEIROZ, J. H. de. Use of sorghum straw (*Sorghum bicolor*) for second generation ethanol production: pretreatment and enzymatic hydrolysis. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 5, p. 623-627, 2013.
- FERREIRA, D. F. Sisvar: a guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 38, n. 2, p. 109-112, 2014.
- MANSFIELD, S.D.; KIM, H.; LU, F.; RALPH, J. Whole plant cell wall characterization using solution-state 2D NMR. **Nature Protocols**, London, v. 7, n. 9, p. 1579-1589, 2012.
- SATTLER, S. E.; SABALLOS, A.; XIN, Z.; FUNNELL-HARRIS, D. L.; VERMERRIS, W.; PEDERSEN, J. F. Characterization of novel sorghum brown midrib mutants from an EMS-mutagenized population. **G3: Genes Genomes Genetics**, v. 4, n. 11, p. 2115-2124, 2014.
- SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, C. A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: a review. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 117, p. 624-631,

2015.

SCHENDEL, R.; MEYER, M. R.; BUNZEL, M. Quantitative profiling of feruloylated arabinoxylan side-chains from graminaceous cell walls. **Frontiers in Plant Science**, v. 6, p. 1249-1260, 2016.

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. **Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2011. (Technical Report. NREL/TP-510- 42618).

VAN SOEST, P. J. **Nutritional ecology of the ruminant**. New York: Cornell University Press, 1994.

DESENVOLVIMENTO DE BIODIGESTOR E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO PARA TRATAMENTO DE RESÍDUO SÓLIDO ORGÂNICO

Flávia Souza Pio

Centro Universitário do Leste de Minas Gerais
Coronel Fabriciano – Minas Gerais

Letícia Tamara Santana

Centro Universitário do Leste de Minas Gerais
Coronel Fabriciano – Minas Gerais

Lorena Kelly Corrêa

Centro Universitário do Leste de Minas Gerais
Coronel Fabriciano – Minas Gerais

Francine Duarte Castro

Centro Universitário do Leste de Minas Gerais
Coronel Fabriciano – Minas Gerais

RESUMO: O presente trabalho teve a finalidade de construir e avaliar a eficiência de um biodigestor anaeróbio, para degradação da remoção da matéria orgânica oriunda de dejetos bovinos. O biodigestor foi operado em três ciclos, em processo descontínuo, e o tempo de retenção hidráulica variou de acordo com cada ciclo, tendo duração de 21 a 35 dias. A caracterização dos dejetos foi realizada por meio de amostragens no início, meio e final de cada ciclo. Foram analisados os seguintes parâmetros: temperatura, pH, sólidos totais (ST), sólidos voláteis (SV), sólidos fixos (SF), umidade, demanda química de oxigênio (DQO), amônia e produção de biogás. Os resultados indicaram que o processo de biodigestão

anaeróbia foi eficiente para degradar a matéria orgânica dos dejetos bovinos. Para ST, SV, SF, umidade e DQO, foram registradas remoções máximas de 43,31%, 39,75%, 59,38%, 9,88% e 96,27%, respectivamente, para o efluente resultante do biodigestor. Verificou-se um aumento significativo na produção de nitrogênio amoniacal, sendo o valor máximo obtido de 43,10%. Foi realizado o teste de chama, no qual comprovou a produção de biogás. Entretanto, não foi possível quantificar a produção de biogás, devido a possíveis vazamentos.

PALAVRAS-CHAVE: Biodigestor. Biodigestão anaeróbia. Dejetos bovinos. Biogás. Biofertilizante.

ABSTRACT: The present work aimed to build and evaluate the efficiency of an anaerobic digester, for degradation of removal of organic matter from cattle manure. The bio-digester was operated in three cycles, in a batch process, and the hydraulic retention time varied according to each cycle, with an average duration of 21 to 35 days. The waste characterisation was performed by sampling at the beginning, middle and end of each cycle. The following parameters were analyzed: temperature, pH, total solids (TS), volatile solids (VS), fixed solids (FS), humidity, chemical oxygen demand (COD), ammonia and biogas production. The results indicated that the anaerobic biodigestion process was

efficient to degrade organic matter of cattle manure. For TS, VS, FS, humidity and COD maximums removals of 43.31%, 39.75%, 59.38%, 9.88% and 96.27% were achieved, for the effluent resulting from the digester. There was a significant increase in the production of ammonia nitrogen, reaching an maximums of 43.10%. The flame test was performed, proving the production of biogas. However, it was not possible to quantify the biogas production, due to possible leaks.

KEYWORDS: Biodigestor. Anaerobic biodigestion. Cattle manure. Biogas. Biofertilizer

1 | INTRODUÇÃO

O biodigestor anaeróbio consiste em um sistema onde ocorre a fermentação da matéria orgânica (resíduos alimentícios e/ou dejetos animais) por bactérias, na ausência de oxigênio. É uma alternativa para reduzir o acúmulo de dejetos descartados de forma indevida, sendo considerado como uma fonte energética renovável, segura e sustentável. Esse equipamento tem o objetivo de substituir lagoas e terrenos a céu aberto, métodos comumente utilizados para descarte de dejetos em atividades agropecuárias. Segundo o Ibama (1998), pela legislação Ambiental (Lei 9.605 – Lei de Crimes Ambientais), produtores agropecuários podem ser responsabilizados por danos causados ao meio ambiente. Por esse motivo, o biodigestor se torna uma forma eficiente para tratamento de matéria orgânica gerada por essas atividades (Almeida, 2008).

O biogás é um combustível gasoso, com conteúdo energético semelhante ao gás natural, produzido nos biodigestores, a partir da digestão anaeróbia. A sua composição varia de acordo com o tipo de biomassa utilizada e pode conter até 70% de gás metano (CH_4), que é combustível, possui elevado poder calorífico e não produz fuligem. O biofertilizante é um efluente do biodigestor que possui propriedades fertilizantes, com elevado teor de húmus, composto por: água, nitrogênio, fósforo e potássio, em quantidade e composição adequadas, podendo ser utilizado diretamente na adubação das plantas (Flores, 2014).

O presente trabalho empregou como fonte de matéria orgânica os dejetos bovinos. Tendo em vista a liberação indiscriminada desses dejetos na natureza, a implantação de biodigestores pode ser considerada uma alternativa para a destinação racional dos resíduos, diminuindo seu potencial poluidor, reduzindo sua patogenicidade e adequando os proprietários de bovinos às exigências da legislação ambiental (Ferreira, 2013).

2 | METODOLOGIA

Com base no estudo de Eckert et al. (2015), optou-se por construir um biodigestor de modelo descontínuo e material de aço inox, de formato cilíndrico, com diâmetro de 22 cm e altura de 27 cm, com capacidade de 10,264 L. A Figura 1 apresenta o sistema

de biodigestão anaeróbia. O biodigestor foi operado em três ciclos distintos, como pode ser observado na Tabela 1.

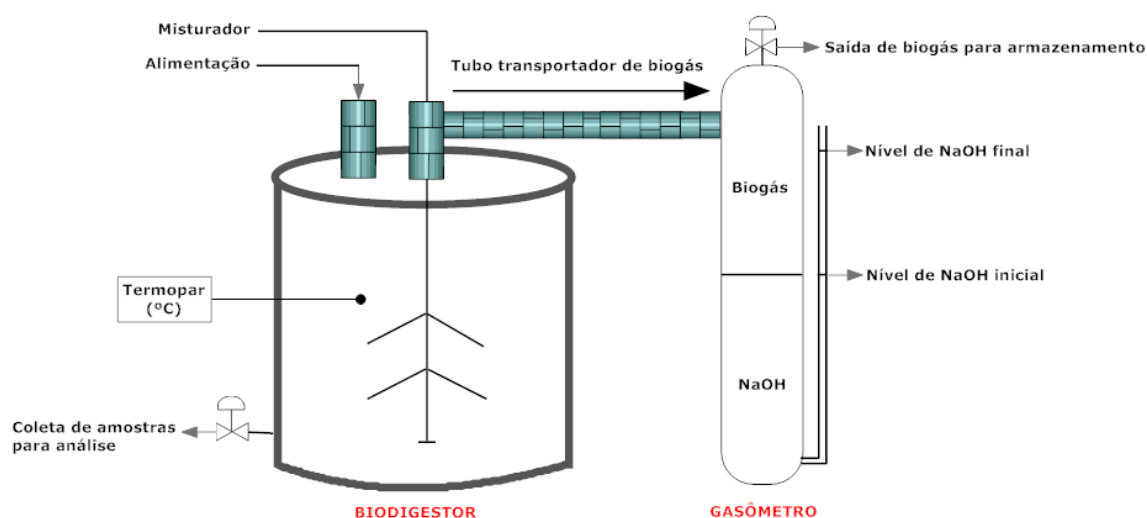


Figura 1 – Sistema de biodigestão anaeróbia utilizado no experimento

	1º Ciclo	2º Ciclo	3º Ciclo
Início	08/09/2016	03/10/2016	07/11/2016
Término	03/10/2016	07/11/2016	28/11/2016
Tempo de Retenção	25 dias	35 dias	21 dias

Tabela 1 – Ciclos do biodigestor

A produção de biogás a partir de dejetos bovinos comumente apresenta grande eficiência, uma vez que cerca de 10 kg de matéria orgânica produzem 0,40 m³/dia de biogás. Dessa forma, optou-se por trabalhar com esse tipo de matéria orgânica. Além disso, é um material de fácil acesso, que pode ser obtido em grande quantidade. Para inseri-lo no processo, não é necessário o uso de inóculo, já que possui microrganismos capazes de degradar a carga orgânica (Fundação Aperam Acesita, 2011).

Foram analisados os seguintes parâmetros, para o processo de biodigestão anaeróbia: pH, pressão, temperatura, sólidos totais (ST), voláteis (SV) e fixos (SF), umidade, demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio amoniacal e produção de biogás. As análises de sólidos, umidade, DQO e nitrogênio amoniacal foram realizadas de acordo com a Apha (2005), no início, meio e fim do processo de biodigestão. O pH foi verificado com o pHmetro. A produção do biogás e a pressão foram controladas a partir do gasômetro, acoplado na câmara digestora. Para verificar a temperatura, foi utilizado um termopar. Estas análises foram realizadas a cada três dias, durante o processo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nas dimensões propostas, foi construído o biodigestor anaeróbio,

como observa-se na Figura 2. Os resultados das análises para o primeiro ciclo não foram considerados, pois o biodigestor estava em fase de teste.



Figura 2 – Sistema de biodigestão anaeróbia

Os valores de temperatura e pH mostraram-se satisfatórios, pois estavam dentro das faixas ideais, de 25°C a 36°C e 7 a 8, respectivamente. Portanto, não limitaram o processo.

3.1 Teor de sólidos

A partir dos dados da Tabela 2, pode-se observar que houve remoção significativa dos ST, SF e SV. Estes valores estão de acordo com os resultados de Vivan et al. (2010), que encontraram resultados para remoção de ST de 24,16%, SF iguais 12,72% e SV de 34,63%, o que comprova que o presente trabalho apresentou taxas de degradação de sólidos satisfatórias.

Ciclo	Sólidos Totais (ST) - g/L			Ciclo	Sólidos Fixos (SF) - g/L			Ciclo	Sólidos Voláteis (SV) - g/L		
	Início	Fim	% Redução		Início	Fim	% Redução		Início	Fim	% Redução
2	88,20	50,00	43,31	2	16,00	6,50	59,38	2	72,20	43,50	39,75
3	74,30	67,83	8,71	3	13,10	12,63	3,58	3	61,20	55,2	9,80

Tabela 2 – Valores dos parâmetros ST, SF e SV para início e fim do processo de biodigestão

3.2 Umidade

A Tabela 3 evidencia os teores de umidade da matéria orgânica, para o 2º e 3º ciclos.

Coleta da amostra	2º Ciclo			3º Ciclo	
	Início (%)	Meio (%)	Final (%)	Início (%)	Final (%)
Umidade (%)	8,09	3,98	7,55	6,96	9,88

Tabela 3 – Teores de umidade do biofertilizante

Observou-se um aumento no teor de umidade da segunda etapa da análise para a terceira. Na primeira etapa do processo, ocorre a fermentação por meio de uma hidrólise, levando ao consumo de água e à redução da umidade. Na última etapa, ocorre a metanogênese, etapa final no processo global de degradação anaeróbica da matéria orgânica biodegradável em metano e dióxido de carbono, em que ocorre a formação de água e, portanto, leva a um aumento da umidade da biomassa. A Equação 1 e a Equação 2 mostram a etapa metanogênica (Biarnes, 2016). Assim, os resultados indicam que ocorreu a metanogênese.



3.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Os resultados das análises de DQO para os ciclos de operação podem ser visualizados na Tabela 4. As análises de DQO no segundo ciclo indicaram que houve uma remoção de 96,27% para esse parâmetro. Resultados similares foram obtidos por Scapinello et al. (2011), cujo sistema de tratamento anaeróbio empregado apresentou uma grande remoção de DQO, com média de 94%. No terceiro ciclo, verificou-se que houve uma remoção de 53,22% de DQO. O menor valor de remoção observado para esse parâmetro deve-se, possivelmente, ao menor tempo de processo, conforme exibe a Tabela 1.

A avaliação da DQO é uma forma de quantificar a matéria orgânica presente no biodigestor. Com isso, as remoções de DQO apresentadas nas análises indicam que os resíduos foram, em grande parte, digeridos, satisfazendo os objetivos do processo.

Ciclo	Coleta da amostra	Concentração (mgO ₂ /L)	Remoção (%)
2º	Início	240000	96,27
	Final	8950	
3º	Início	189542,32	53,22
	Final	88663,68	

Tabela 4 – Resultados das análises de DQO

3.4 Teor de amônia

Os resultados obtidos, que indicaram elevação substancial de amônia, foram

esperados. Isso se deve à produção de amônia durante a degradação da matéria orgânica nitrogenada. A Tabela 5 mostra a porcentagem de aumento de amônia nos ciclos.

Ciclo	Coleta da amostra	Concentração (mgN/L)	Varição (%)
2°	Início	2556,064	43,10
	Final	4492,652	
3°	Início	4632,61	12,16
	Final	5274,280	

Tabela 5 – Resultados das análises de amônia no 2° e 3° ciclos

3.5 Teste de chama

A Figura 3 mostra o teste de chama realizado no laboratório, com uma parte da amostra final do segundo ciclo. Pode-se concluir que houve produção de biogás a partir da matéria orgânica utilizada no biodigestor, devido o crescimento da chama, ao entrar em contato com o gás proveniente do béquer contendo os dejetos.



Figura 3 – Teste de chama para amostra de bancada

4 | CONCLUSÃO

O processo de biodigestão anaeróbia apresentou eficiência na remoção dos parâmetros físicos e químicos analisados. Os percentuais máximos de remoção de ST (43,31%), SF (59,38%), SV (39,75%), umidade (9,88%) e DQO (96,27%) indicaram que ocorreu a biodegradação parcial dos dejetos bovinos.

A partir da redução da umidade observada entre a primeira e segunda análise de cada ciclo, pode-se concluir que houve consumo de água, provavelmente devido à etapa de hidrólise. Posteriormente, verificou-se um aumento da umidade, devido à ação de bactérias metanogênicas, que são responsáveis pela degradação anaeróbica da biomassa, decompondo-a em gás metano e gás carbônico e produzindo água

nesta reação. Durante cada ciclo, constatou-se um aumento relevante na produção de nitrogênio amoniacal, indicando que a matéria orgânica complexa foi degradada em compostos mais simples, levando à liberação de amônia no meio.

Foi possível comprovar, a partir dos resultados obtidos, que houve a produção de biogás. Entretanto, a quantificação do gás produzido não foi possível, devido ao tempo insuficiente de operação ou ao possível vazamento no sistema que, conseqüentemente, fez com que a válvula de retenção não recebesse a pressão necessária para permitir a passagem do biogás para o gasômetro. A formação de gás metano foi confirmada com o aumento do teor de umidade e o teste de chama. Portanto, o biodigestor promoveu a redução da matéria orgânica dos dejetos bovinos, diminuindo o impacto ambiental desse resíduo, ao ser lançado no solo e em corpos d'água.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, G. V. B. P. de. **Biodigestão Anaeróbica na Suinocultura**. 2008. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Medicina Veterinária) - Centro Universitário das Faculdades Metropolitanas Unidas, São Paulo, 2008.

APHA. **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21st ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, v.1, 2005.

BIARNES, M. **Biomass to biogas: anaerobic digestion**. 2016.

ECKERT, C. T.; FRIGO, E. P.; MARI, A. G.; MARI JUNIOR, A.; CABRAL, A. C.; GRZESIUCK, A. E.; DIERINGS, L. S. Construção de biodigestores de batelada para escala laboratorial. **Revista Brasileira de Energia Renovável**, v. 4, p. 65-82, 2015.

FERREIRA, J. **Produção de biogás e funcionamento de biodigestores no ensino de Ciências**. 2013. 44 f. Monografia (Especialização no Ensino da Ciência) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

FLORES, M. C. **Viabilidade econômica do biogás produzido por biodigestor para produção de energia elétrica – estudo de caso em confinador suíno**. 2014. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

FUNDAÇÃO APERAM ACESITA. **Tecnologias alternativas: tipos de materiais para abastecimento**. Cartilha. 2011.

IBAMA. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre Crimes Ambientais.

SCAPINELLO, J.; MUNARINI, A. C.; FRANCO, G. M. de S.; MAGRO, J. D. **Avaliação de um sistema de tratamento anaeróbico de dejetos suínos**. 2011. 13 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Comunitária da Região de Chapecó, Santa Catarina, 2011.

VIVAN, M.; KUNZ, A.; STOLBERG, J.; PERDOMO, C.; TECHIO, V. H. Eficiência da interação biodigestor e lagoas de estabilização na remoção de poluentes em dejetos de suínos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 320-325, 2010.

RESOLUÇÃO DE PROBLEMA DE VALOR NO CONTORNO ASSOCIADO À MODELAGEM DE BIORREATORES TUBULARES DE FLUXO DISPERSO E CINÉTICA DE MICHAELIS-MENTEN LINEARIZADA

Samuel Conceição Oliveira

UNESP – Universidade Estadual Paulista, FCF –
Faculdade de Ciências Farmacêuticas, PPG-EBB
– Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Biomateriais e Bioprocessos.
Araraquara – SP.

Felipe Coelho Morilla

UNESP – Universidade Estadual Paulista, IGCE
– Instituto de Geociências e Ciências Exatas, DF
– Departamento de Física.
Rio Claro – SP.

RESUMO: Neste capítulo, são apresentados resultados da aplicação de um método numérico para resolução de problemas de valor no contorno associados ao projeto de biorreatores de fluxo disperso empregados no tratamento biológico de efluentes. Quando o comportamento hidrodinâmico desses biorreatores é descrito por um modelo de dispersão axial e a cinética de reação por modelos não lineares, a equação diferencial que representa o balanço de massa do poluente no biorreator somente pode ser resolvida por meio de métodos numéricos complexos, incluindo o *shooting method*. Esse método foi usado neste estudo para resolver o problema referente à versão linearizada de 1ª ordem da cinética de Michaelis-Menten, para a qual existe solução analítica do problema, o que permitiu comparar os resultados fornecidos

por ambas as soluções. Os resultados obtidos revelaram uma estreita concordância entre as soluções numérica e analítica, recomendando o uso do método apresentado para a resolução de problemas similares envolvendo outras cinéticas de reação.

PALAVRAS-CHAVE: problema de valor no contorno, tratamento biológico de efluentes, biorreatores de fluxo disperso, cinética de Michaelis-Menten

ABSTRACT: In this chapter, results of the application of a numerical method for solving boundary value problems associated with the design of dispersed flow bioreactors used in the biological treatment of effluents are reported. When the hydrodynamic behavior of these bioreactors is described by an axial dispersion model and the reaction kinetics by nonlinear models, the differential equation representing the mass balance of the pollutant in the bioreactor can only be solved by complex numerical methods, including shooting method. This method was used in this study to solve the problem of the linearized first-order version of Michaelis-Menten kinetics, for which there is an analytical solution of the problem, which allowed to compare the results provided by both solutions. The results showed a close agreement between the numerical and analytical solutions, recommending the use of the presented method

to solve similar problems involving other reaction kinetics.

KEYWORDS: boundary value problem, wastewater biological treatment, dispersed flow bioreactors, Michaelis-Menten kinetics

1 | INTRODUÇÃO

Para o dimensionamento do volume do reator requerido para se atingir determinada eficiência durante o tratamento biológico de efluentes é necessário o conhecimento do comportamento hidrodinâmico do reator bem como da cinética de decomposição do poluente (OLIVEIRA; MORILLA, 2016).

Um modelo utilizado para descrever o comportamento hidrodinâmico de biorreatores nos quais ocorre alguma mistura do meio reacional durante sua passagem pelo reator é o modelo de N reatores de mistura completa em série, o qual representa condições hidrodinâmicas intermediárias entre o reator de mistura completa e o de fluxo pistonado (VON SPERLING, 1996; METCALF; EDDY, 2003).

Outro modelo é o de fluxo disperso, o qual incorpora um parâmetro de dispersão que caracteriza o grau de mistura dos elementos de fluido no interior do reator, sendo um dos modelos apropriados para projetos mais precisos de biorreatores de tratamento de efluentes (VON SPERLING, 1996; METCALF; EDDY, 2003; LEVENSPIEL, 1999).

Uma equação que tem sido usada para descrever a taxa de reação é aquela de Michaelis-Menten, a qual é oriunda da cinética enzimática. A decomposição do poluente durante o tratamento biológico envolve uma série de reações no interior das células que são catalisadas por enzimas (VON SPERLING, 1996) e admite-se que uma dessas reações seja a etapa limitante da velocidade do processo global de degradação. Dependendo dos valores relativos da concentração do substrato poluente (C) e do parâmetro K_s na equação de Michaelis-Menten, essa pode ser linearizada a uma cinética de ordem zero ou a uma cinética de 1ª ordem.

Quando o modelo hidrodinâmico do reator é de fluxo disperso e a cinética de reação é não linear, tal como a cinética de Michaelis-Menten, a equação diferencial que descreve o balanço de massa do poluente somente pode ser resolvida por meio de métodos numéricos complexos uma vez que o problema é de valor no contorno.

Dentre os métodos numéricos empregados para a resolução de problemas de valor no contorno destaca-se o *shooting method* (método do disparo), o qual consiste em reduzir a solução do problema de valor no contorno original à solução de um problema de valor inicial pelo “disparo” de trajetórias em diferentes direções até que seja encontrada uma trajetória que leve ao valor final especificado. Isto é, o problema de valor no contorno é inicialmente convertido em um problema de valor inicial pela especificação de todas as condições de contorno no ponto inicial. Em seguida, o problema resultante é então resolvido por tentativa e erro, assumindo-se inúmeras estimativas iniciais para a condição de contorno inicial desconhecida até que a condição de contorno final seja satisfeita. Assim, a resolução do problema consiste em

encontrar um método eficiente para determinar o valor da condição de contorno inicial que satisfaça o problema (RAMIREZ, 1989).

Em um estudo anterior, Oliveira e Morilla (2016) utilizaram o *shooting method* para resolver o problema referente à cinética do tipo lei de potência de 2ª ordem (cinética não linear) e compararam os resultados obtidos com a solução gráfica disponível na literatura.

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados da resolução do problema de valor no contorno para a cinética de Michaelis-Menten em sua forma linearizada de 1ª ordem. Essa particular forma de equação é de interesse porque a cinética de 1ª ordem tem sido usada como uma primeira aproximação para descrever o decaimento não linear da concentração de poluentes em diversos biosistemas. Além disso, para essa cinética, existe solução analítica para o problema, o que permite uma comparação rigorosa entre as soluções numérica e analítica.

2 | MODELOS MATEMÁTICOS E MÉTODOS NUMÉRICOS

2.1 Cinética de Michaelis-Menten

A equação de Michaelis-Menten é o modelo precursor da cinética enzimática a partir do qual outros modelos cinéticos, incorporando efeitos de inibição por substrato, produto e outros inibidores, foram concebidos, sendo representada por:

$$r = r_{max} \left(\frac{C}{K_S + C} \right) \quad (1)$$

Na Equação (1), r , r_{max} , K_S e C possuem os seguintes significados segundo Von Sperling (1996): r = taxa de reação ; r_{max} = taxa máxima de reação que no caso de tratamento biológico é uma função da concentração de biomassa no reator ; K_S = constante de saturação ; C = concentração do substrato poluente.

A Equação (1) pode ser linearizada a formas mais simplificadas de acordo com os valores relativos de C e K_S , como segue:

- $C \gg K_S : r = r_{max}$ (cinética de ordem 0) (2)

- $C \ll K_S : r = \left(\frac{r_{max}}{K_S} \right) C$ (cinética de ordem 1) (3)

2.2 Modelo Matemático do Biorreator

O modelo matemático do biorreator corresponde ao balanço de massa do poluente considerando escoamento em fluxo disperso e cinética de reação dada pela

forma linearizada de 1ª ordem da equação de Michaelis-Menten, sendo representado pela seguinte equação adimensional:

$$d \frac{d^2 f}{dz^2} - \frac{df}{dz} - Rf = 0 \quad (4)$$

onde: $d=D/(uL)$; $f=C/C_0$; $z=x/L$; $R=kt_h$; $k=r_{\max}/K_S$; $t_h=L/u=V/Q$.

Na Equação (4) tem-se que: d =número de dispersão, D =coeficiente de dispersão axial, u =velocidade média de escoamento do fluido, L =comprimento do biorreator, f =fração de poluente não degradada, C =concentração de poluente numa dada posição z do biorreator, C_0 =concentração de poluente na alimentação, z =posição axial adimensional, x =posição axial, R =parâmetro reacional, k =constante cinética de 1ª ordem, t_h =tempo de detenção hidráulica, V =volume do biorreator, Q =vazão volumétrica de alimentação.

Para a resolução da Equação (4), foram adotadas as condições de contorno (CC) usadas por Wehner e Wilhelm (1956) ao obterem a solução analítica para o problema:

- CC1) $z = 0: f(0^-) = 1 = f(0^+) - d \frac{df(0^+)}{dz}$ (5)

- CC2) $z = 1: \frac{df(1)}{dz} = 0$ (6)

A CC1 representa a dispersão axial na entrada do biorreator enquanto que a CC2 estabelece a saída do biorreator como sendo o final do tratamento, não ocorrendo variações na concentração de poluente nem dispersão e reação a partir deste contorno.

2.3 Métodos Numéricos

Devido às condições de contorno serem dadas para dois valores distintos de z , o problema fica caracterizado como sendo um problema de valor no contorno, podendo ser resolvido por diferentes métodos, dentre os quais o *shooting method* (RAMIREZ, 1989; OLIVEIRA; MORILLA, 2016). A aplicação do *shooting method* à resolução do problema consistiu das etapas descritas a seguir.

Inicialmente, realizou-se a mudança de variável $y=df/dz$ na Equação (4), transformando a EDO de 2ª ordem original em um sistema equivalente de duas EDOs de 1ª ordem, dado por:

$$\begin{cases} \frac{df}{dz} = y & (7) \\ \frac{dy}{dz} = \frac{1}{d}(y + Rf) & (8) \end{cases}$$

O sistema de EDOs foi então integrado numericamente desde $z=0$ (entrada do reator) até $z=1$ (saída do reator) utilizando-se o método de Runge-Kutta-Gill de 4ª ordem com passo de integração variável (RAMIREZ, 1989; BEQUETTE, 1998; CONSTANTINIDES; MOSTOUFI, 1999).

Como o valor de $y(0)$ era desconhecido, atribuiu-se um valor inicial a $f(0^+)$ na condição de contorno de entrada (CC1), calculando-se o valor de $y(0)$ por essa condição. Conhecidos os valores de f e y em $z=0$, o sistema de EDOs era integrado e verificado se a condição de contorno na saída do reator (CC2) era satisfeita ou não. Em não sendo, o valor atribuído a $f(0^+)$ era iterado e a integração refeita, repetindo-se todo o procedimento até que a condição de contorno na saída do reator fosse cumprida.

Para a iteração do valor de $f(0^+)$ utilizou-se o método de Newton-Raphson (Constantinides e Mostoufi, 1999), determinando-se a raiz da seguinte equação algébrica não linear:

$$g(f(0^+)) = [y(1)]_{\text{calculado}} - [y(1)]_{\text{especificado}} = 0 \quad (9)$$

A derivada de $g(f(0^+))$ com relação à $f(0^+)$, necessária no método de Newton-Raphson, foi calculada numericamente usando a fórmula de diferença finita à frente.

A solução analítica para esse problema avaliada na saída do reator ($z=1$) é dada por (WEHNER; WILHELM, 1956; VON SPERLING, 1996):

$$f = \frac{4a \exp [1/(2d)]}{(1+a)^2 \exp [a/(2d)] - (1-a)^2 \exp [-a/(2d)]} ; a = \sqrt{(1+4kt_h d)} \quad (10)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentados os valores de f obtidos via solução analítica e via solução numérica para valores de d e kt_h típicos para reações de 1ª ordem. Analisando-se os dados da Tabela 1, pode-se afirmar que o *shooting method*, em conjunto com o método de Newton-Raphson, mostrou-se eficaz para a resolução do problema de valor no contorno referente ao caso da cinética de Michaelis-Menten em sua versão linearizada de 1ª ordem, fornecendo valores de f na saída do reator praticamente iguais aos calculados pela solução analítica para todos os valores de d e kt_h utilizados.

Uma prática comum na área de tratamento de efluentes é apresentar a solução da Equação (4) na forma de curvas de eficiência (E) versus kt_h , parametrizadas pelo número de dispersão d . A eficiência é definida como a porcentagem de degradação do poluente devido ao tratamento biológico do efluente, sendo dada por $E=(1-f)\times 100\%$. Na Figura 1 estão apresentadas curvas de eficiência de remoção de poluente em função de kt_h para diferentes números de dispersão. Comportamento característico para tais curvas pode ser observado, similar àquele reportado na literatura para a cinética de 1ª ordem (VON SPERLING, 1996).

kt_h	$d=0,5$		$d=1,0$		$d=2,0$	
	Solução Numérica	Solução Analítica	Solução Numérica	Solução Analítica	Solução Numérica	Solução Analítica
1,0	0,447398501	0,447398523	0,467655861	0,467655882	0,481772469	0,481772488
2,0	0,248551606	0,248551626	0,279387027	0,279387046	0,302114112	0,302114130
3,0	0,153723378	0,153723395	0,186411909	0,186411926	0,212115912	0,212115928
4,0	0,101564387	0,101564401	0,132637269	0,132637283	0,158710683	0,158710697
5,0	0,0702319831	0,0702319939	0,0984888855	0,0984888974	0,123738163	0,123738174
6,0	0,0502336170	0,0502336257	0,0754120907	0,0754121008	0,0993062537	0,0993062641
7,0	0,0368858811	0,0368858882	0,0591055522	0,0591055609	0,0814383638	0,0814383730
8,0	0,0276638442	0,0276638499	0,0471877124	0,0471877199	0,0679167804	0,0679167886
9,0	0,0211135959	0,0211136006	0,0382435508	0,0382435573	0,0570409440	0,0570409447
10,0	0,0163540813	0,0163540852	0,0313856837	0,0313856894	0,0490695681	0,0490695748

Tabela 1 – Fração de poluente (f) na saída do biorreator calculada pelas soluções numérica e analítica para diferentes valores de kt_h e d

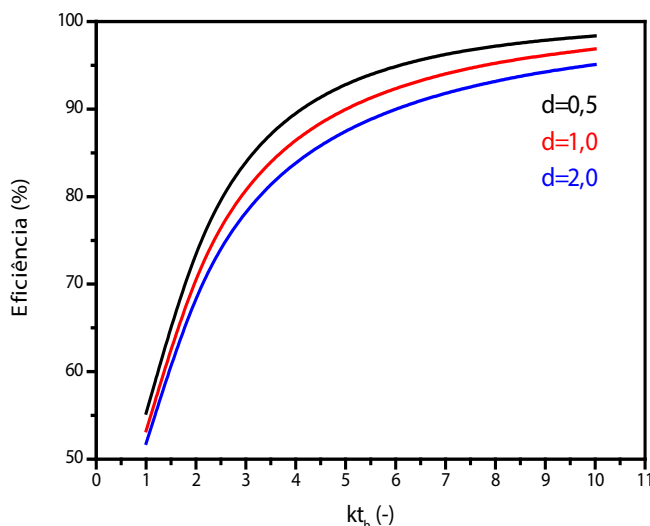


Figura 1 – Curvas de eficiência de tratamento obtidas via solução numérica para a versão linearizada de 1ª ordem da cinética de Michaelis-Menten

4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pode se concluir que os métodos numéricos utilizados mostraram-se apropriados e eficazes para a resolução do problema de valor

no contorno associado à modelagem matemática de biorreatores de tratamento de efluentes cujo comportamento hidrodinâmico é do tipo fluxo disperso e cuja cinética de degradação do poluente segue a forma linearizada de 1ª ordem da cinética de Michaelis-Menten. A metodologia pode ser igualmente aplicada a outras cinéticas de decomposição do poluente, incluindo a própria cinética de Michaelis-Menten em toda sua completude, configurando-se como uma ferramenta útil para projetos mais precisos dos biorreatores nos quais se conduz a despoluição das águas residuárias visando adequá-las às normas de controle ambiental.

REFERÊNCIAS

BEQUETTE, B. W. **Process dynamics: modeling, analysis, and simulation**. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall PTR, 1998.

CONSTANTINIDES, A.; MOSTOUFI, N. **Numerical methods for chemical engineers with MATLAB applications**. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall PTR, 1999.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1999.

METCALF; EDDY **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. Revised by George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. 4th ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

OLIVEIRA, S.C.; MORILLA, F.C. **Aplicação do shooting method no projeto de reatores de fluxo disperso empregados no tratamento biológico de efluentes** In: Anais do XXI COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, CE, 2016.

RAMIREZ, W. F. **Computational methods for process simulation**. Stoneham: Butterworth Publishers, 1989.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte, Editora da Universidade Federal de Minas Gerais: (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, v.2), 1996.

WEHNER, J.F.; WILHELM, R.H. **Boundary conditions of flow reactor**. Chem. Eng. Sci. 6(2): 89-93, 1956.

SIMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CICLOS A VAPOR PARA COGERAÇÃO DE BIOENERGIA NO SETOR SUCROENERGÉTICO

Welban Ricardo Ursino

UNESP – Universidade Estadual Paulista, FCF –
Faculdade de Ciências Farmacêuticas, PPG-EBB
– Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Biomateriais e Bioprocessos.
Araraquara – SP.

Samuel Conceição Oliveira

UNESP – Universidade Estadual Paulista, FCF –
Faculdade de Ciências Farmacêuticas, PPG-EBB
– Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Biomateriais e Bioprocessos.
Araraquara – SP.

RESUMO: Neste capítulo, avaliou-se a influência da pressão e da temperatura do vapor bem como a implementação de aquecedores regenerativos na eficiência térmica de ciclos de cogeração de bioenergia no setor sucroenergético. Para tanto, foram realizadas simulações matemáticas dos ciclos operando em condições de pressão e temperatura do vapor comumente utilizadas no setor (pressão de 67 bar, em temperaturas de 490 e 520°C e pressão de 100 bar, em temperaturas de 520 e 540°C) e temperatura da água de alimentação da caldeira variando entre 120 e 180°C, em incrementos de 20°C, sendo essas temperaturas atingidas usando-se pré-aquecedores regenerativos. As simulações foram baseadas em equações de balanço de massa e energia aplicadas ao sistema,

as quais foram resolvidas empregando-se o software *Cycle-Tempo*. Os resultados obtidos nas simulações confirmaram o ganho energético esperado com a implementação de pré-aquecedores regenerativos de alta pressão em ciclos de potência a vapor, representando uma alternativa viável para um melhor aproveitamento energético da biomassa residual (bagaço) gerada no processo de produção de açúcar e álcool.

PALAVRAS-CHAVE: Bioenergia, Cana-de-açúcar, Cogeração, Ciclo Regenerativo

ABSTRACT: In this chapter, it was evaluated the influence of pressure, temperature and the introduction of regenerative heaters in the thermal efficiency of bioenergy cogeneration cycles in the sugarcane industry. Thereunto, some mathematical simulations of the cycles were done, operating in pressure and steam temperature conditions commonly used in the industry (67 bar of pressure under temperatures of 490 and 520 °C, and 100 bar of pressure at 520 and 540°C of temperature) and the boiler's water feed temperature varying between 120 and 180 °C with temperature increments of 20 °C, these being the reached temperatures by using regenerative preheaters. The simulations were based on mass and energy conservation equations applied to the system, which were solved by using the Cycle-Time software.

The obtained results in the simulations confirmed the expected energy gain with the implementation of the high pressure regenerative preheaters in steam power cycles, representing a feasible alternative for a better energy use of residual biomass (sugar cane bagasse) generated in production processes of sugar and alcohol.

KEYWORDS: Bioenergy, Sugarcane, Cogeneration, Regenerative Cycle

1 | INTRODUÇÃO

Segundo Walter (1994), cogeração é um termo técnico usado para designar os processos de produção de energia combinada de calor e potência pelo uso da energia fornecida por uma fonte (combustíveis), independentemente do ciclo termodinâmico empregado. A cogeração no setor sucroenergético justifica-se pela grande quantidade de bagaço de cana gerada no processo de produção de açúcar e álcool, possibilitando a autossuficiência energética do setor (PELLEGRINI, 2009).

Em 2016, 35,2 TW.h de energia foram gerados a partir de bagaço de cana (incluindo o autoconsumo), sendo 21,2 TW.h exportado para o Sistema Integrado Nacional de Energia (SIN), o que representa cerca de 72% de toda a energia produzida por meio de biomassa e 5,7% da oferta interna de energia elétrica (OIEE) brasileira (619,7 TW.h).

Das cerca de 378 usinas existentes no Brasil somente 200 unidades comercializam energia elétrica, o que caracteriza a baixa eficiência ou inexistência de cogeração. Este cenário aponta para o enorme potencial energético que pode vir a ser explorado no Brasil pela utilização do biocombustível bagaço de cana.

É sabido que historicamente não se desenvolveu o hábito de avaliar a eficiência térmica de plantas de cogeração utilizando critérios racionais de engenharia tais como aqueles baseados em princípios de conservação de massa e energia. Esse comportamento deve-se ao fato de que, no passado, o bagaço era considerado um resíduo de pouco valor agregado, o que demandava a sua imediata eliminação dado o considerável volume de material que era gerado no processo, fazendo da queima a solução mais rápida e fácil para o problema.

Em ciclos de potência a vapor para cogeração, a energia térmica (calor) é comumente fornecida na forma de vapor para o processo industrial. A Figura 1 ilustra os principais fluxos de entrada e saída em um sistema de cogeração com fornecimento de vapor (calor) a determinado processo.

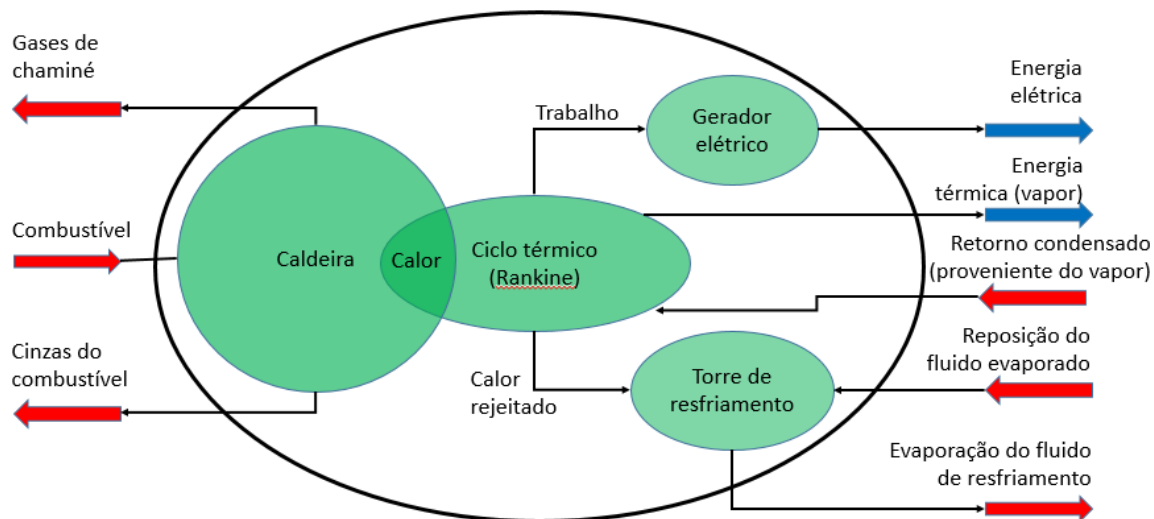


Figura 1 - Representação simplificada de um volume de controle referente a um sistema de potência a vapor utilizado para cogeração de energia em uma planta do setor sucroenergético

Considerando os fluxos de energia que entram e saem do volume de controle do sistema de cogeração termelétrica esquematizado na Figura 1, tem-se:

$$\dot{Q}_e = \dot{W}_{elet} + \Delta\dot{Q}_g + \Delta\dot{Q}_t + \Delta\dot{Q}_{cond} + \Delta\dot{Q}_{tub} + \Delta\dot{Q}_{cald} + \dot{Q}_{vap\ processo} - \dot{Q}_{cond}$$

onde:

\dot{Q}_e – fluxo de calor correspondente à energia liberada pela queima do combustível na fornalha da caldeira (kW);

\dot{W}_{elet} – potência elétrica produzida pelo gerador (kW);

$\Delta\dot{Q}_g$ – perda de potência no gerador elétrico (kW);

$\Delta\dot{Q}_t = \Delta Q_{int} - \Delta Q_{mec}$ – perdas internas e mecânicas na turbina (kW);

$\Delta\dot{Q}_{cond}$ – perdas de calor com a água de refrigeração no condensador da turbina (rejeição de calor para a fonte fria) (kW);

$\Delta\dot{Q}_{tub}$ – perdas de calor para o meio ambiente através das tubulações entre a caldeira e a turbina (kW);

$\Delta\dot{Q}_{cald}$ – perdas de calor na caldeira (kW);

$\dot{Q}_{vap\ processo}$ – fluxo de calor fornecido ao processo na forma de vapor d'água (kW);

\dot{Q}_{cond} – fluxo de energia térmica devolvido ao sistema pelo retorno de condensado (kW).

A cogeração de energia em usinas sucroenergéticas é realizada por meio do ciclo de Rankine, o qual consiste na geração de vapor de alta pressão em uma caldeira, sendo este alimentado a uma turbina que realiza trabalho por meio da expansão isoentrópica do vapor, trabalho esse convertido em energia elétrica por um gerador. A Figura 2 ilustra as correntes e equipamentos do ciclo de Rankine em sistema de cogeração CEST (*Condensing-Extraction Steam Turbine*) aplicado ao setor sucroenergético.

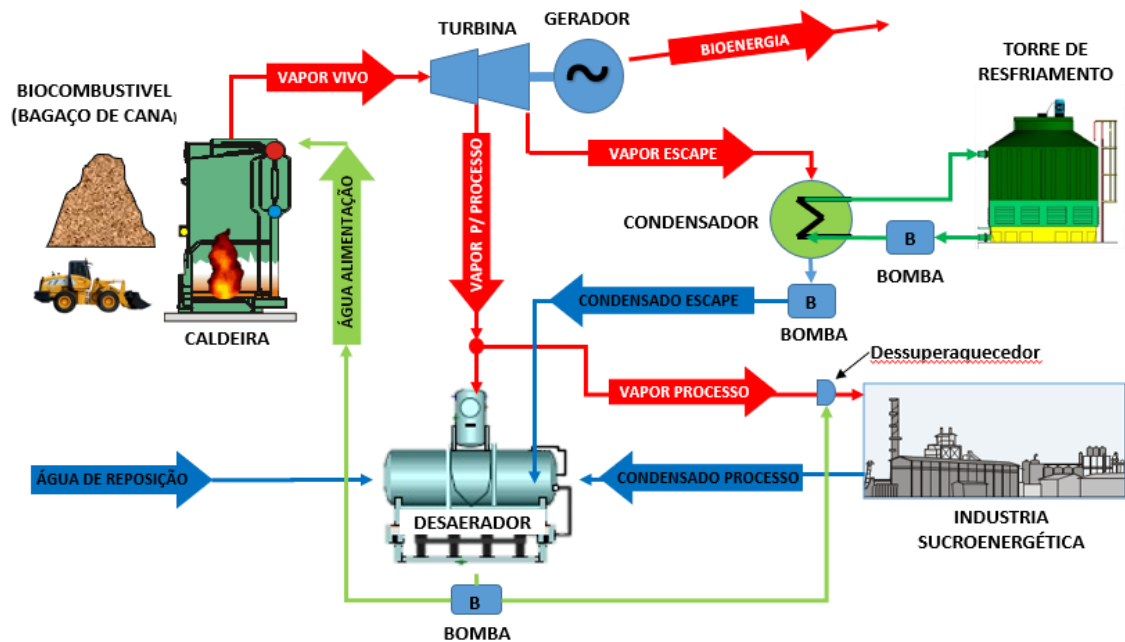


Figura 2- Sistema CEST de cogeração de energia no setor sucroenergético (adaptado de Pietro (2003))

Com diversos benefícios, a cogeração apresenta-se como a alternativa mais viável para atender a demanda térmica e elétrica de grandes indústrias, além da rentabilidade ao exportar o excedente de energia produzido.

Segundo Lora (2004), é possível obter ganho energético no ciclo implementando-se aquecedores regenerativos, os quais atuam reduzindo o calor rejeitado no processo. Aquecedores regenerativos são trocadores de calor que utilizam como fonte térmica o vapor proveniente de extrações da turbina para pré-aquecer a água de alimentação da caldeira.

Com foco na questão da autossuficiência energética, o presente capítulo tem como objetivo principal demonstrar, por meio de simulações, a necessidade de implementação de sistemas de cogeração no setor sucroenergético, calculando o ganho de energia elétrica gerada por cada tonelada de cana processada em diferentes condições operacionais de pressão e temperatura do vapor. É também avaliada a utilização de aquecedores regenerativos de alta pressão para pré-aquecimento da água de alimentação da caldeira visando ao aumento da eficiência térmica do ciclo.

2 | METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do estudo foram analisados sistemas CEST (*Condensing-Extraction Steam Turbine*) comumente empregados no setor sucroenergético, operando com água de alimentação da caldeira a 120°C e único aquecedor aberto (desaerador). Sistemas CEST possuem melhor flexibilidade operacional, podendo a geração de energia elétrica ser mantida independente do consumo de energia térmica no processo industrial. Neste arranjo, o vapor (energia térmica) não direcionado ao

processo industrial continua a se expandir na turbina, gerando trabalho, condensando-se ao final e retornando ao ciclo. Como vantagem, todo o bagaço pode ser utilizado, maximizando, assim, a geração de energia elétrica.

Visando ao aumento da eficiência térmica no ciclo CEST foram simuladas condições operacionais com a implementação de pré-aquecedor regenerativo para elevar a temperatura da água de alimentação da caldeira até 140, 160 ou 180°C dependendo das propriedades do vapor extraído da turbina e retornado ao pré-aquecedor (Figura 3).

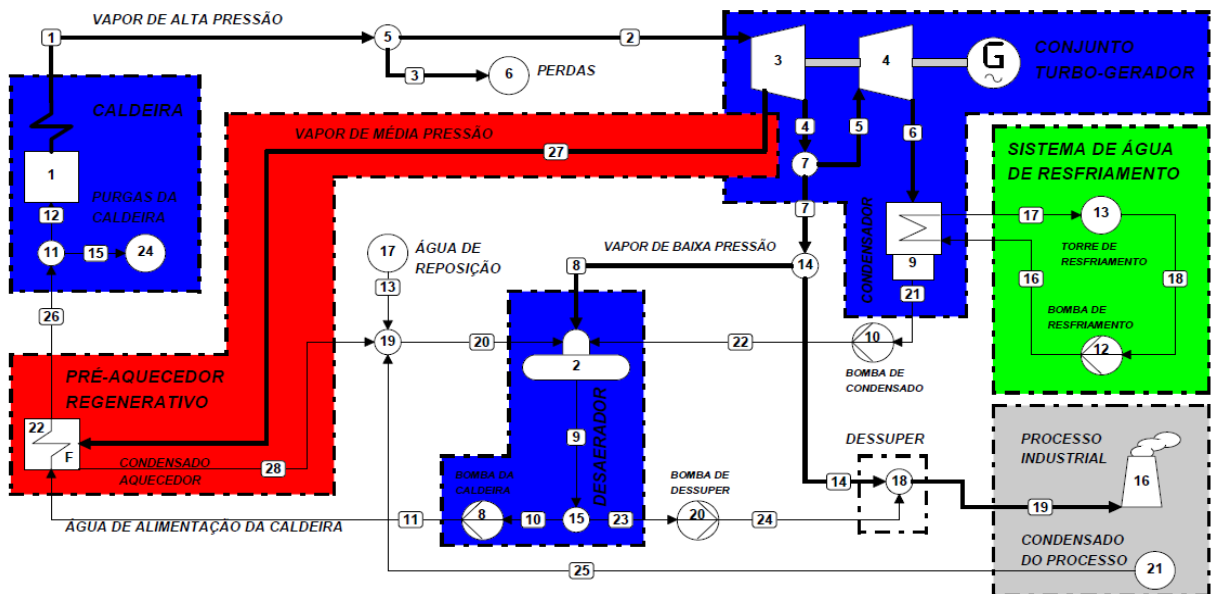


Figura 3 – Fluxograma de um ciclo de potência a vapor aplicado no setor sucroenergético com a implementação de aquecedor regenerativo de alta pressão (adaptado de Pietro (2003))

Para ambas as configurações de ciclo (sem e com aquecedor regenerativo) foram simuladas as seguintes condições de pressão e temperatura do vapor na saída da caldeira:

- pressão de 67 bar(a) à temperaturas de 490°C e 520°C;
- pressão de 100 bar(a) à temperaturas de 520°C e 540°C.

A modelagem matemática dos ciclos térmicos foi realizada a partir da elaboração de equações de balanço de massa e energia sobre o sistema (Tabela 1), as quais foram resolvidas utilizando-se o software *Cycle-Tempo*.

Turbina	$\dot{W}_t = \sum_{e: entrada} (\dot{m}_e \cdot h_e) - \sum_{s: saída} (\dot{m}_s \cdot h_s)$
Caldeira	$\dot{Q}_{ec} = \dot{m}_v (h_e - h_s) / \eta_{cald}$
Aquecedores regenerativos	$\sum_{e: entrada} (\dot{m}_e \cdot h_e) = \sum_{s: saída} (\dot{m}_s \cdot h_s)$
Consumo de combustível	$\dot{m}_{comb.} = \dot{Q}_{ec} / PCI_{comb.}$

Tabela 1 – Balanços de energia sobre os principais componentes do ciclo Rankine

Para as simulações, considerou-se uma unidade sucroenergética sem acionamentos mecânicos por turbinas, utilizando apenas vapor saturado para processo a 2,5 bar (pressão absoluta), para produção de açúcar e álcool. Consumo de 400 kg de vapor por tonelada de cana processada foi adotado como um valor adequado às plantas atuais (CASTRO et al., 2010). Considerou-se que 1000 kg de cana-de-açúcar moída geram 250 kg de bagaço com 50% de umidade e poder calorífico inferior (PCI) de 1790 kcal/kg (GOMES et. al, 2006). Recuperação de 95% do condensado do vapor enviado ao processo foi considerada de acordo com a análise exérgica realizada por Pellegrini (2009) para uma usina sucroalcooleira tradicional. Considerando o sistema hipoteticamente empregado para a coleta de condensado despressurizado, foi fixada a temperatura de 100°C para o condensado retornado ao desaerador.

Com base em dados de fabricantes foi fixada a eficiência da caldeira (base PCI) em 88%, eficiência isentrópica do turbo-gerador em 82% e eficiência do conjunto redutor-gerador em 95%. Como parâmetros adicionais para as simulações foram fixadas perdas de 2,5% de água devido às descargas da caldeira, 0,5% de perdas de vapor de alta pressão, declínio de 2 bar e de 10°C na tubulação de interligação entre a caldeira e a turbina e reserva de 5% do bagaço disponível para paradas e partidas da caldeira.

Para o cálculo da eficiência térmica do ciclo utilizou-se a fórmula clássica de Rankine segundo a qual a eficiência é dada pela razão entre a quantidade de energia convertida em trabalho líquido e aquela fornecida ao fluido de trabalho (MORAN; SHAPIRO, 2011):

$$\eta_{Rankine\ bruto} = \frac{\dot{W}_t}{\dot{Q}_e} \quad \text{ou} \quad \eta_{Rankine\ liquido} = \frac{\dot{W}_t - \dot{W}_b}{\dot{Q}_e}$$

onde:

η – rendimento (%);

\dot{W}_t – potência da turbina (kW);

\dot{W}_b – potência fornecida à bomba (kW);

\dot{Q}_e – fluxo de calor de entrada, liberado na combustão (kW).

Nessa fórmula de Rankine não se considera o fornecimento de energia térmica a determinada fonte externa, o que é considerado no cálculo da eficiência térmica artificial. No cálculo dessa eficiência, considera-se que a energia utilizada pela planta de cogeração para gerar energia elétrica é dada pela diferença entre a energia total liberada na combustão e aquela utilizada para gerar calor em um sistema convencional (NOGUEIRA et al., 2004):

$$\eta_A = \frac{\dot{W}}{\dot{Q}_e - \frac{\dot{Q}_u}{\varepsilon_b}}$$

onde:

η_A – eficiência térmica artificial (%);

ε_b – rendimento do sistema convencional de fornecimento de calor (caldeira) (%);

\dot{Q}_u – fluxo de calor útil produzido e fornecido à fonte externa (kW);

\dot{Q}_e – fluxo de calor de entrada, liberado na combustão (kW).

O fluxo de calor fornecido ao processo (\dot{Q}_u) é dado pela seguinte equação:

$$\dot{Q}_u = (\dot{m}_{vapor} * h_{vapor}) - (\dot{m}_{condensado} * h_{condensado})$$

onde:

\dot{m}_{vapor} – fluxo de massa de vapor fornecido à fonte externa (kg/s);

$\dot{m}_{condensado}$ – fluxo de massa de condensado retornado da fonte externa (kg/s);

h_{vapor} – entalpia do vapor fornecido a fonte externa (kJ/kg);

$h_{condensado}$ – entalpia do condensado retornado da fonte externa (kJ/kg);

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ganho energético, em relação ao ciclo convencional, obtido com o pré-aquecimento da água de alimentação da caldeira utilizando aquecedores regenerativos é apresentado na Tabela 2. Nesta tabela pode-se observar que o ganho varia entre 1,63 e 3,89%, valores aparentemente pequenos, mas que, para uma unidade na qual fossem processadas 3 milhões de toneladas de cana e utilizado ciclo térmico operando a 100 bar, 540°C e temperatura da água de caldeira de 120°C, poderiam aumentar em até 12.780 MW.h/ano a geração de energia com a instalação de aquecedor regenerativo para pré-aquecimento da água da caldeira até uma temperatura de 180°C. Esse excedente de energia seria suficiente, por exemplo, para atender a demanda anual de 5.325 residências familiares com consumo médio de 200 kW.h/mês.

Pressão e temperatura de vapor na caldeira	Temperatura da água: 140°C	Temperatura da água: 160°C	Temperatura da água: 180°C
67 bar(a), 490 °C	1,67 %	2,72 %	3,17 %
67 bar(a), 520 °C	1,63 %	2,65 %	3,09 %
100 bar(a), 520 °C	1,87 %	3,09 %	3,79 %
100 bar(a), 540 °C	2,01 %	3,20 %	3,89 %

Tabela 2 – Ganho energético obtido em ciclos regenerativos com pré-aquecedores regenerativo de água

A Figura 4 apresenta os valores de geração de energia no ciclo regenerativo em função das diferentes condições operacionais de pressão e temperatura utilizadas, informando para fins de comparação, a energia gerada no ciclo convencional operado à temperatura de água de alimentação da caldeira de 120°C. Analisando-se a Figura 4, pode-se constatar que há um ganho energético com a utilização de pré-aquecedores regenerativos para todas as condições operacionais simuladas, obtendo-se ganhos mais elevados para as condições mais extremas de operação (maiores pressões e temperaturas do vapor).

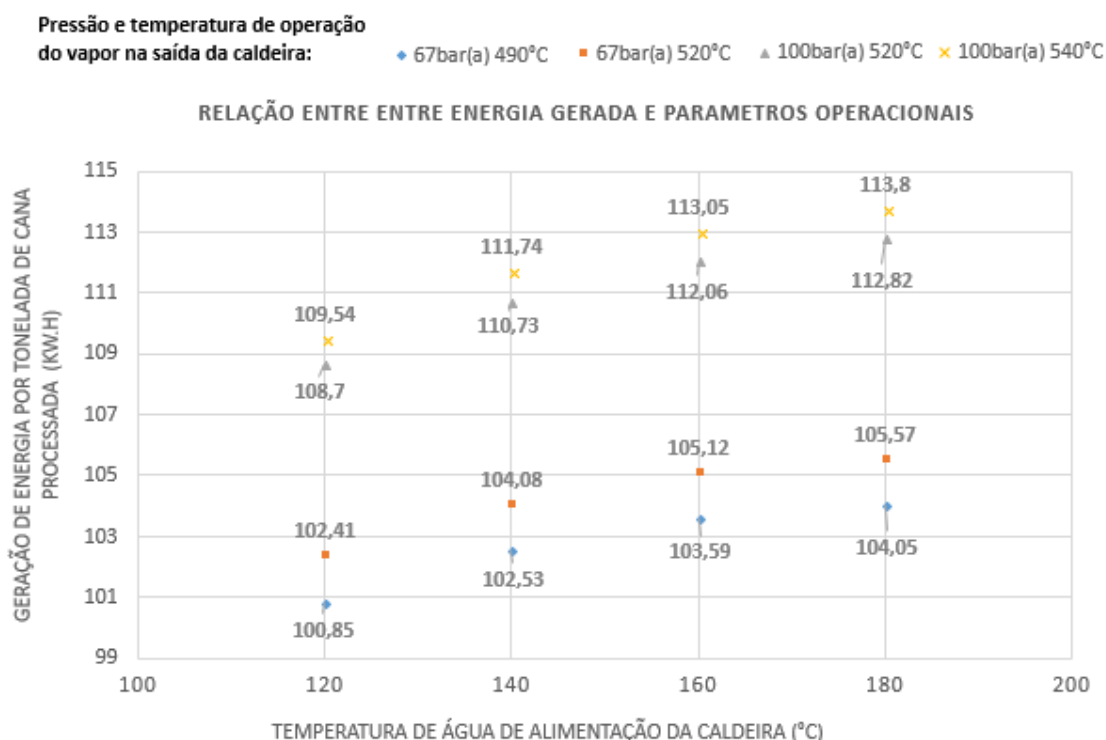


Figura 4 – Geração de energia elétrica por tonelada de cana processada nos ciclos

Visando comparar os valores calculados de eficiência, as Figuras 5 e 6 mostram, respectivamente, a eficiência térmica calculada pela equação de Rankine e aquela calculada considerando o fluxo de calor fornecido para fonte externa (eficiência artificial).

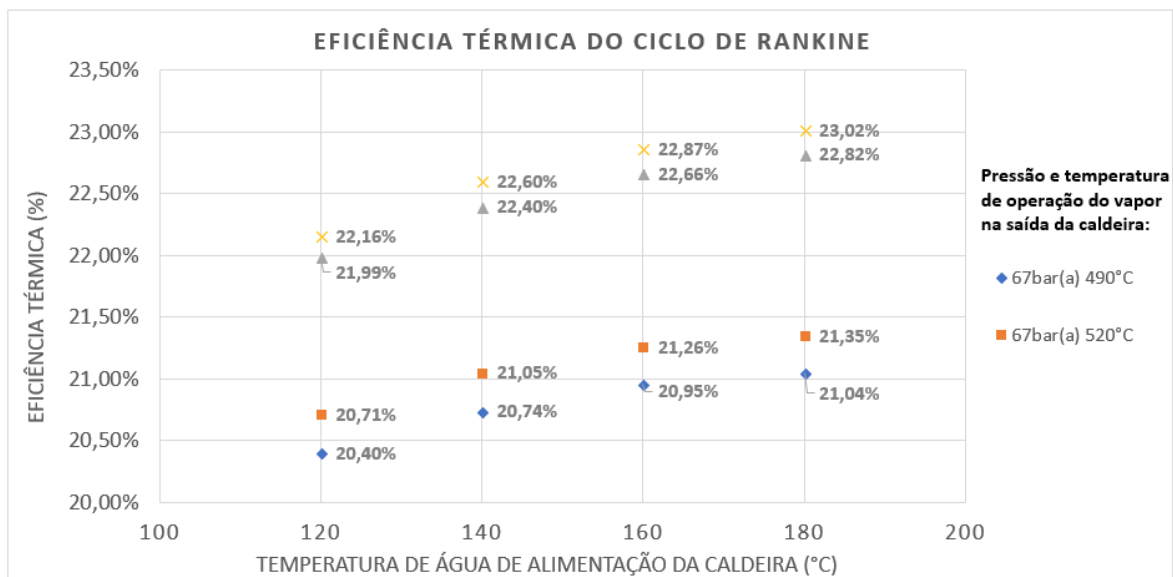


Figura 5 – Eficiência térmica de Rankine

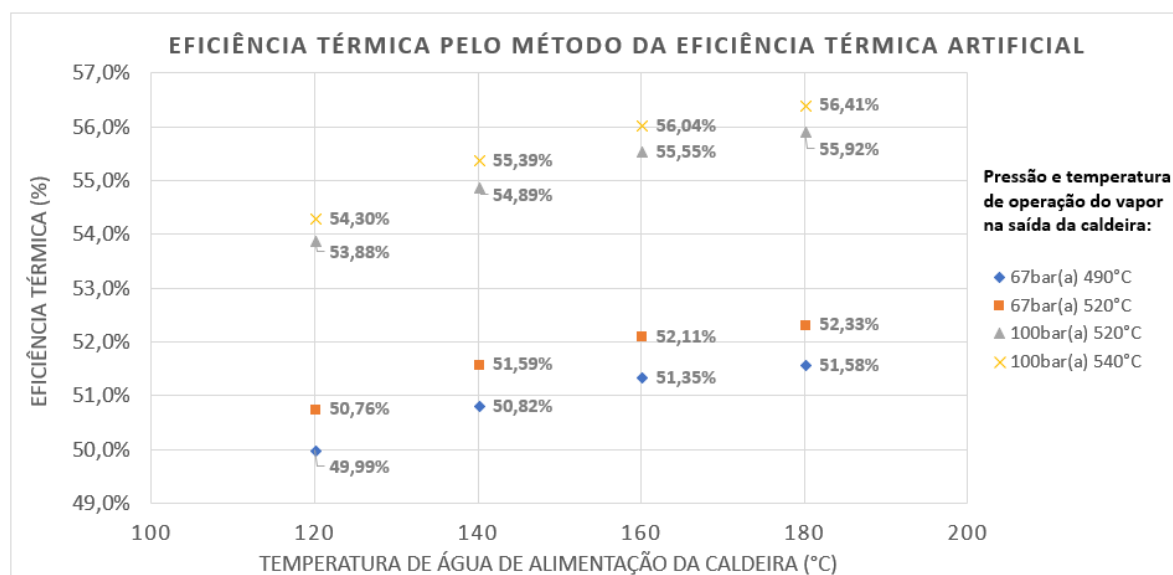


Figura 6 – Eficiência térmica artificial

Quando comparando sistemas de potência a vapor com fornecimento de cargas térmicas diferentes, o valor da eficiência artificial pode fornecer a falsa impressão de que o maior consumo de energia térmica pela fonte externa é benéfico para o sistema de cogeração, entretanto, esse valor considera apenas a utilização da energia proveniente do combustível que é transformada em energia elétrica ou fornecida ao processo como energia térmica. Portanto, unidades que consomem menor carga térmica em seus processos, possuem maior quantidade de energia disponível para conversão em energia elétrica.

4 | CONCLUSÃO

Neste capítulo, demonstrou-se que a implementação de pré-aquecedores regenerativos em ciclos de potência a vapor proporciona um ganho energético que

se torna maior quando o ciclo é operado a altas pressões e temperaturas do vapor. Entretanto, a escolha das condições operacionais mais apropriadas dependerá dos custos de aquisição dos equipamentos bem como do tempo de retorno do investimento pretendido para o empreendimento. Sabe-se que os custos dos equipamentos aumentam com o aumento da pressão e temperatura operacionais e que o custo de instalação do pré-aquecedor regenerativo deve também ser considerado na análise de viabilidade técnico-econômica, consistindo a determinação das melhores condições operacionais em um problema de otimização de processo.

Os resultados obtidos mostram que a eficiência térmica do ciclo é mais propriamente avaliada utilizando-se a equação clássica de Rankine do que a equação que considera o fluxo de calor fornecido para fonte externa (eficiência artificial).

REFERÊNCIAS

CASTRO J. C., BRANDÃO R., DANTAS G. A. **O potencial da bioeletricidade, a dinâmica do setor e o custo estimado dos investimentos**. Rio de Janeiro, 2010

GOMES S. C., PARAÍSO P. R., ANDRADE C. M. G. **Análise preliminar da viabilidade de cultivos florestais para produção de energia elétrica**. Revista técnico-científica da área de energia, Paraná, n. 4, p. 32-41, 2006.

LORA, E. E. **Centrais térmicas a vapor**. In: LORA, E. E. S; NASCIMENTO, M. A. R. GERAÇÃO TERMELÉTRICA: Planejamento, Projeto e Operação. Rio de Janeiro: Interciência, 2004, 2 v. p.633-67.

NOGUEIRA, L. A. H.; TEIXEIRA, F. N.; CARVALHO, F. R. **Cogeração e Geração Distribuída**. In: LORA, E. E. S; NASCIMENTO, M. A. R. GERAÇÃO TERMELÉTRICA: Planejamento, Projeto e Operação. Rio de Janeiro: Interciência, 2004, 2 v. p.743-787.

PELLEGRINI, L. F. **Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade**, 2009. 350f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PIETRO, M. G. S. **Alternativas de Cogeração na Indústria Sucro-Alcooleira, Estudo de Caso**, 2003. 255f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

WALTER, A. C. S. **Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade**, 1994. 263f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

AVALIAÇÃO DE ÓLEOS DE SOJA COM DIFERENTES ORIGENS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL VIA ROTA METÍLICA

Melissa Rafaela Wolf

Pontifícia Universidade Católica do Paraná,
Departamento de Engenharia Química (Escola
Politécnica)
Curitiba – Paraná

Isabela Silveira Tobias Perassi

Pontifícia Universidade Católica do Paraná,
Departamento de Engenharia Química (Escola
Politécnica)
Curitiba – Paraná

Nadine de Assis

Pontifícia Universidade Católica do Paraná,
Departamento de Engenharia Química (Escola
Politécnica)
Curitiba – Paraná

Fulvy Antonella Venturi Pereira

Pontifícia Universidade Católica do Paraná,
Departamento de Engenharia Química (Escola
Politécnica)
Curitiba – Paraná

RESUMO: Na busca por combustíveis alternativos com o propósito de minimizar o consumo de derivados de petróleo devido à alta emissão de gases poluentes, o biodiesel tem-se apresentado como uma alternativa acessível. Produzido a partir da transesterificação de óleos e gorduras na presença de álcool de cadeia curta, tem características que podem interferir no desempenho dos motores de combustão

interna. Desta forma, neste estudo objetivou-se realizar e analisar a produção de biodiesel via rota metílica a partir de óleo de soja virgem e residual (usado em frituras), na presença de hidróxido de sódio como catalisador, utilizando um planejamento experimental na otimização. Comparando o produto obtido oriundo de cada matéria-prima utilizada, avaliou-se suas características com intenção de obter um produto viável economicamente e atender aos padrões de qualidade para sua utilização no Brasil. Após testes e aperfeiçoamentos no procedimento, obteve-se elevado rendimento (97,53%) e valores satisfatórios para as propriedades físico-químicas do biocombustível.

PALAVRA CHAVE: Biodiesel; Biocombustível; Metanol; Óleo de Soja.

ABSTRACT: Searching alternative fuels with the purpose of minimizing the consumption of oil derivatives, which emit large amounts of polluting gases, biodiesel presents itself as an accessible alternative. This biofuel produced from the transesterification of oils and fats in the presence of short chain alcohol has characteristics that may interfere with the performance of internal combustion engines. Therefore, the aim of this study was to conduct and analyze the production of biodiesel via methyl route from virgin and residual (used in frying) soybean oil, in the presence of sodium

hydroxide as a catalyst, using an experimental design in the optimization. Comparing the product obtained from each raw material used, its characteristics were evaluated with the intention of obtaining a viable product and meeting the quality standards for its use in Brazil.

After tests and improvements in the procedure, it was possible to obtain a high yield (97,53%) and satisfactory values for the physicochemical properties of the biofuel.

KEYWORDS: Biodiesel; Biofuels; Methanol; Soybean Oil.

1 | INTRODUÇÃO

Os derivados de combustíveis fósseis compõem as principais fontes energéticas no Brasil e no mundo, porém, se explorados de forma e quantidade inadequadas, podem se esgotar rapidamente (RAMOS *et al.*, 2011). Segundo Lôbo *et al.* (2009), com o propósito de atender a demanda energética mundial e devido à grande poluição causada pela queima de combustíveis fósseis como carvão, gasolina e óleo diesel, as buscas por fontes de energia alternativas estão em constante crescimento. Consequentemente, o uso da energia oriunda da biomassa está crescendo, sendo essa considerada uma ótima opção para substituir estes poluentes, pois é capaz de minimizar os problemas causados pelos mesmos.

Como alternativa ao diesel mineral, pode-se usar o biodiesel - um biocombustível atóxico, oriundo de fontes renováveis e que emite quantidades de gases poluentes inferiores aos derivados de petróleo nos processos de combustão. Além disso, proporciona menores desgastes nos motores de combustão interna e baixo risco de explosão, podendo ser utilizado em forma de mistura com o mesmo sem necessitar alterações no motor para a sua utilização (LÔBO *et al.*, 2009; VILLADIEGO *et al.*, 2015).

Obtido principalmente a partir da transesterificação catalítica básica dos triglicerídeos de gorduras e óleos com álcoois, como o metanol e o etanol, a reação de produção de biodiesel tem como subproduto o glicerol. De acordo com Lôbo *et al.* (2009), o rendimento desta reação depende muito do catalisador utilizado, do tipo do óleo, assim como do álcool, entre outros. O metanol, álcool muito empregado para transesterificação em escala comercial pelo alto rendimento e baixo custo, é altamente reativo, resultando em menor temperatura e tempo de reação, sendo assim, mais rápido e fácil do que o etanol, apesar deste último ser menos tóxico e renovável, produzido a partir de biomassa.

Em conformidade com Villadiego *et al.* (2015), as matérias-primas usadas habitualmente na produção de biodiesel são óleos de sementes oleaginosas, como girassol, soja, coqueiro, entre outras. Porém, a utilização destes requer extensos espaços para plantações e grande quantidade de água para regá-las, podendo gerar grandes despesas. Para resolver tal problema, cita-se a possibilidade da utilização de óleos residuais, ou seja, óleos que já foram utilizados para frituras em domicílios e restaurantes, gerando ainda um destino para os mesmos e evitando a poluição de

lagos e rios.

Conforme Barradas Filho (2015), Dapieve (2015) e Ramos *et al.* (2011), o biodiesel vem ganhando vários programas de incentivo à produção e uso nas últimas décadas, sendo que no Brasil as tentativas de implementação de biodiesel foram introduzidas na década de 1970. A produção de biodiesel a partir de óleo de soja é predominante no país, seguida por gordura bovina.

Desta forma, o presente estudo objetivou a obtenção do biodiesel a partir de óleo de soja residual e virgem via rota metálica, realizando a comparação de características e propriedades físico-químicas entre os óleos utilizados no processo e seus produtos. Visando melhoria nos resultados, um procedimento experimental de otimização foi elaborado variando o tempo de reação e a proporção entre óleo, metanol e catalisador, pretendendo aumentar o rendimento da reação e obter-se um produto dentro dos padrões requeridos e que possibilite bom funcionamento do motor.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Produção de Biodiesel

Primeiramente, realizou-se uma filtração a vácuo no óleo residual para remover impurezas oriundas de utilizações anteriores e armazenou-o em frasco fechado, sendo esta etapa a única diferença entre os processos de produção a partir de óleo virgem do óleo residual.

Mensurou-se 250 mL de metanol com auxílio de uma proveta e transferiu-o para um béquer de 500 mL, juntamente com 5,0 g de hidróxido de sódio P.A.. Os reagentes foram misturados com auxílio de agitador mecânico até completa dissolução do catalisador. Posteriormente, 500 mL de óleo de soja foram aquecidos até 45 °C e adicionou-se a mistura de metanol e catalisador. Homogeneizou-se a mistura com o agitador magnético durante 5 minutos e posteriormente, mais 5 minutos com auxílio de bastão de vidro. A mistura foi colocada em um funil de decantação por aproximadamente 24 horas, até completa separação de fases. A glicerina, de cor escura e depositada no fundo do funil de separação, foi retirada e armazenada em frasco âmbar.

Subseqüentemente, realizou-se uma lavagem no biodiesel, constituída pelo mesmo volume de água em relação ao biodiesel, aquecida a 90 °C e colocada no funil de separação, seguida de leve agitação e decantação até completa separação das fases. Após, a água contendo o excesso de metanol foi retirada e realizou-se uma filtração a vácuo no produto. Em seguida, verificou-se a massa e o volume do biodiesel formado e armazenou-o em frasco âmbar.

2.2 Otimizações

Com o propósito de otimização dos resultados obtidos com o procedimento experimental acima descrito, realizou-se um planejamento fatorial 2³, variando o tempo

de reação, a massa do catalisador e a proporção metanol:óleo utilizada, parâmetros com grande influência no rendimento do produto. Permaneceram constantes durante todo o procedimento, o volume de óleo utilizado (500 mL) e a temperatura de reação. A Tabela 1 apresenta os ensaios realizados.

Ensaio	Razão volumétrica óleo:metanol	Massa de catalisador (g)	Tempo de reação (min)
1	4:1	2,5	6
2	1:1	7,5	20
3	4:1	2,5	20
4	4:1	7,5	6
5	1:1	2,5	20
6	1:1	7,5	6
7	4:1	7,5	20
8	1:1	2,5	6
9	2:1	5,0	10

Tabela 1 – Ensaios realizados no planejamento experimental

Fonte: o autor, 2017.

2.3 Caracterização do Biodiesel e do Óleo de Soja utilizado

Para a caracterização do produto obtido, realizou-se as análises seguintes.

Massa específica: Determinou-se a aproximadamente 20°C com auxílio de um densímetro com escala 0,8 a 0,9 g/mL. Os ensaios foram realizados em triplicata por amostra.

Índice de acidez: Determinou-se o índice de acidez através da titulação com solução de hidróxido de potássio 0,1 mol/L, conforme a norma ASTM D2500-05 descrita por Chendynski et al (2014).

Ponto de névoa: Verificado de acordo com norma ASTM D2500, citada por Dapieve (2015), onde monitorou-se o resfriamento da amostra em banho de gelo, verificando a presença de pequenos sedimentos.

Teor de umidade: 5 g da amostra foram pesadas, colocadas em cadinho já dessecado com o auxílio da pipeta e levados à estufa a 105 °C. Após 24 horas, retirou-se a amostra da estufa e pesou-se. O teor de umidade foi calculado através da Equação 1, descrita por Oliveira et al. (2015), onde TU indica o teor de umidade, v_f o volume final e v_i o volume inicial de amostra.

$$TU = \frac{v_f - v_i}{v_i} * 10$$

(Equação 1)

Para o óleo de soja, analisou-se a massa específica e o índice de acidez, seguindo

a mesma metodologia já citada.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise de Rendimento da Reação

O rendimento da reação de transesterificação foi calculado fundamentando-se na massa de óleo de soja inicial e na massa do biodiesel obtida ao final da reação, segundo a Equação 2.

$$Re = \frac{\text{massa de biodiesel obtida}}{\text{massa de óleo utilizada}} * 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Segundo Santos (2015), o rendimento da reação é um fator bastante importante economicamente e pode ser afetado com a mudança no tempo de reação, na temperatura e também pelas condições em que as matérias-primas se encontram, como índice de acidez e umidade do óleo. A Tabela 2 apresenta o rendimento das reações de transesterificação no ponto central do planejamento experimental.

Óleo	Virgem	Residual
Re (%)	97,53 ± 0,02	94,13 ± 0,52

Tabela 2 – Rendimentos das reações de transesterificação

Fonte: o autor, 2017.

A alta pureza dos reagentes e matéria-prima explica o alto rendimento obtido nos experimentos. Pode-se observar uma diferença no rendimento do biodiesel a partir do óleo virgem e do óleo residual, a qual pode-se fundamentar no fato de que, por mais que o óleo residual tenha passado apenas por um processo de cocção e seja realizada uma filtração à vácuo anteriormente a reação, o mesmo pode conter pequenas impurezas, maior umidade e índice de acidez mais elevado (SANTOS, 2015). A Figura 1 retrata o biodiesel obtido a partir da matéria-prima diferenciada.

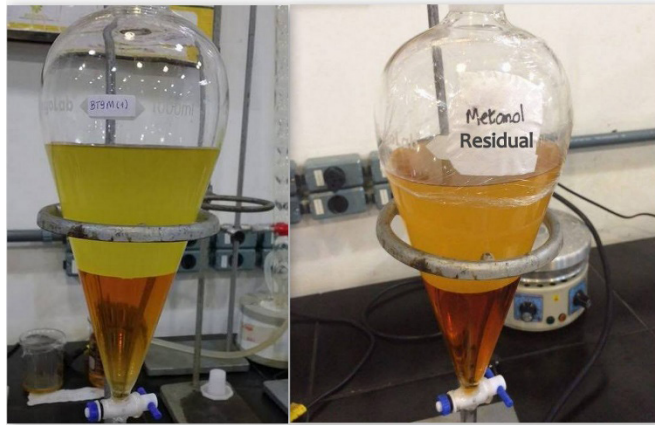


Figura 1 – Biodiesel a partir de óleo virgem e óleo residual, respectivamente

Fonte: o autor, 2017.

Pode-se observar a diferença na coloração do biodiesel, devido à maior acidez e impurezas do óleo de fritura.

3.2 Otimizações

A Tabela 3 apresenta o rendimento das reações para o planejamento experimental realizado. Os ensaios 2, 5, 6 e 8 apresentaram rendimento inferior aos demais. Pode-se observar que para esses ensaios, utilizou-se uma razão volumétrica 1:1 (óleo:metanol), ou seja, maior volume de metanol no meio reacional. Nestes casos, houve maior quantidade de sabão e de emulsões formadas, dificultando a separação do produto final e ocasionando grandes perdas, principalmente na lavagem do produto final (MOREIRA, 2009).

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rendimento (%)	95,68	62,19	95,69	89,34	56,78	55,84	90,43	86,49	97,53

Tabela 3 – Rendimento das Reações de Transesterificação

Fonte: o autor, 2016.

A Figura 2 apresenta um contorno da resposta do rendimento da reação, com o tempo de reação constante. Assim, pode-se observar que a menor massa de catalisador e razão volumétrica **óleo:metanol** resultaram em maior rendimento de reação, conforme os ensaios BT1, BT3 e BT9 demonstrados na Tabela 3.

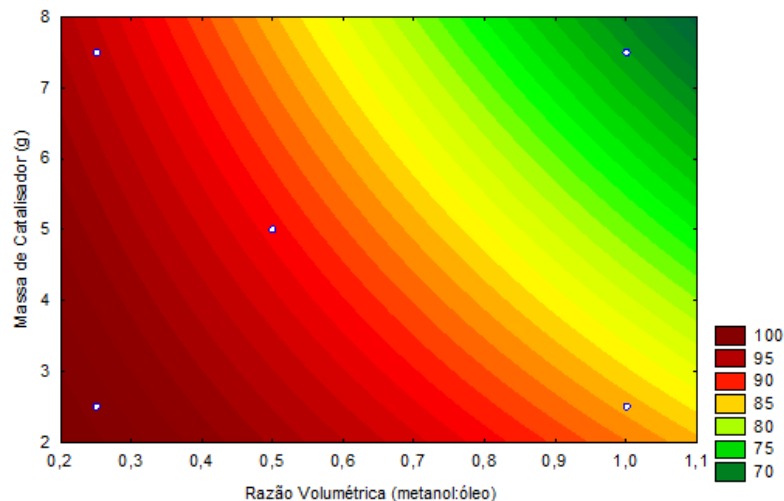


Figura 2 – Contorno de resposta do rendimento com variação da massa do catalisador e vazão volumétrica (metanol:óleo)

Fonte: o autor, 2017.

Ainda, pode-se constatar que o tempo de reação não teve grande influência no rendimento da reação, pois comparando os ensaios 1 e 3, por exemplo, onde manteve-se a mesma razão volumétrica óleo:metanol e a mesma quantidade de catalisador, variando apenas o tempo de reação, observa-se pouca variação no volume de biodiesel obtido.

3.3 Caracterização do Óleo de Soja utilizado e do Biodiesel

Para caracterização do biodiesel produzido, o óleo de soja também foi analisado, pois suas propriedades físico-químicas interferem diretamente no rendimento e na qualidade do produto obtido, sendo então muito importante para o processo (Santos, 2010). Assim, as propriedades dos óleos utilizados são apresentadas na Tabela 4.

Óleo	ρ (kg/m ³)	IA (mg KOH/g óleo)
Residual	905,0 ± 1,000	0,763 ± 0,103
Virgem	914,0 ± 0,034	0,478 ± 0,093

Tabela 4 – Propriedades dos óleos utilizados

Fonte: A autora, 2016.

As massas específicas obtidas estão condizentes com as avaliadas por Santos (2010) e a pequena diferença obtida entre os dois óleos provavelmente se deve a algumas alterações ocasionadas pela temperatura durante o processo de cocção. Ainda conforme Santos (2010), índices de acidez acima de 2 mg KOH/g óleo podem afetar negativamente o rendimento da reação. Os valores obtidos são considerados pequenos para impactar no rendimento da reação.

As características do biodiesel analisadas são evidenciadas na Tabela 5, para os

principais ensaios realizados.

Biodiesel	ρ (kg/m ³)	IA (mg KOH/g óleo)	Ponto de Névoa (°C)	TU (%)
Residual	877,4 ± 2,30	0,670 ± 0,222	0 ± 1	0,1282 ± 0,077
1	879,4 ± 9,71	0,322 ± 0,064	0 ± 1	0,2291 ± 0,202
3	882,8 ± 0,84	0,389 ± 0,101	0 ± 1	0,2582 ± 0,204
4	876,0 ± 0,64	0,276 ± 0,001	-1 ± 1	0,1393 ± 0,068
7	893,3 ± 2,59	0,312 ± 0,066	0 ± 1	0,7883 ± 0,085
9	881,0 ± 1,80	0,347 ± 0,097	-1 ± 1	0,1352 ± 0,085

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas dos biodieseis obtidos

Fonte: o autor, 2016.

A massa específica do biodiesel influencia no funcionamento e desempenho do motor. De acordo com a norma ANP 07/2008, este parâmetro deve estar entre 850 e 900 kg/m³. Todos os ensaios atenderam à essa exigência (LÔBO et al., 2009).

Ainda de acordo com esta norma, o índice de acidez reflete o grau de degradação do produto durante sua armazenagem e tem um limite máximo de 0,5 mg KOH/g amostra. O biodiesel obtido a partir de óleo residual obteve leve elevação neste parâmetro, provavelmente devido à matéria-prima ser mais ácida do que o óleo virgem.

O ponto de névoa é a temperatura onde se observa a formação dos primeiros cristais de hidrocarbonetos quando o biodiesel é submetido a baixas temperaturas. Segundo Dapieve (2015), geralmente utiliza-se 0°C como valor de referência para este parâmetro. Sendo assim, os valores são satisfatórios pois indicam que o biodiesel obtido pode ser usado para baixas temperaturas.

Para teor de umidade, a norma ASTM D6751 determina 0,05% em volume de água como valor máximo (LÔBO et al, 2009). Os valores obtidos estão acima do permitido, porém pode ser explicado devido à lavagem com água realizada após a reação de transesterificação. Um processo para remoção desta umidade pode ser proposto na sequência do estudo.

4 | CONCLUSÃO

O Brasil possui variedade e abundância quando se trata de matéria-prima para produção de biocombustíveis, além do clima tropical e da vasta área geográfica, facilitando para que o biodiesel seja uma fonte propícia de energia renovável.

Nesta pesquisa, o biodiesel foi produzido por transesterificação com catálise básica a partir de óleos de soja de diferentes origens: residual e virgem. Após realização do planejamento experimental, concluiu-se que a metodologia utilizada é viável e que os ensaios 1, 3 e 9 apresentaram maiores conversões em ésteres metílicos e caracterização satisfatória.

Considerando a influência dos parâmetros analisados sobre o rendimento da reação, dentro das condições propostas e intervalos analisados, observou-se influência da massa de catalisador e da razão volumétrica de óleo:metanol, porém baixa influência do tempo de reação.

O biodiesel apresenta-se como uma grande alternativa de biocombustível se implantado em escala industrial, pois é obtido de fontes renováveis e matérias-primas abundantes no país e pode gerar muitos empregos, além de reduzir a dependência externa de importação do diesel consumido. Além disso, a redução da poluição atmosférica na substituição do diesel pelo biodiesel apresenta-se como uma grande vantagem ambiental.

REFERÊNCIAS

BARRADAS FILHO, A. O. Avaliação de matérias-primas para qualidade de biodieseis pela predição de propriedades físico-químicas. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Eletricidade, Universidade Federal do Maranhão. São Luis, 2015.

CHENDYNSKI, L.T. et al. Pontos de névoa e fluidez em biodiesel produzido por misturas de lipídios. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.3, p. 307-316, 2014.

DAPIEVE, D. R. Análise da influência da temperatura sobre propriedades físico-químicas de amostra de diesel, biodiesel e suas misturas. Dissertação– Programa de Pós-Graduação em Tec. Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

OLIVEIRA, M. A. B. et al. **Síntese e caracterização de biodiesel de algodão e soja**. Disponível em: < http://www.editorarealize.com.br/revistas/co_nepetro/trabalhos/Modalidade_4datahora_08_04_2015_21_54_11_idinscrito_1120_8ffa0c9459ba370fa993f866fcdbdf91.pdf>. Acesso em: 07 ago. 2016.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

SANTOS, D. Q. Transesterificação de triacilglicerol de óleos de milho e soja, 2010. Tese (Doutorado) – Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química, Universidade Federal de Goiás/Universidade Federal de Mato Grosso do Sul/Universidade Federal de Uberlândia, 2015.

VILLADIEGO, M. M.; ROA, Y. O.; BENÍTEZ, L. T.. Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiesel. **Revista Luna Azul**, n. 40, p. 25-34, 2015.

PRODUÇÃO DE BODIESEL PELA TRANSESTERIFICAÇÃO SUPERCRÍTICA ETANÓLICA: MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Erich Potrich

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
São Carlos – SP

Bruno Elias Suzart Chamas

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
São Carlos – SP

Antonio José Gonçalves da Cruz

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
São Carlos – SP

Roberto de Campos Giordano

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
São Carlos – SP

utilizado para modelar e simular uma planta de produção de biodiesel que processa 25 t/h de óleo de soja. A planta simulada envolve as etapas de mistura do etanol com o óleo de soja, da reação de transesterificação, da recuperação do etanol e da separação do glicerol do biodiesel, como também das trocas térmicas necessárias. Os resultados obtidos forneceram os principais dados de massa e quantidade de calor requerida em cada um dos equipamentos do processo, sendo úteis como base para uma futura unidade industrial.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Supercrítico, Etanol, Modelagem, Simulação.

ABSTRACT: Brazil produced 4.29 million cubic meters of biodiesel in 2017, being the second most produced biofuel in Brazil, losing only for ethanol. Despite the high production of ethanol, it is methanol, a non-renewable fuel that comes from natural gas, which actively participates in the production of biodiesel. Besides that, the use of traditional catalysts contributes to make the biodiesel less environmentally correct. With this, the objective was to analyze, through modeling and simulation, a new production route for biodiesel. This route is the supercritical ethanolic transesterification without the presence of a catalyst. The EMSO software (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) was used to model and simulate

RESUMO: O Brasil produziu 4,29 milhões de m³ de biodiesel em 2017, sendo o segundo biocombustível mais produzido do Brasil, perdendo apenas para o etanol. Apesar da alta produção de etanol, é o metanol, um combustível não renovável que advém do gás natural, que participa ativamente na produção do biodiesel. Além de que, o uso de catalisadores tradicionais contribui para tornar o biodiesel menos ambientalmente correto. Com isso, teve-se como objetivo analisar, por meio da modelagem e simulação, uma nova rota de produção para o biodiesel. Essa rota é a transesterificação etanólica supercrítica sem a presença de catalisador. O software EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) foi

a biodiesel production plant that processes 25 t/h of soybean oil. The simulated plant involves the steps of blending ethanol with soybean oil, transesterification reaction, ethanol recovery and the separation of glycerol from biodiesel, as well as the necessary thermal changes. The results obtained provided the main mass data and the amount of heat required in each of the process equipment, being useful as a basis for a future industrial unit.

KEYWORDS: Biodiesel, Supercritical, Ethanol, Modeling, Simulation.

INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca no cenário mundial do agronegócio, sendo o segundo maior produtor tanto de etanol como de biodiesel, perdendo apenas para os Estados Unidos. Em 2017 a produção brasileira de biodiesel foi de 4,29 milhões de m³, sendo que 69,92% dessa produção utilizou óleo de soja como matéria-prima. Já a produção de etanol, no mesmo ano, foi de 28,61 milhões de m³, sendo em sua totalidade a cana-de-açúcar como matéria-prima. Atualmente, o óleo diesel tem 10% de mistura de biodiesel, enquanto a gasolina tem 27% de mistura de etanol (ANP, 2018).

O processo de produção de biodiesel pode ser por esterificação ou transesterificação. A esterificação consiste na reação reversível de uma molécula de ácido graxo com uma molécula de álcool, produzindo uma molécula de éster (biodiesel) e uma molécula de água. A transesterificação, que é o método mais utilizado, é uma reação química entre uma molécula de triglicerídeo (óleo graxo) e três moléculas de álcool, produzindo três moléculas de ésteres (biodiesel) e uma molécula de glicerol. Além do preço, outras vantagens da transesterificação são a produção de um éster de ácido graxo com características físicas muito mais próximas do diesel e o processo de produção é mais simples (Fukuda et al., 2001; Hoekman et al., 2012; Ma e Hanna, 1999).

Os álcoois mais usados para transesterificação são o metanol e o etanol. Enquanto o metanol é obtido principalmente pelo metano a partir do gás natural, o etanol no Brasil é obtido a partir da fermentação do caldo de cana. Além disso, é necessário a importação do metanol para atender a demanda interna, enquanto o etanol é produto de exportação brasileira. A reação com o etanol é mais complicada devido a reações paralelas com a água como a saponificação, sendo necessário trabalhar apenas com o etanol anidro (Geris et al., 2007). Contudo, a rota metila produz 33% a mais de gases de efeito estufa em comparação com a rota do etanol (Souza, 2010).

Uma maneira de usar o etanol com baixa probabilidade de ocorrer saponificação é por meio da transesterificação supercrítica sem catalisador. Essa forma de reação é realizada em elevados níveis de pressão e temperatura, em que o etanol está em estado supercrítico. Com isso, a transesterificação por etanol apresenta um elevado rendimento, tempo reduzido de reação e facilidade no processo de purificação do biodiesel (Farobie e Matsumura, 2015).

Como esse processo está atualmente apenas em escala laboratorial, a simulação vem como uma maneira rápida, eficiente e barata para avaliar o processo em escala industrial. O software, baseado em equações, EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) se mostrou eficiente para esse propósito (Costa et al., 2016; Furlan et al., 2012; Soares e Secchi, 2003). Com isso, foi simulado no EMSO uma unidade industrial de produção de biodiesel por transesterificação supercrítica etanólica do óleo de soja sem o uso de catalisador.

MATERIAIS E MÉTODOS

A versão utilizada do software EMSO foi a academic beta version 0.10.9 no sistema operacional Windows 10 de 64 bits. Como componentes da simulação foi utilizado óleo de soja, etanol e biodiesel. Não foi considerado a presença de água no álcool. Os componentes óleo de soja e biodiesel são pseudocomponentes constituídos da mistura molar de outros quatro componentes, que foram baseados nos principais óleos graxos que os compõem (Kincs, 1985). O óleo de soja considerado nesse trabalho tem composição molar de 12,2% de tripalmitina ($C_{51}H_{98}O_6$), 4,00% de tristearina ($C_{57}H_{101}O_6$), 24,86% de trioleína ($C_{57}H_{104}O_6$) e 58,94% de trilinoleína ($C_{57}H_{98}O_6$). O biodiesel gerado tem composição molar de 12,2% de palmitato de etila ($C_{18}H_{36}O_2$), 4,0% de estearato de etila ($C_{20}H_{40}O_2$), 24,86% de oleato de etila ($C_{20}H_{38}O_2$) e 58,94% de linoleato de etila ($C_{20}H_{36}O_2$).

Para a simulação ser mais próxima da realidade, todos esses componentes tiveram seus dados termodinâmicas estimados por métodos de contribuição de grupos. O ponto de fusão, ponto de ebulição, propriedades críticas, entalpia e Gibbs de formação, além da capacidade calorífica do gás ideal foram estimadas pelo método de Contantinou e Gani (1994). O cálculo da capacidade calorífica foi feito a partir do método de Bondi (1966) e a pressão de vapor a partir de Riedel (1954). Foi utilizado o modelo termodinâmico UNIFAC para os desvios da idealidade da fase líquida na etapa de evaporação.

As condições de reação consideradas foram de uma conversão de 100%, a 400 °C, 20 MPa, 10 minutos de reação e relação molar óleo/etanol de 1/40 (FAROBIE e MATSUMURA, 2015). A quantidade processada de óleo de soja foi de 25 t/h. Essa quantidade é a capacidade de produção de uma indústria brasileira de médio/grande porte de extração de óleo de soja.

O processo simulado engloba primeiramente um misturador em que há mistura do óleo de soja com o etanol na proporção molar de 1/40. A maior parte desse etanol retornou do próprio processo. Não se considerou demanda elétrica ou energética pelo misturador. Após o misturador, a mistura tem sua pressão aumentada de 1 atm para 20 MPa por meio de uma bomba hidráulica de 65% de eficiência. Para se atingir a temperatura necessária de 400 °C utilizou-se de um aquecedor, cujo coeficiente de

troca térmica é de $0,69445 \text{ kW/m}^2/\text{K}$ e sem queda de pressão na corrente principal. O reator da reação é estequiométrico, com conversão de 100% e sem fornecimento ou retirada de calor. Após a etapa de reação há um tanque flash adiabático com que de pressão até 1 atm, fazendo toda a corrente de etanol que não reagiu evaporar. Essa corrente de etanol é condensada para líquido saturado num condensador, cujo coeficiente de troca térmica é de $0,69445 \text{ kW/m}^2/\text{K}$ e tem 100 m^2 de área de troca térmica. A corrente líquida que sai do flash é resfriada num resfriador até $25 \text{ }^\circ\text{C}$. O resfriador apresenta o mesmo coeficiente e área de troca térmica do condensador. Após o resfriamento, a corrente vai para um decantador para ocorrer a separação do biodiesel do glicerol. O decantador apresenta uma eficiência de 99%. Todos esses equipamentos estão descritos no fluxograma da Figura 1.

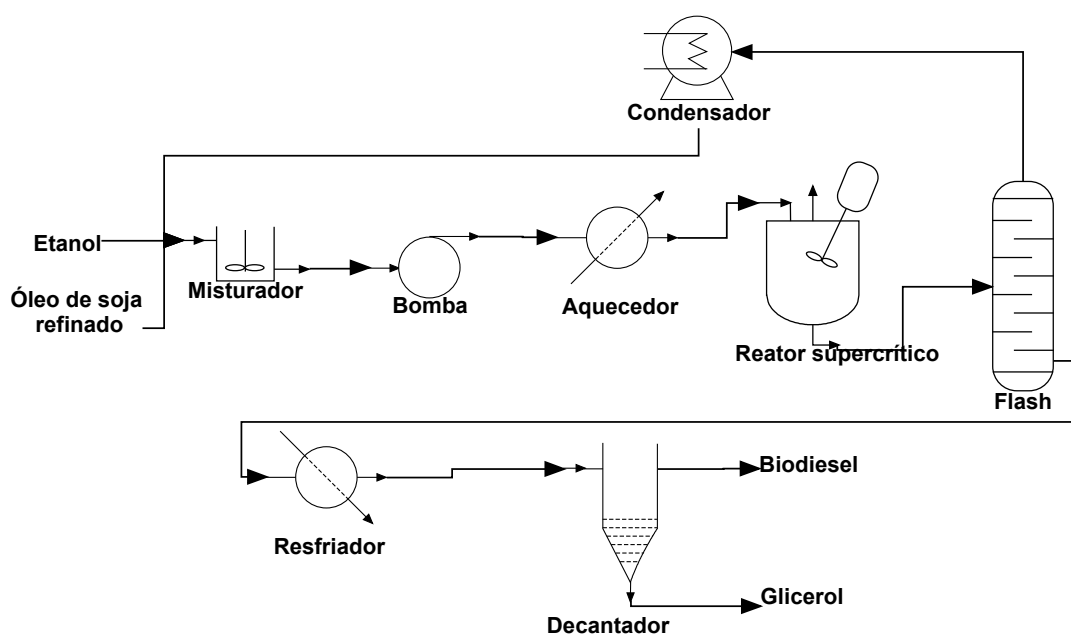


Figura 1. Fluxograma do processo de transesterificação supercrítica etanólica simulada no EMSO.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A simulação teve ao total 3237 variáveis, 3080 equações e 157 especificações, zerando o número de graus de liberdade. A Tabela 1 ilustra os principais dados obtidos do processo simulado.

Equipamento	Vazão (t/h)	Calor ou potência requerida (kW)
Misturador	Óleo de soja - 25 Etanol - 3,9597 Etanol reciclo - 48,8361	
Bomba	77,7958	661,552
Aquecedor	77,7958	24.780,1
Flash	Vapor - 48,8361 Líquido - 28,9597	
Condensador	48,8361	-19.016,0
Resfriador	28,9597	-5.442,64
Decantador	Biodiesel - 26,0853 Glicerol - 2,8744	

Tabela 1 – Valores das correntes dos principais equipamentos do processo simulado.

No aquecedor foi necessário 30,0192 t/h de vapor superaquecido para atender a demanda de calor necessária. Considerando um vapor superaquecido que entra no aquecedor a 67 bar e 490 °C e, após a troca térmica, sai como líquido saturado a 1 atm. A área de troca térmica do aquecedor foi de 439,754 m². Na saída do reator a solução ficou 3,92 °C mais quente que a solução de entrada, mostrando que a reação de transesterificação etanólica é endotérmica.

CONCLUSÕES

O objetivo do trabalho foi alcançado, baseando-se em dados da literatura conseguiu-se modelar e simular uma planta industrial de produção de biodiesel por rota supercrítica etanólica sem catalisador. Com isso, o biodiesel utilizaria produtos totalmente nacionais e ambientalmente corretos. A simulação realizada no software EMSO estimou calores e potências necessárias para operar uma planta que produzisse 26,08 t/h de biodiesel.

REFERÊNCIAS

ANP – **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: outubro, 2018.

BONDI, A. **Estimation of the heat capacity of liquids**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 5, n. 4, p. 442-449, 1966.

CONSTANTINO, L.; GANI, R.T. **New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds**. Thermodynamics, v. 40, p. 1697-1720, 1994.

- COSTA, C. B. B.; POTRICH, E.; CRUZ, A. J. G. **Multiobjective optimization of a sugarcane biorefinery involving process and environmental aspects.** Renewable Energy, v. 96, Part B, p. 1142-1152, 2016.
- FAROBIE O.; MATSUMURA Y. **A comparative study of biodiesel production using methanol, ethanol, and tert-butyl methyl ether (MTBE) under supercritical conditions.** Bioresource Technology, v. 191, p. 306-311, 2015.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils.** Journal Of Bioscience And Bioengineering, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.
- FURLAN, F. F.; COSTA, C. B. B.; FONSECA, G. C.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R.; CRUZ, A. J. G.; GIORDANO, R. C. **Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling.** Computers and Chemical Engineering, v.43, p. 1-9, 2012.
- GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO J. R. M. **Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.
- KINCS, F. R. **Meat fat formulation.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 62, p. 815 – 818, 1985.
- HOEKMAN, S. K.; BROCH, A.; ROBBINS, C.; CENICEROS, E.; NATARAJAH, M. **Review of biodiesel composition, properties, and specifications.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 143-169, 2012.
- MA, F.; HANNA, M. **A. Biodiesel production: a review.** Bioresource Technology, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.
- RIEDEL, L. **Eine neue universelle Dampfdruckformel Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil I.** Chemie Ingenieur Technik, v. 26, p. 83-89, 1954.
- SOARES R. P.; SECCHI A. R. **EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimization.** Computer Aided Chemical Engineering, v. 14, p. 947-952, 2003.
- SOUZA S. P. **Produção Integrada de Biocombustíveis: Uma Proposta para Reduzir o Uso de Combustível Fóssil no Ciclo de Vida do Etanol de Cana-De-Açúcar.** Dissertação do curso de Ciências da Engenharia Ambiental da USP, 2010.

PRODUÇÃO DE BIOETANOL UTILIZANDO CÉLULAS DE SACCHAROMYCES CEREVISIAE IMOBILIZADAS EM ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO REVESTIDAS COM QUITOSANA

Lucidio Cristovão Fardelone*

Instituto de Química da Unicamp
Campinas – São Paulo

Taciani do Santos Bella de Jesus*

Faculdade de Engenharia Química da Unicamp,
DEPRO
Campinas - São Paulo

Leonardo Akira Kamimura Oura*

Faculdade de Engenharia Química da Unicamp,
DEPRO
Campinas - São Paulo

Gustavo Paim Valença

Faculdade de Engenharia Química da Unicamp,
DEPRO
Campinas - São Paulo

José Roberto Nunhez

Faculdade de Engenharia Química da Unicamp,
DEPRO
Campinas - São Paulo

José Augusto Rosário Rodrigues

Instituto de Química da Unicamp
Campinas - São Paulo

Paulo José Samenho Moran

Instituto de Química da Unicamp
Campinas - São Paulo

RESUMO: Para a imobilização das células de *Saccharomyces cerevisiae* foi utilizado alginato

de cálcio, seguido do revestimento das esferas com quitosana, sendo o biocatalizador utilizado para o desenvolvimento de processo de produção de bioetanol através de bateladas por 96 horas fornecendo rendimentos de 89-95%.

PALAVRAS-CHAVE: *Saccharomyces cerevisiae*, esferas de alginato de cálcio, quitosana, bioetanol.

ABSTRACT: For the immobilization of *Saccharomyces cerevisiae* cells, calcium alginate was used, followed by coating the beads obtained with chitosan, the biocatalyst being used for the production process of bioethanol by batching for 96 hours, yielding yields of 89-95%.

KEYWORDS: *Saccharomyces cerevisiae*, calcium alginate beads, chitosan, bioethanol.

1 | INTRODUÇÃO

O uso de células imobilizadas em processos de produção de bioetanol vem sendo estudado para obtenção de ganho de produção (LEE *et al.*, 2015; DUARTE *et al.*, 2013; GHORBANI *et al.*, 2011; NIKOLIC *et al.*, 2010; WENDHAUSEN *et al.*, 2000; TYAGI *et al.*, 1992).

Normalmente sistemas de fermentação que utilizam suportes celulares promovem

* Os autores Lucidio Cristovão Fardelone, Taciani dos Santos Bella de Jesus e Leonardo Akira Kamimura Oura contribuíram igualmente para este trabalho.

maior tempo de processo e conseqüentemente maior produtividade, pois simplificam a separação e purificação dos produtos, além dos biocatalisadores serem reutilizados em ciclos de produção consecutivos.

Na literatura estão descritas técnicas de produção de bioetanol utilizando suportes para imobilização celular com alginato de sódio (DUARTE *et al.*, 2013; CĂLINESCU *et al.*, 2012; NAJAFPOUR *et al.*, 2004).

No entanto, o maior problema ainda é a estabilização dos suportes e o seu reuso, bem como os custos, o que dificultam a sua implantação em determinados processos industriais (LEE *et al.*, 2015).

A utilização de alginato de sódio é extremamente importante devido a sua compatibilidade e a não toxicidade (CĂLINESCU *et al.*, 2012; NAJAFPOUR *et al.*, 2004; KUBOTA *et al.*, 2000), mas este tipo de matriz de suporte normalmente é utilizado em apenas um ciclo de processo, pois ao longo deste processo ocorre o rompimento das esferas, devido à lixiviação de cálcio, à agitação e à formação de gases que fazem com que haja deterioração do suporte, necessitando assim um maior desenvolvimento técnico.

Neste trabalho reportamos o processo de produção de bioetanol utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em esferas de alginato de cálcio recobertas com quitosana, utilizando ácido cítrico para solubilização quitosana e no recobrimento das esferas.

2 | METODOLOGIA

Foi utilizada a cepa JAY270 de *S. cerevisiae*, fornecida pelo Instituto de Biologia da Unicamp (IB), que possui alta resistência à alta concentração de açúcares e etanol, à temperatura elevadas, variação de pH, estresse oxidativo, alta produção de massa celular e de etanol (DUARTE *et al.* 2013; ARGUESO *et al.* 2009). Esta cepa de *S. cerevisiae* JAY270, encontra-se em nosso laboratório e armazenadas na forma de BCM (Banco de Células Mestre) e BCT (Banco de Células de Trabalho) e, foram preparadas de acordo com os preceitos internacionais para boas práticas de produção e de laboratório (COECKE *et al.*, 2005; STACEY, 2004; HEALTH PRODUCTS AND FOOD BRANCH INSPECTORATE, 2002).

Os reagentes ácido cítrico, cloreto de cálcio, alginato de sódio de viscosidade média e quitosana de peso molecular médio, com grau de desacetilação 75-85%, foram adquiridos da Sigma-Aldrich Co, glicose da Synth, extrato de levedura, extrato de malte e peptona da BD Bioscience.

Para a expansão celular da levedura *S. cerevisiae* foi utilizado meio de cultura com composição de 3,0 g/L de extrato de malte, 3,0 g/L de extrato de levedura, 5,0 g/L peptona e 10 g/L glicose, ajustado o pH para 6,0, mantendo os erlenmeyers com reentrâncias (*baffled flask*), para melhor mistura, com 180 rpm (0,54 g) em shaker por

18h. Após o crescimento da massa celular, esta foi centrifugada, 1844 g por 20 minutos, sob medidas de assepsia, sendo que as células obtidas (30 g) foram utilizadas para imobilização em alginato de cálcio, seguido de revestimento com quitosana, a qual foi solubilizada em solução de ácido acético (NAGASHIMA *et al.*, 1984) e em solução de ácido cítrico.

A técnica utilizada para imobilização das células foi por aprisionamento em matriz porosa, através do uso de uma suspensão de alginato de sódio 3% e de *S. cerevisiae*, gotejada em solução de cloreto de cálcio, CaCl_2 2%, formando esferas com diâmetro de aproximadamente 3-4 mm. As esferas foram mantidas em solução de CaCl_2 2%, por 1 hora para que ocorresse uma melhor distribuição do cálcio no gel da matriz de suporte celular. Seguido de 30 minutos em solução de quitosana com ácido cítrico para o revestimento.

Para que as esferas apresentassem uma melhor performance durante o processo fermentativo, e para que diminuísse a lixiviação do cálcio presente na rede polimérica das esferas, estas foram curadas de duas maneiras diferentes, após o recobrimento com quitosana solubilizada em solução de ácido cítrico, uma mantendo-se por 1 hora as esferas em solução de CaCl_2 2% e outra por 30 minutos. Em seguida, as esferas foram separadas por filtração, lavadas com água destilada e utilizadas nos processos fermentativos.

As fermentações foram conduzidas de 4 maneiras diferentes, uma como controle utilizando as esferas de alginato de cálcio revestidas com quitosana, tal qual, uma utilizando o as esferas que passaram por cura por 30 minutos em CaCl_2 2%, uma com a cura por 1 hora e a outra utilizando esferas de alginato de cálcio revestidas com quitosana (conforme o controle), mas com adição de 5 g de CaCl_2 ao meio fermentativo.

A concentração final de etanol e de glicose residual foram determinadas através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando o equipamento Agilent Technologies 1200 Series, com sistema de injeção automático, detector com índice de refração, acoplado a coluna Aminex HPX-87H, 300 x 7,8 mm, mantida à temperatura de 50 °C, utilizando como fase móvel solução 0,005 mol/L de H_2SO_4 , sob fluxo de 0,6 mL/min. Foram utilizados padrões externos para a construção de curvas de calibração.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os processos fermentativos utilizando células imobilizadas de *S. cerevisiae* em alginato de cálcio revestidos com quitosana foram realizados nas mesmas condições utilizando 4,6 g de peso de células da levedura imobilizadas, 111 g/L de glicose inicial e adições a cada 24 horas de 90,0 g/L de glicose (concentrações determinadas por CLAE), pH 6, utilizando shaker a 120 rpm (0,54 g), 30 °C, por 96 h.

Na Figura 1, estão demonstrados os perfis de produtividades de bioetanol ao longo de 96 horas nos processos de bateladas alimentadas e na Tabela 1, estão

demonstrados os rendimentos, concentrações finais de bioetanol e de glicose residual.

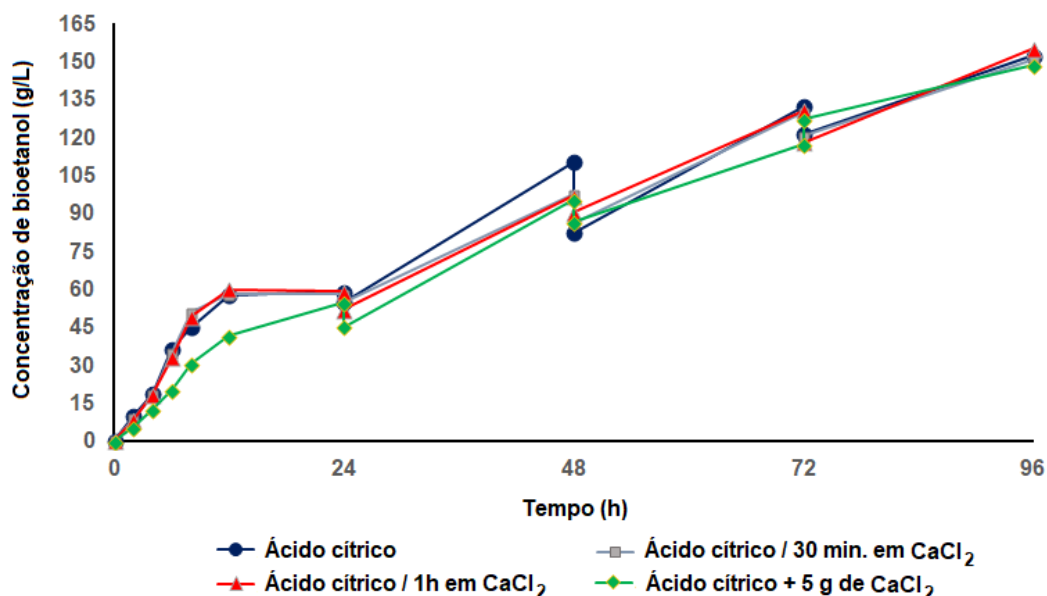


Figura 1 - Processos em batelada alimentada de produção de bioetanol combustível por *S. cerevisiae* suportados em esferas de alginato de cálcio revestido com quitosana solubilizada em solução de ácido cítrico.

Fermentação	Glicose residual (g/L) após 96 h	Etanol (g/L) após 96 h	Rendimento (%)
1 ^a	0	152,4	93
2 ^b	0	150,9	89
3 ^c	0	155,2	95
4 ^d	0,6	148,9	91,2

Tabela 1 - Resultados de produção de bioetanol combustível por *S. cerevisiae* suportados em esferas de alginato de cálcio revestido com quitosana.

^a Utilizando células de *S. cerevisiae* imobilizadas em alginato de cálcio revestida com quitosana solubilizada em solução de ácido cítrico; ^b Utilizando células de *S. cerevisiae* imobilizadas em alginato de cálcio revestida com quitosana solubilizada em solução de ácido cítrico, seguido de cura por 30 minutos com CaCl₂ 2%; ^c Utilizando células de *S. cerevisiae* imobilizadas em alginato de cálcio revestida com quitosana solubilizada em solução de ácido cítrico com cura por 1h em CaCl₂ 2%; ^d Utilizando células de *S. cerevisiae* imobilizadas em alginato de cálcio revestida com quitosana solubilizada em solução de ácido cítrico e com adição de 5g de CaCl₂ no caldo fermentativo.

O rendimento final foi definido através do etanol produzido em relação ao máximo de conversão da fonte de carbono, glicose, em bioetanol. Sendo observado alta conversão da fonte de carbono (glicose) ao final dos processos fermentativos, 89-95% de rendimento.

As inserções, 24 h, 48h, 72h são referentes as adições de glicose para que o processo mantivesse uma produção contínua de bioetanol combustível.

Na Figura 2 estão representadas imagens do início do processo e após 96 horas de produção de bioetanol combustível e é possível observar que poucas esferas estão rompidas, o que confere maior robustez ao processo.

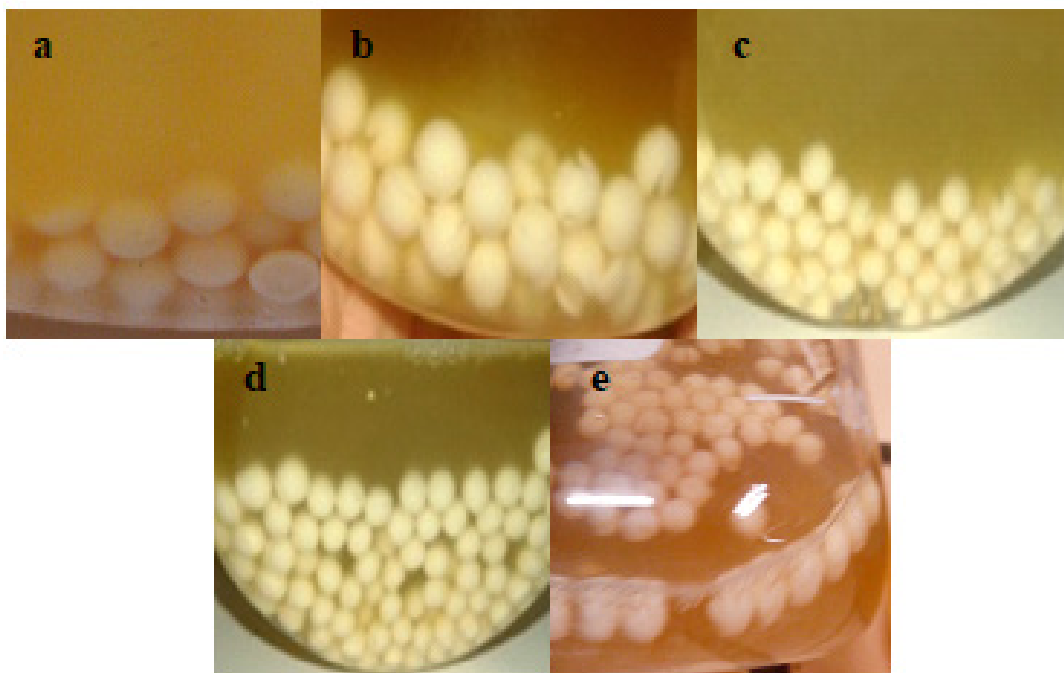


Figura 2 - **a** Esferas de alginato de cálcio como suporte para *S. cerevisiae* no início do processo fermentativo para produção de bioetanol combustível; **b** esferas de alginato de cálcio como suporte para *S. cerevisiae* após 96 h de processo fermentativo; **c** esferas de alginato de cálcio como suporte para *S. cerevisiae* curadas por 1 hora em CaCl_2 2%, após 96 horas de processo; **d** esferas de alginato de cálcio como suporte para *S. cerevisiae* curadas por 30 minutos em CaCl_2 , após 96 horas de processo; **e** esferas de alginato de cálcio como suporte para *S. cerevisiae* com adição de 5 g de CaCl_2 2% no processo fermentativo, após 96 horas de processo.

Esta nova técnica, utilizando ácido cítrico em substituição ao ácido acético, foi desenvolvida em nosso laboratório para melhorar o processo de recobrimento, fornecendo um recobrimento de tal forma que promove uma maior resistência mecânica frente ao tempo de processo fermentativo, bem como mantém homogeneidade das esferas frente a possibilidade de lixiviação do cálcio presente na rede polimérica das esferas. O uso de ácido cítrico no revestimento, também, diminui a fase lag, de 24 para 8 horas no processo de produção de etanol combustível, Figura 3, devido a sua atoxicidade para as células de *S. cerevisiae*.

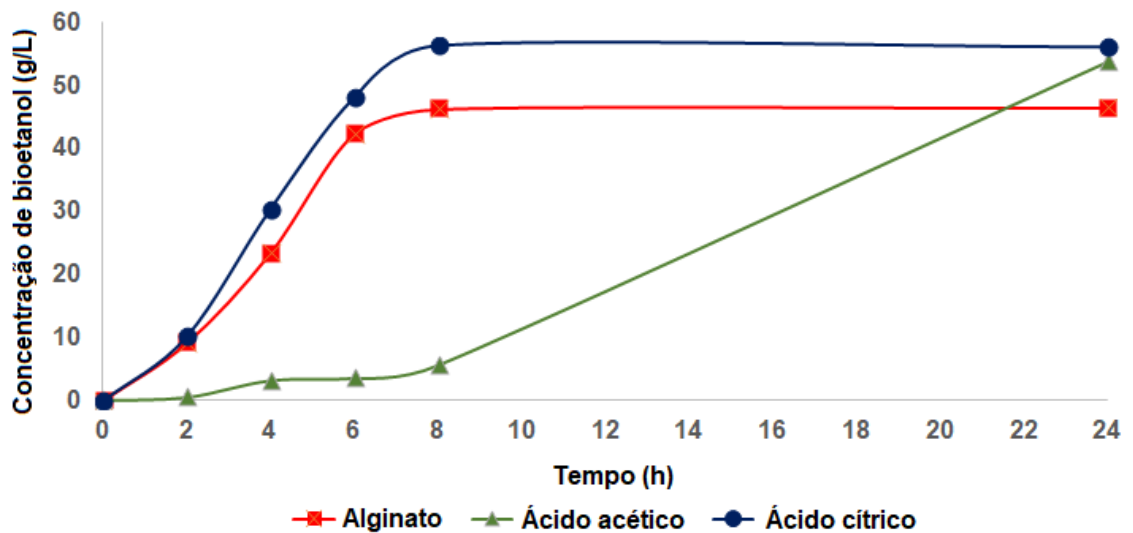


Figura 3 - Processos em batelada de produção de bioetanol combustível por *S. cerevisiae* suportados em esferas de alginato de cálcio e alginato de cálcio revestido com quitosana.

Na Figura 4, são mostradas as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de células de *S. Cerevisiae* imobilizado em esferas de alginato de cálcio e esferas de alginato de cálcio recobertas com quitosana, preparadas utilizando ácido acético e ácido cítrico para o recobrimento, respectivamente, e é possível observar uma película de quitosana recobrindo as células de levedura, mantendo-as mais aderentes à superfície das esferas. Estas imagens MEV das esferas foram adquiridas antes da utilização nos processos fermentativos.

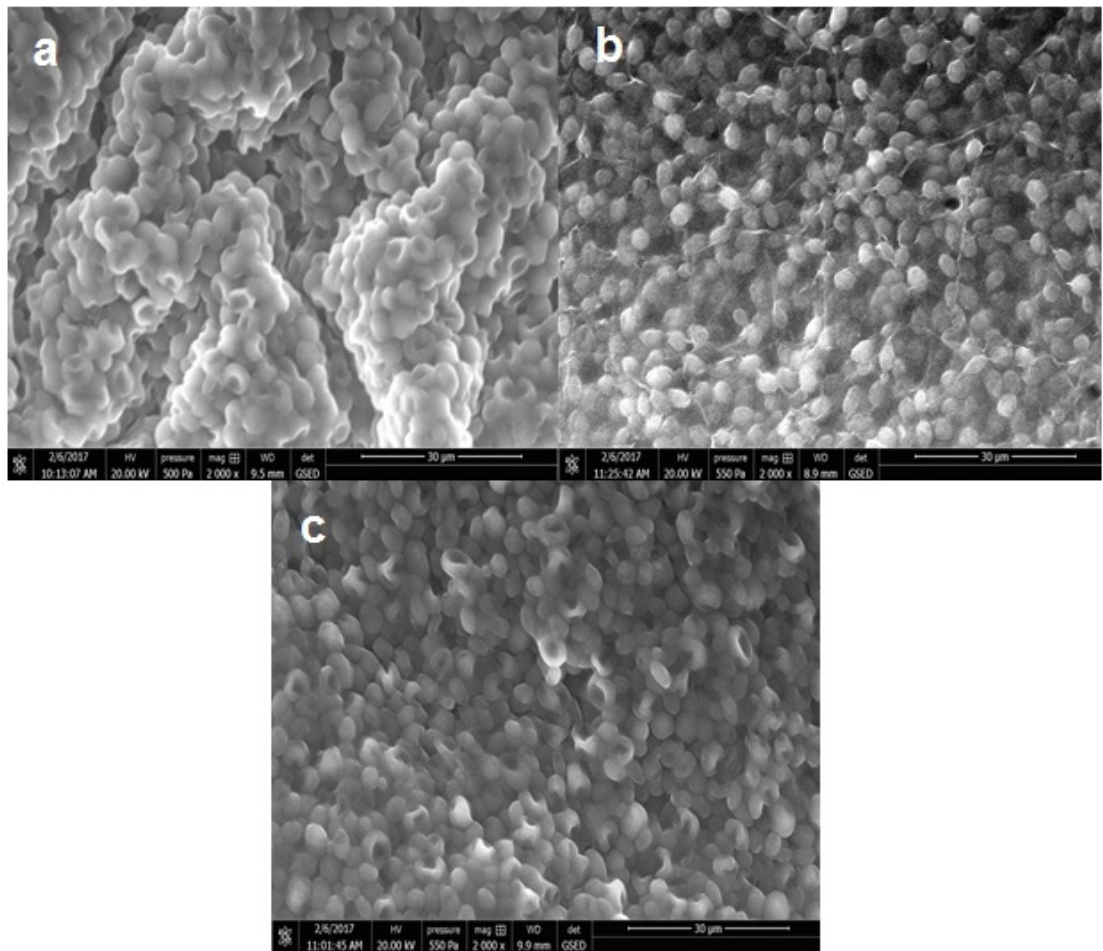


Figura 2. Imagens de MEV das células de *S. cerevisiae* immobilizadas em esferas de alginato de cálcio: **a** - em alginato de cálcio; **b** utilizando ácido acético no recobrimento; **c** utilizando ácido cítrico no recobrimento.

4 | CONCLUSÕES

O processo de produção de bioetanol utilizando células de *S. cerevisiae* immobilizadas em alginato de cálcio, utilizando ácido cítrico no processo de imobilização e curadas com cloreto de cálcio, bem como, com adição de cloreto de cálcio no meio de cultura, promoveram maior robustez ao processo, fornecendo maior resistência ao suporte utilizado, diminuindo a lixiviação do cálcio da matriz de imobilização, bem como maior produtividade de bioetanol. Este processo está sendo ampliado, bem como otimizado para biorreatores e os resultados serão reportados futuramente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem os suportes financeiros do projeto: FAPESP -2016/12074-7, CAPES 1643936 e PNPd e CNPq.

REFERÊNCIAS

- ARGUESO J. L.; CARAZZOLLE, M. F.; MIECZKOWSKI, P. A.; DUARTE, F. M.; NETTO, O. V. C.; MISSAWA, S. K.; GALZERANI, F.; COSTA, G. G. L.; VIDAL, R. O.; NORONHA, M. F.; DOMINSKA, M.; ANDRIETTA, M. G.S.; ANDRIETTA, S. R.; CUNHA, A. F.; GOMES, L. H.; TAVARES, F. C. A.; ALCARDE, A. R.; DIETRICH, F. S.; MCCUSKER, J. H.; PEREIRA, G. A. G. Genome structure of a *Saccharomyces cerevisiae* strain widely used in bioethanol production. *Gen. Res.*, v. 19, p. 2258-2270, 2009.
- CĂLINESCU, I., CHIPURICI, P., TRIFAN, A., BĂDOIU, C. Immobilization of *Saccharomyces cerevisiae* for the production of bioethanol. *U.P.B. Sci. Bull., Series B* 74, 33-40, 2012.
- COECKE, S.; BALLS, M.; BOWE, G.; DAVIS, J.; GSTRAUNTHALER, G.; HARTUNG, T.; HAY, R.; MERTEN, O.-W.; PRICE, A.; SCHECHTMAN, L.; STACEY, G.; STOKES, W. Guidance on Good Cell Culture Practice. ATLA 33:261-287 (2005). Available in the Best Practices (GCCP) on the ESACT-UK. The UK Society for Cell Culture Biotechnology website at <http://www.esactuk.org.uk/>
- DUARTE, J. C.; RODRIGUES, J. A. R.; MORAN, P. J. S.; VALENÇA, G. P.; NUNHEZ, J. R. Effect of immobilized cells in calcium alginate beads in alcoholic fermentation. *ABM Express*, v. 31, p. 1-8, 2013.
- GHORBANI, F.; YOUNESI, H.; SARI, A. E.; NAJAFPOUR, G. Cane molasses fermentation for continuous ethanol production in an immobilized cells reactor by *Saccharomyces cerevisiae*. *Ren. Energy*, v. 36, p. 503-509, 2011.
- HEALTH PRODUCTS AND FOOD BRANCH INSPECTORATE - Annex 2 to the current edition of the good manufacturing practices guidelines schedule drugs (biological drugs) - GUI-0027, 2002.
- KUBOTA, N.; TATSUMOTO, N.; SANO, T.; TOYA, K. A. Simple preparation of half N-acetylated chitosan highly soluble in water and aqueous organic solvent. *Carb. Res.*, p. 268-274, 2000.
- LEE, H.; KIM, S.; YOON, J.; KIM, K. H.; SEO, J.; PARK, Y. Evolutionary engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for efficient conversion of red algal biosugars to bioethanol. *Bioresour. Technol.*, v. 191, p. 445-451, 2015.
- NAGASHIMA, M.; AZUMA, M.; NOGUCID, S.; INUZUKA, K.; SAMEJIMA, H. Continuous fermentation using immobilized yeast cells. *Biot. Bioeng.*, v. 26, p. 992-997, 1984.
- NAJAFPOUR, G.; YOUNESI, H.; SYAHIDAH KU ISMAIL, K. Ethanol fermentation in an immobilized cell reactor using *Saccharomyces cerevisiae*. *Biores. Technol.*, v. 92, p. 251-260, 2004.
- NIKOLIC, S.; MOJOVIC, L.; PEJIN, D.; RAKIN, M.; VUKASINOVIC, M. Production of bioethanol from corn meal hydrolizates by free and immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*. *Biomass Bioenerg.*, v. 34, p. 1449-1456, 2010.
- STACEY, G. Fundamental issues for cell-line banks in biotechnology and regulatory affairs. In life in the frozen state. B. J. Fuller, N. Lane, and E. E. Benson; Eds., CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, p. 437-452, 2004.
- TYAGI, R. D.; GUPTA, S. K.; CHAND, S. Process engineering studies on continuous ethanol production by immobilized *S. cerevisiae*. *Proc. Bioch.*, v. 27, p. 23-32, 1992.
- WENDHAUSEN, R.; FREGONESI, A.; MORAN, P. J. S.; JOEKES, I.; RODRIGUES, J. A. R.; TONELLA, E.; ALTHOFF, K. Continuous Fermentation of Sugar Cane Syrup Using Immobilized Yeast Cells. *J. Bio. Bioeng.*, v. 91, p. 48-52, 2000.

AUTOMAÇÃO E DIAGNÓSTICO DE FALHAS EM SENSORES E ATUADORES APLICADOS NA PLANTA DE TRATAMENTO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Thalys de Freitas Fernandes

Aluno do Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande
E-mail: thalys.fernandes@yahoo.com.br

Dinilton Pessoa de Albuquerque Neto

Aluno de Graduação em Engenharia Elétrica e Jovem Pesquisador do Instituto Federal de Pernambuco Campus Garanhuns
E-mail: diniltonp@hotmail.com

Gerônimo Barbosa Alexandre

Professor EBTT do Instituto Federal do Pernambuco Campus Garanhuns
E-mail: geronimo.alexandre@garanhuns.ifpe.edu.br

José Nilton Silva

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande
E-mail: nilton@deq.ufcg.edu.br

RESUMO: Em geral quatro tarefas estão envolvidas no monitoramento do processo: (1) detecção da falha, que fornece uma indicação de que algo está errado no processo; (2) identificação da falha, determina onde houve o defeito; (3) estimativa da falha, que avalia a amplitude da falha; (4) reconstrução da falha, eliminar a falha para que a informação correta seja enviada para o (s) controlador (es).

Este artigo apresenta uma metodologia para detecção e isolamento de falhas em processos industriais, combinado ao controle tolerante a falhas; técnicas baseadas em modelos fazem a detecção da anomalia; um classificador lógico com limiares fixos para a identificação e o controle tolerante é alcançado por uma lei de controle auto reconfigurável, usando a estimativa da severidade da falha. A estratégia proposta é aplicada na planta de tratamento de efluentes da produção do biodiesel. O artigo discute como definir limiares adaptativos para sistemas de monitoramento de unidades processuais e a automação usada na planta experimental. Os resultados experimentais e de simulação atestam a eficiência da técnica proposta, ainda que esteja sendo utilizada uma lei de controle clássica, o diagnosticador de falhas independe da lei de controle.

PALAVRAS-CHAVE: Detecção e Identificação de falhas, Controle tolerante a falhas, planta experimental.

ABSTRACT: Early fault detection can help prevent unexpected stops, accidents and reduce start-up time of the process. Usually four tasks are involved in the monitoring process: (1) fault detection, which gives an indication that something is wrong in the process; (2) the failure identification, determines where there was the defect; (3) an estimate of the fault,

which evaluates the amplitude of the fault; (4) reconstruction of the fault, clear the fault so that the correct information is sent to the (s) controller (s). This paper presents a methodology for detecting and isolating faults in industrial processes, combined with fault tolerant control; Model-based techniques make the detection of the anomaly; a logic classifier with fixed thresholds for the identification and tolerant control is achieved by a self-reconfigurable control law, using the estimate of the fault severity. The proposed strategy is applied to the wastewater treatment plant of biodiesel production. The article discusses how to define adaptive thresholds for monitoring processing units and automation systems used in experimental plant. The experimental results and simulation attest to the efficiency of the proposed technique, although it is being used a classical control law the fault diagnostician independent of the control law.

KEYWORDS: Fault detection and identification, Fault tolerant control, Experimental Process.

1 | INTRODUÇÃO

A falha é entendida como qualquer tipo de desvio (mal-funcionamento) na dinâmica atual do sistema, em outras palavras uma anomalia na planta que leve a parada total ou parcial do processo. Tal falha pode ocorrer tanto nos sensores (instrumentos), ou atuadores, ou nos componentes do processo.

O diagnóstico de falhas em sistemas de instrumentação e controle de processos industriais contribui para minimizar a ocorrência de interrupções não programadas, na prevenção de acidentes, bem como para evitar condições de operação anormais que degradem a qualidade do produto final. De modo geral um sistema de diagnóstico de falhas contempla as seguintes etapas: (1) a detecção da falha, que provê uma indicação do que está errado no processo; (2) a identificação da falha, que permite localizar onde ocorreu o defeito; (3) a estimativa da falha, que avalia a severidade da falha; (4) a mitigação da falha, que permite restaurar sinais perdidos por conta da ocorrência da falha (Alexandre & Lima, 2013).

A estratégia proposta para diagnóstico de eventos anormais em sistemas industriais faz uso de técnicas analíticas para detecção de falhas em sensores e atuadores, sendo elas: Equações de paridade ou relações de consistência, obtido pela conservação direta do modelo de entrada-saída ou espaço de estado do sistema; observadores de estado; identificação paramétrica e o filtro de Kalman. Na identificação é usado um classificador lógico com limiares fixos e para o controle tolerante é utilizada a estimativa da severidade (magnitude) da falha para a reconfiguração da lei de controle, vale destacar que na literatura encontram-se estratégias de monitoramento que envolve apenas uma das técnicas de detecção, aqui serão utilizadas em conjunto gerando um banco de resíduos, os quais serão classificados pelo classificador lógico. O banco de resíduos dará informações ricas do processo, conseqüentemente um diagnosticador robusto e eficiente será alcançado, minimizando a ocorrência de alarmes falsos. Cada técnica foi testada individualmente, para determinar qual (ais)

técnica (as) é (são) sensível (eis) a desvios de entrada e quais delas são sensíveis a desvios de saída ou ambos, concluída esta etapa definiu-se uma metodologia híbrida para detecção e diagnóstico de falhas. A metodologia foi testada numa planta de tratamento de efluentes do biodiesel. O artigo discute como definir limiares adaptativos para sistemas de monitoramento de unidades processuais.

A contribuição do trabalho é afirmada pelos seguintes pontos: Desenvolvimento de uma planta experimental inédita para o tratamento de efluentes da produção do biodiesel; roteiro para definição de limiares adaptativos de cartas de controle estatístico frente às mudanças operacionais; projeto de um sistema de diagnóstico de falhas em plantas industriais, onde combina várias técnicas encontradas na literatura em uma única estrutura, que são classificadas para dar uma informação precisa ao operador.

Este artigo está organizado da seguinte maneira. Na Seção 1 é feita caracterização da problemática em estudo, as metas traçadas e as contribuições do trabalho. Na Seção 2 é apresentada a metodologia utilizada para consecução dos objetivos propostos. A descrição sucinta da planta de produção de biodiesel, em especial a subunidade de tratamento de efluentes instalada na UFCG é ilustrada na Seção 3. Na seção 04 é discutido o roteiro técnico para o projeto e implementação física de controladores industriais, enfocando os resultados da automação inserida na planta de tratamento de efluentes da produção do biodiesel. A Seção 5 aos resultados experimentais e de simulação obtidos da implementação da estratégia de diagnóstico de falhas em sensores e atuadores quando avaliada a planta de tratamento de efluentes, nesta seção é feita uma reflexão da construção de limiares adaptativos as mudanças operacionais, o que leva o sistema de diagnóstico ser robusto nas respostas frente às variações da planta em tempo real. Finalmente na Seção 6 apresentam-se as conclusões e eventuais trabalhos futuros.

2 | METODOLOGIA

A metodologia proposta para consecução dos objetivos estabelecidos consiste na execução das atividades ilustradas no diagrama de blocos da Figura 1. Vale ressaltar que a etapa denominada de diagnóstico de falhas é o foco e enseja a realização das etapas de detecção, isolamento e mitigação do defeito.

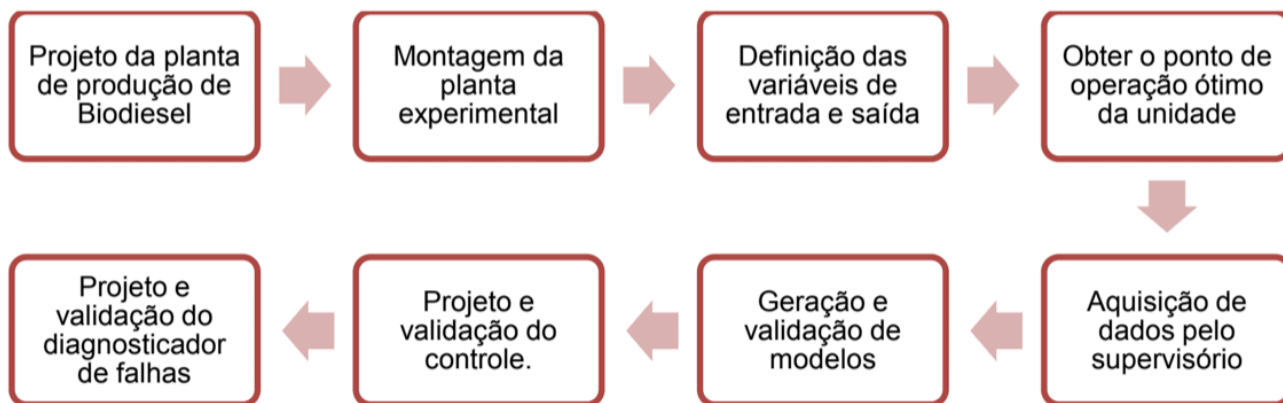


Figura 1. Fluxograma descritivo da metodologia proposta.

3 | DESCRIÇÃO DA PLANTA EXPERIMENTAL

A planta de produção de biodiesel para realização dos estudos encontra-se instalada no Laboratório de Química e Biomassa da Universidade Federal de Campina Grande, cuja representação pode ser visualizada no fluxograma da Figura 2, conforme proposto por Fernandes e Araújo (2012).

O reator tubular vertical proposto para o sistema é constituído por um cano de PVC (Policloreto de Venila – Policloreto) de 0,225 m de comprimento e 0,047 m de diâmetro, onde fora adaptada uma entrada para o efluente na parte inferior e duas saídas para os produtos na parte superior conforme se observa na Figura 03. Na primeira corrente de saída do reator tubular obtêm-se o efluente tratado que é armazenado no tanque 07 para posteriores análises físico-químico e a segunda corrente (vazão volumétrica) corresponde a uma suspensão predominantemente sólida, que é estocada no tanque 08, que será objeto de estudos futuros (Fernandes e Araújo, 2012; Fernandes e Araújo, 2011; Meneses e Araújo, 2011).

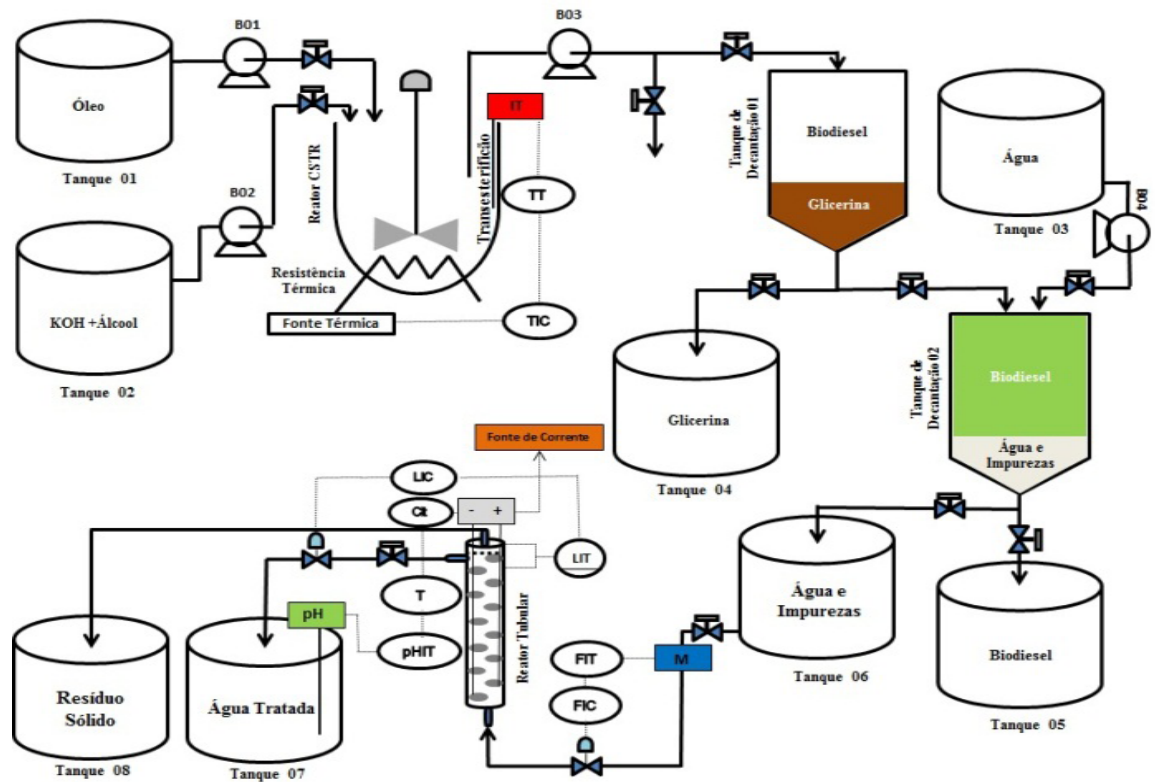


Figura 2. Fluxograma descritivo da planta de produção de biodiesel e tratamento de efluente.

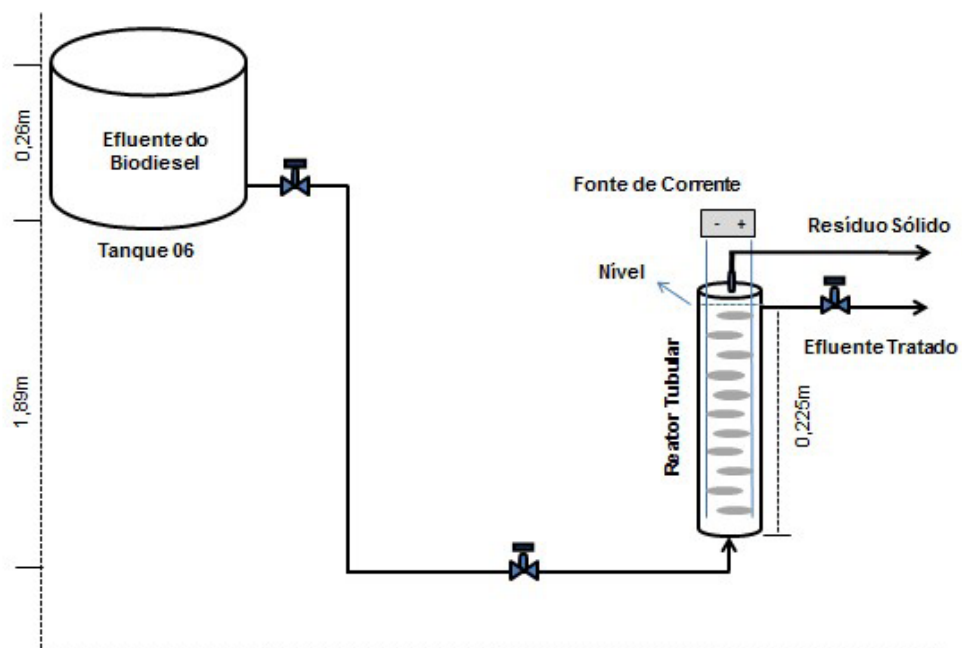


Figura 3. Esquemático do sistema experimental projetado para tratamento de efluentes.

A planta é constituída por dois processos reacionais e um processo de separação física. A primeira etapa reacional é a reação de transesterificação via rota homogênea, que se dá no reator de fluxo contínuo (CSTR) a partir da mistura do óleo vegetal com uma solução alcóolica catalítica. Duas bombas centrífugas (B01) e (B02) são usadas para bombear óleo do Tanque 01 e solução alcóolica do Tanque 02 para o reator, e duas válvulas pós as bombas para se regular as respectivas vazões. Dentro do reator foi inserido um controlador de temperatura, com o propósito de manter a temperatura

da reação de transesterificação na temperatura ótima de operação, essencial para se alcançar a conversão desejada em um tempo reduzido, se comparado com o sistema sem aquecimento. A instrumentação consiste de um Indicador de Temperatura (IT), um Transmissor de Temperatura (TT) e um Controlador-Indicador de Temperatura (TIC) que atua na fonte térmica geradora de calor.

Na corrente de saída do reator há uma Bomba (B03) para enviar os produtos do (CSTR) para o Tanque de Decantação 01. Uma corrente lateral foi inserida por meio de uma válvula manual para a retirada de amostras de biodiesel. As amostras são retiradas para a verificação da conversão, via análises cromatográficas. O produto sintetizado no reator batelada é inserido em um tanque de decantação 01, onde por diferença de densidade formam-se duas fases: uma menos densa, constituída de biodiesel e outra mais densa, a glicerina. A glicerina é primeiramente retirada do tanque de decantação 01 e estocada em um tanque 04, onde, posteriormente é destinada a empresas produtoras de detergentes e medicamentos. Já o biodiesel é enviado há um tanque de decantação 02, para ser purificado.

Para o bombeamento de água (agente de lavagem e purificação do biodiesel) do Tanque 03 para o tanque de decantação 02 foi inserido uma bomba centrífuga (B04). Após a mistura formam-se duas fases: uma mais densa contendo efluente (água, subprodutos e reagentes da transesterificação) e outra menos densa, o biodiesel isento de impurezas. O efluente é a primeira mistura que é separada e enviada para o tanque 06, dando início a etapa de tratamento de efluentes, já o biodiesel é armazenado no tanque 05 para que, posteriormente, sejam realizadas as análises físico-químicas.

A partir do tanque 06, inicia-se a planta de tratamento de efluente, em destaque na Figura 03, que será o foco de desenvolvimento desse trabalho. O tanque 06 alimenta o reator de eletrofloculação com efluente proveniente da purificação do biodiesel, cujo fluxo de efluente ocorre via força gravitacional. Devido à dificuldade de se controlar a vazão de entrada do reator tubular, fora proposto um controle de vazão, visto que à medida que o Tanque 06 aumenta ou diminui o nível, há queda de pressão no sistema. Assim, uma malha de controle da vazão de entrada do reator foi projetada com a seguinte instrumentação: um sensor ou indicador de vazão (M), um Transmissor Indicador de vazão (FIT) e um Controlador Indicador de vazão (FIC), que atua na válvula de controle inserida antes da entrada do reator.

O reator tubular foi projetado para ser operado na vertical. É constituído por um cano de PVC (Policloreto de Venila – Policloreto) de 0,245m de comprimento e 0,047m de diâmetro, onde fora adaptada uma entrada para o efluente na parte inferior e duas saídas para os produtos na parte superior, conforme se observa na Figura 03 e 05. Na primeira corrente de saída obtêm-se o efluente tratado que é armazenado no tanque 07 para posteriores análises e a segunda corrente corresponde a uma suspensão predominantemente sólida, que é estocada no tanque 08. Essa suspensão está sendo estudada para fins de viabilidade de recuperação de solos e compostagens.

No reator tubular foi projetada uma malha de controle de nível do líquido, visto

que o volume de efluente não pode transbordar e nem atingir valores abaixo da saída de líquido, sendo mais uma variável difícil de controlar manualmente. A instrumentação instalada consiste em: um Medidor de Nível, um Sensor e Transmissor de Nível (LIT) e um Controlador Indicador (LIC), que atua na segunda válvula de controle inserida na corrente de água tratada.

Ainda no reator tubular foi inserida uma malha para o controle do pH do efluente tratado que é lançado no Tanque 07. Esse controle faz a regulação do pH do líquido a partir da tensão aplicada. A instrumentação usada consiste em: um Indicador de pH (pH) ou pHmetro no Tanque 07, um Transmissor Indicador de pH (pHIT) que envia um sinal para o Transdutor (T), que repassa o sinal medido para o Controlador Indicador de tensão (CIt), o qual atua na fonte de corrente que alimenta o reator tubular, ajustando a tensão e conseqüentemente a corrente no meio reacional.

Para o reator tubular foram construídos três arranjos de eletrodos, sendo que cada um possui 12 placas circulares de alumínio, distribuídas em forma de chicanas. A distância entre as placas foi tomada de forma que o fluxo de efluente não permitisse que as mesmas entrassem em contato, para que não fechassem o circuito e levando em consideração que estas ficassem o mais próximo possível para melhorar a eficiência do tratamento. Conforme observado na Figura 04, de um lado do arranjo encontra-se um conjunto de placas interconectadas, chamadas de catodo e do outro, o anodo.



Figura 4. Eletrodos de alumínio distribuídos alternadamente em forma de chicanas.

A visão geral da planta experimental de tratamento e controle de efluentes é visualizada na Figura 05. O reator tubular para tratamento de efluente via eletrofloculação mostra-se eficiente do ponto de vista energético e operacional, para cada metro cúbico de efluente tratado, leva em média 30 min de operação, para uma tensão de 4,4 Volts, com um gasto de apenas R\$ 0,23 e por se tratar de um reator de fluxo contínuo, não há necessidade de parada da planta para cada volume de efluente tratado, o startup do reator tubular se dá apenas para realização de troca e manutenção de eletrodos.

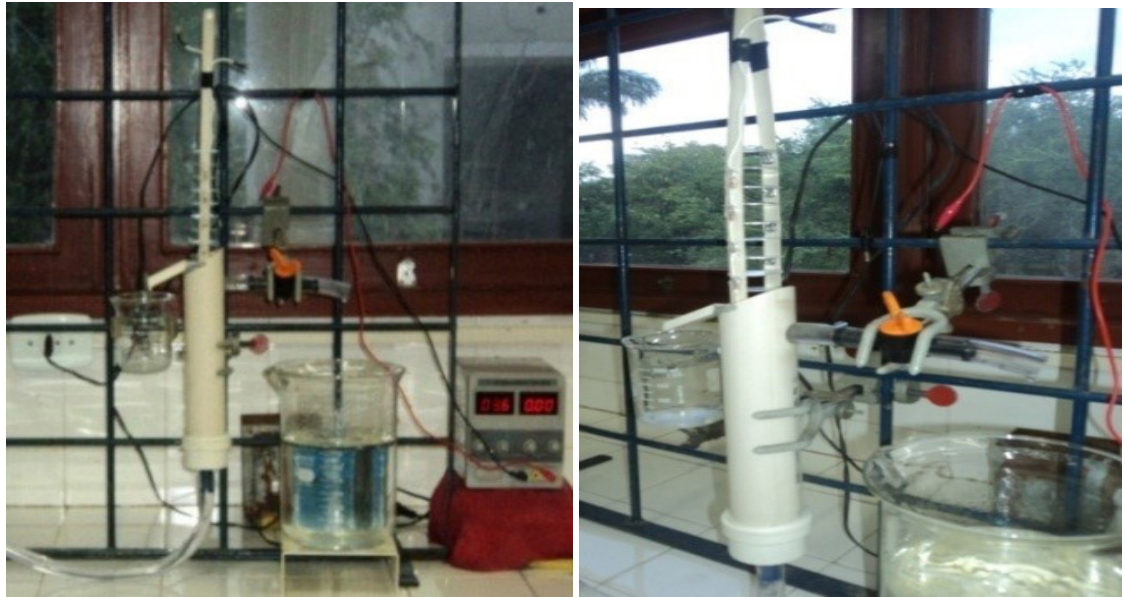


Figura 5. Visão geral reator tubular em pré-funcionamento.

A turbidez do efluente é uma das características mais importantes para conhecer se o processo de eletrofloculação com um reator de fluxo contínuo pode ou não ser viável para o tratamento de efluentes gerados pela produção do biodiesel, pois, é uma característica fácil de ser analisada. Na Figura 06 é possível observar nitidamente essa diferença de coloração para o efluente, antes e após ter sido submetido ao processo de tratamento.



Figura 6. Diferença de clarificação entre o efluente tratado (ET) e bruto (EB).

4 | AUTOMAÇÃO DA PLANTA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Antes da instalação do sistema de automação e controle da operação da planta de tratamento se faz necessário projetar, avaliar e validar o controlador PID (estrutura a ser configurada no CLP), para manipular as variáveis de decisão. De modo geral deve-se seguir as etapas descritas na Figura 07.

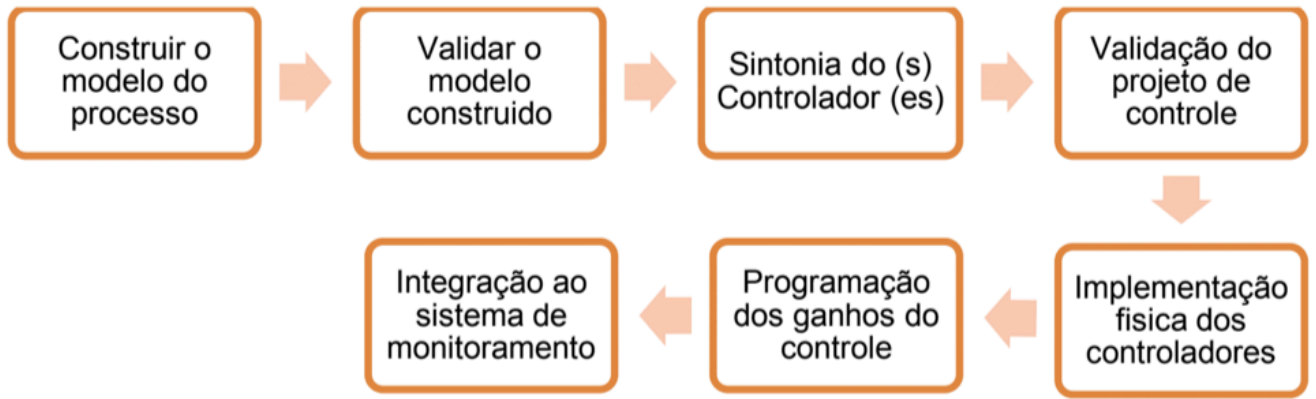


Figura 7. Avaliação de uma estratégia de controle.

Os dados de entrada e saída foram coletados experimentalmente (três variáveis de entrada: Potencial Hidrogeniônico – pH inicial do efluente, a tensão aplicada e a vazão volumétrica de entrada e duas variáveis de saída: pH Final, Vazão de saída e consumo energético). Estes dados foram utilizados para alimentar o estimador de parâmetros na identificação do modelo do processo. Os modelos obtidos em funções de transferências são dados pelas equações de 1-4.

$$G_1(s) = \frac{ME(s)}{Vazao(s)} = \frac{18.1}{34,14s^2 + 3414s + 1} e^{-30s} \quad (1)$$

$$G_2(s) = \frac{ME(s)}{Tensao(s)} = \frac{27}{0,473s^2 + 4,73s + 1} e^{-30s} \quad (2)$$

$$G_3(s) = \frac{CE(s)}{Tensao(s)} = \frac{0.154}{15,28s^2 + 30,57s + 1} e^{-30s} \quad (3)$$

$$G_4(s) = \frac{pH(s)}{Tensao(s)} = \frac{1.8}{4,562s^2 + 5,072s + 1} e^{-30s} \quad (4)$$

Onde: m é a massa despreendida dos eletrodos de alumínio durante a reação, Q é a vazão de alimentação do reator de fluxo contínuo, E é o consumo energético para o tratamento de determinada quantidade de efluente (água + óleo + sólidos) e s é o operador de Laplace.

As curvas levantadas experimentalmente foram comparadas com as curvas produzidas pelos modelos, sendo satisfatório o erro quadrado de 98% entres os dados estimados e os dados medidos, afirmando a qualidade do modelo construído, outros

testes para fins de controle foram avaliados, por exemplo: resposta ao degrau, resposta em frequência e estabilidade do processo em malha aberta e em malha fechada. Após validar os modelos construídos, a etapa seguinte é o projeto do controlador (sintonia, validação e programação).

Os parâmetros de sintonia dos controladores utilizados para regular as principais malhas da planta foram obtidos por técnicas clássicas de sintonia, Ziegler & Nichols (1942) e estão dispostos na Tabela 1.

Descrição do bloco	pH × variação de tensão	Desgaste dos eletrodos ×variação de vazão	Desgaste dos eletrodos ×variação de tensão	Consumo energético × variação de tensão
Controlador: $C(s) = K_p + \frac{K_i}{s} + K_d s$	$K_p = 2,5$ $K_i = 0,5$ $K_d = 2,5$	$K_p = 0,0075$ $K_i = 0,065$ $K_d = 0,11$	$K_p = 1,75$ $K_i = 0,1$ $K_d = 0,07$	$K_p = 10$ $K_i = 0,003$ $K_d = 0,75$
Set-point	8,0 (volts/s)	8,0 ($g/dm^3 \cdot s^{-1}$)	10 ($\frac{g}{volts}$)	0.1 (kWh)

Tabela 1. Parâmetros de sintonia do sistema de controle da planta de tratamento de efluentes.

A planta foi ajustada para o ponto ótimo de operação obtido durante as baterias de ensaios realizados na plataforma experimental, ou seja, tensão de alimentação de 4,4 volts, pH inicial de 8,0 e a vazão volumétrica de entrada de 8 ml/s. as respostas do sistema de controle quando as malhas de pH, massa do eletrodos e o consumo energético estão sendo controladas podem ser visualizadas nas Figuras de 8 a 11.

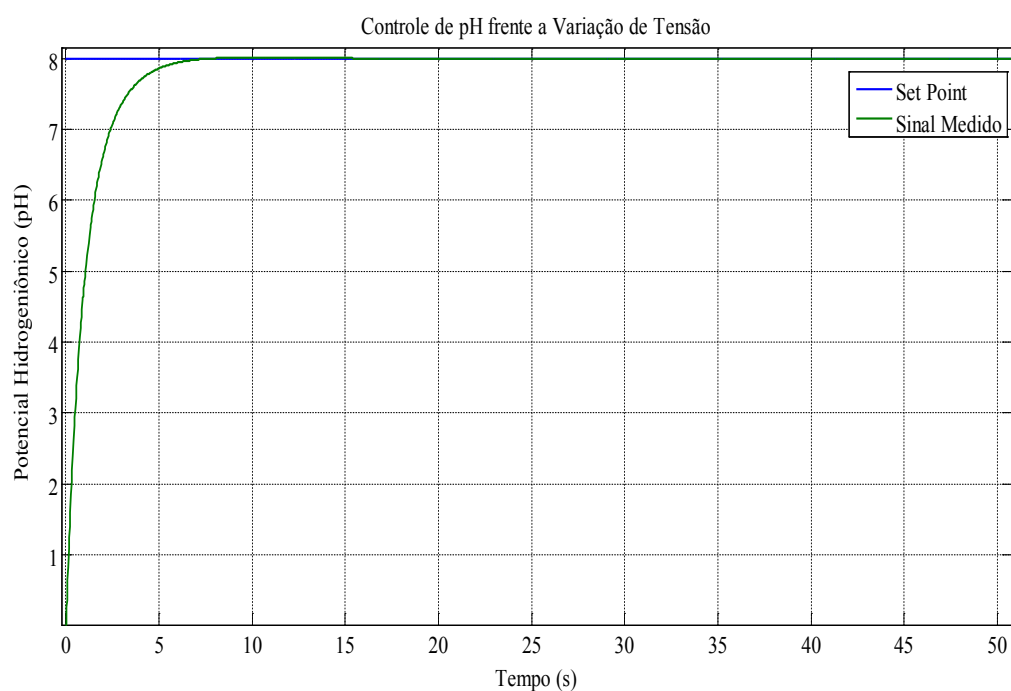


Figura 8. Controle do pH.

As simulações foram realizadas em software de simulação matemática, usando passo de integração fixo, tolerância de 0,001, método de integração ODE45-Dormand-Prince solver, duração de 500 segundos, com o objetivo de validar o controle proposto, foram realizadas simulações do processo em malha aberta e da planta de tratamento de efluentes operando em malha fechada.

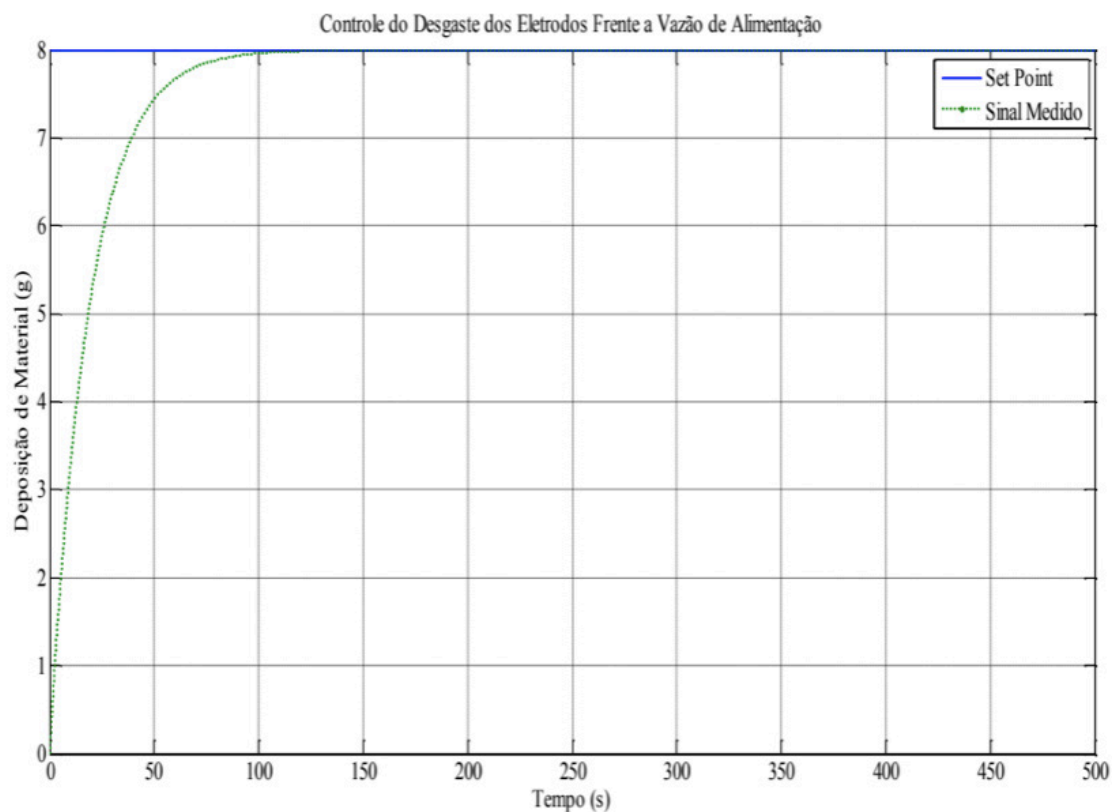


Figura 9. Controle do desgaste dos eletrodos - vazão.

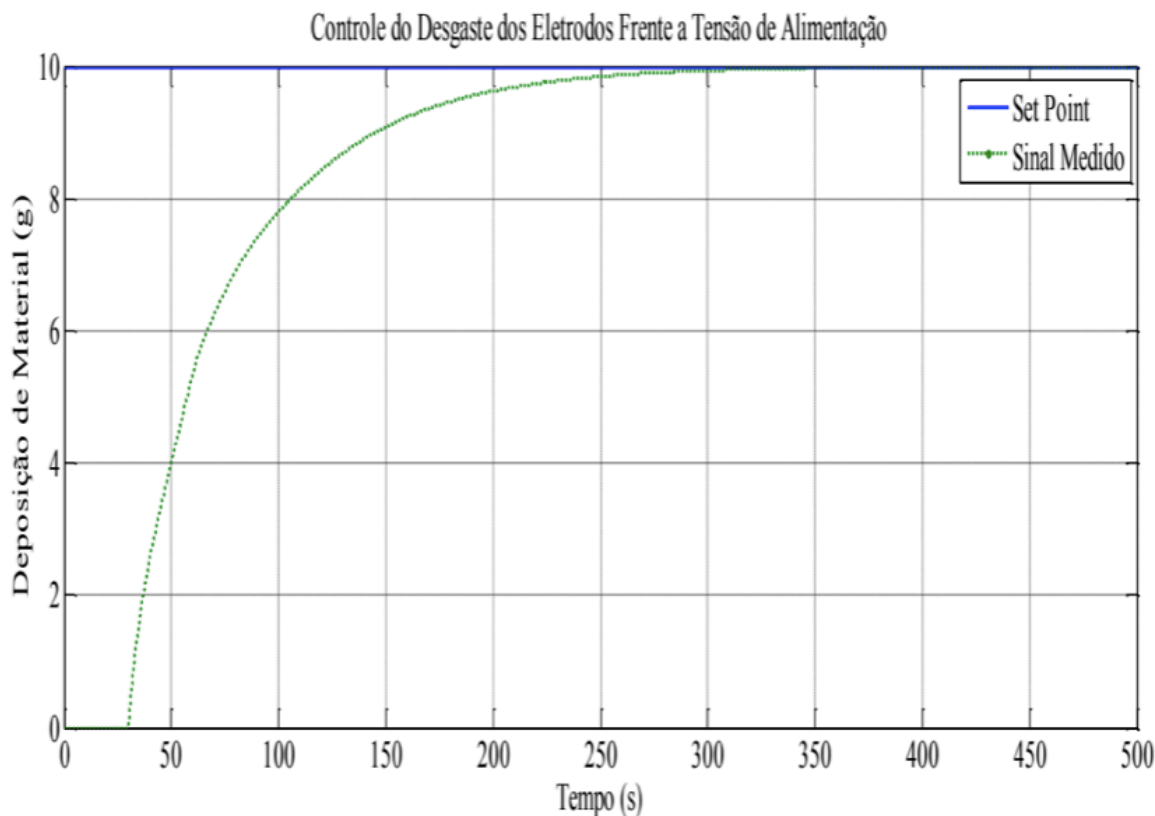


Figura 10. Controle da massa dos eletrodos – Tensão.

A malha de regulação do pH frente as variações da fonte de alimentação de tensão apresenta boa dinâmica, com uma rápida resposta de controle, como também a malha de controle do desgaste dos eletrodos, tendo respectivamente tempo de acomodação de 25 segundos e 180 segundos respectivamente. Já as malhas que regulam o desgaste dos eletrodos frente às variações de carga de alimentação de fluido e o consumo energético do sistema (variável de regulação a tensão de alimentação) apresenta uma resposta de controle mais lenta, tendo tempo estabelecimento de 645 segundos e 250 segundos respectivamente.

A explicação para este fato está em: A) a mensuração da massa dos eletrodos foi feita antes e depois do funcionamento do reator, o que não representa com fidelidade o desgaste durante o processo de eletrofloculação que ocorre e os valores utilizados para fins de controle foram às médias de cada ponto de operação da planta; B) para acelerar a reação de eletrofloculação (aumento do número de íons na solução) foi inserido cloreto de sódio para aumentar a corrente elétrica que circula de um eletrodo para outro, este fato impacta que o consumo energético fica alterado, não sendo proporcional a variação da tensão de alimentação.

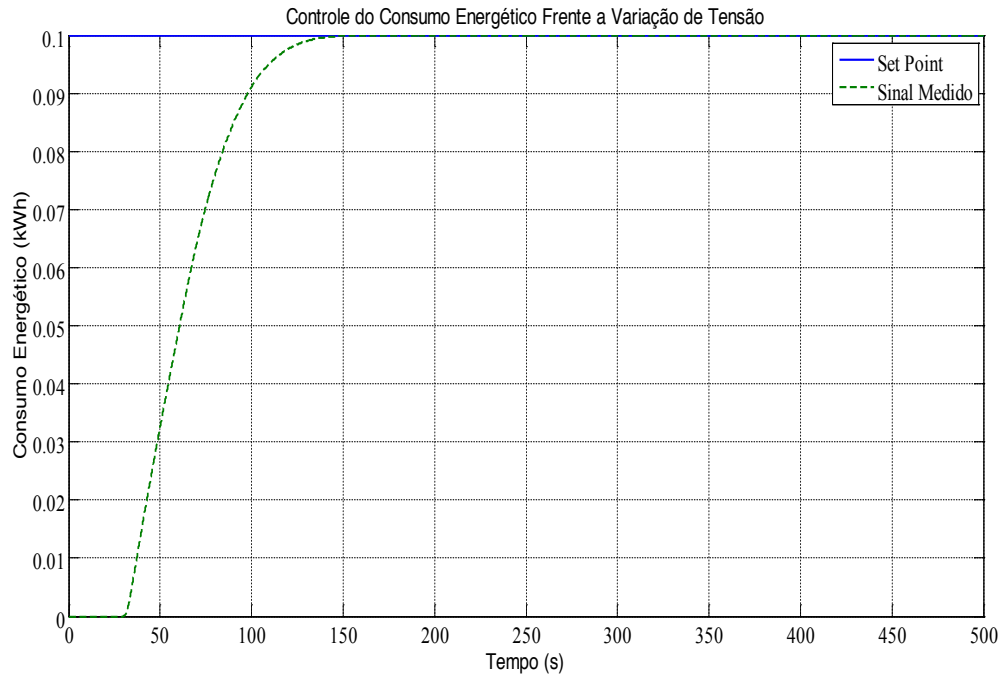


Figura 11. Controle do consumo energético.

Os resultados de simulação mostraram que os modelos matemáticos construídos são capazes de mapear os dados experimentais coletados, com boa precisão e eficiência, bem como os controladores projetados conseguem atender aos objetivos de gestão da energia manipulada.

5 | DIAGNÓSTICO DE FALHAS AVALIADO A PLANTA EXPERIMENTAL

Para a planta experimental de tratamento de efluentes foi projetado o arranjo do sistema de monitoramento de falhas nos sensores atuadores presentes via Software ilustrado na Figura 12.

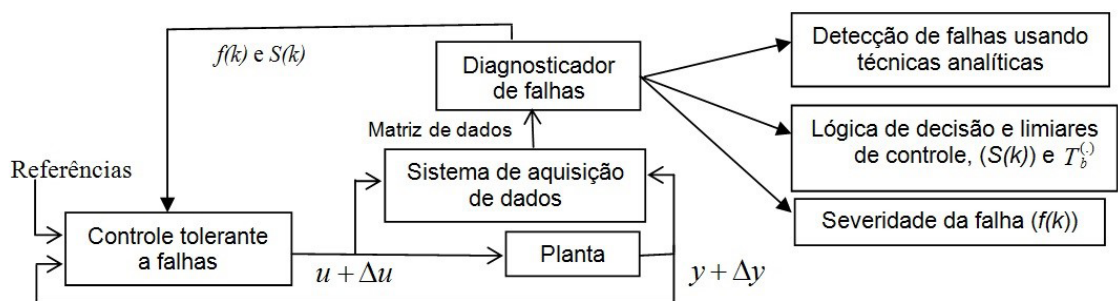


Figura 12. Fluxograma da estratégia de monitoramento de falhas em sistemas industriais.

Continuamente o sistema em operação interatua com o módulo controlador e suas variáveis são medidas (entrada e saída) e organizadas pelo sistema de aquisição de dados. O sistema de aquisição processa os dados na forma de uma matriz de dados que são enviados ao módulo de diagnose de falhas. A assinatura de anormalidade é

caracterizada observando os resíduos gerados pelas técnicas clássicas de controle. As etapas da detecção e do diagnóstico são alcançadas utilizando lógica de decisão com limiares fixos, que avalia o banco de resíduos gerado e indica a ocorrência de defeito e onde aconteceu o defeito. Já a etapa da mitigação é computada executando o algoritmo recursivo para reprogramação da lei de controle, tomando como entradas o sinal lógico de ocorrência de falha ($r_b^{(.)}$) e a estimativa da magnitude da falha ($r_b^{(.)}$), ambos fornecidos pelas etapas de detecção e diagnóstico.

Vale ressaltar que o controle tolerante é alcançado pelo algoritmo da reprogramação da lei de controle, $r_b^{(.)}$ é a estimativa da severidade da falha (magnitude), $r_b^{(.)}$ é o sinal lógico da ocorrência de falha (nível alto “1”, houve falha ou nível baixo “0”, não houve falha) proveniente do diagnosticador de falhas, $r_b^{(.)}$ é o sinal de entrada da planta provenientes das leituras dos atuadores, $r_b^{(.)}$ é o sinal de saída da planta, proveniente dos sensores, $r_b^{(.)}$ corresponde a falhas aditivas ocorridas nas leituras dos atuadores e $r_b^{(.)}$ corresponde a falhas aditivas ocorridas nos sensores presentes na instrumentação da planta.

O sistema de monitoramento irá detectar e identificar falhas nos instrumentos de medição e nos instrumentos de atuação, falhas internas ou estruturais não serão diagnosticadas visto que produzem um pequeno efeito no resíduo.

A lógica utilizada no classificador é descrita como,

Proposição 01. $Se r_b^{pa} > T_b^{pa} \Rightarrow falha no atuador b;$

Proposição 02. $Se r_b^{obs} > T_b^{obs} e r_b^{Kal} > T_b^{Kal} e r_b^{Ident} > T_b^{Ident} \Rightarrow falha no sensor b;$

Se proposição 01 ou proposição 02 verdade $\Rightarrow falha no processo.$

Onde $r_b^{(.)}$, $T_b^{(.)}$ é o resíduo gerado pela técnica detecção (equação de paridade (pa.), observador de estados (obs.), filtro de Kalman (Kal.), identificação paramétrica (Ident.)) e o limiar fixo para o sensor respectivamente.

As falhas consideradas no presente texto são as abruptas aditivas intermitentes e abruptas aditivas permanentes, tendo em vista serem mais usuais e deletérias ao processo do que as falhas incipientes. As falhas abruptas, devido a sua forma, são mais fáceis de detectar que as falhas incipientes, que produzem um pequeno efeito nos resíduos. O cenário de falhas é descrito na Tabela 2. Os ruídos inseridos são ruído branco, contaminando todas as frequências.

Componente	Tipo de falha	Tempo (s)	Amplitude da falha
Sensor de pH	Abrupta: degrau	100-250	+60% no valor de operação normal
	Ruído de medição	0-300	Média nula e variância
Sensor de vazão	Abrupta: degrau	100-300	no valor de operação normal
	Ruído de estado	0-300	Média nula e variância

Tabela 2. Cenário de falhas nos componentes.

Para exibir o desempenho do diagnosticador de falhas foram simuladas as falhas intermitentes e permanentes do cenário da Tabela 2 e visualizadas na Figura 13. O comportamento das saídas controladas na presença de falhas é ilustrado na Figura 14. Pode-se observar que a dinâmica das malhas é alterada no instante da ocorrência da falta e a ação de controle não é suficiente para manter a saída no ponto de operação desejado.

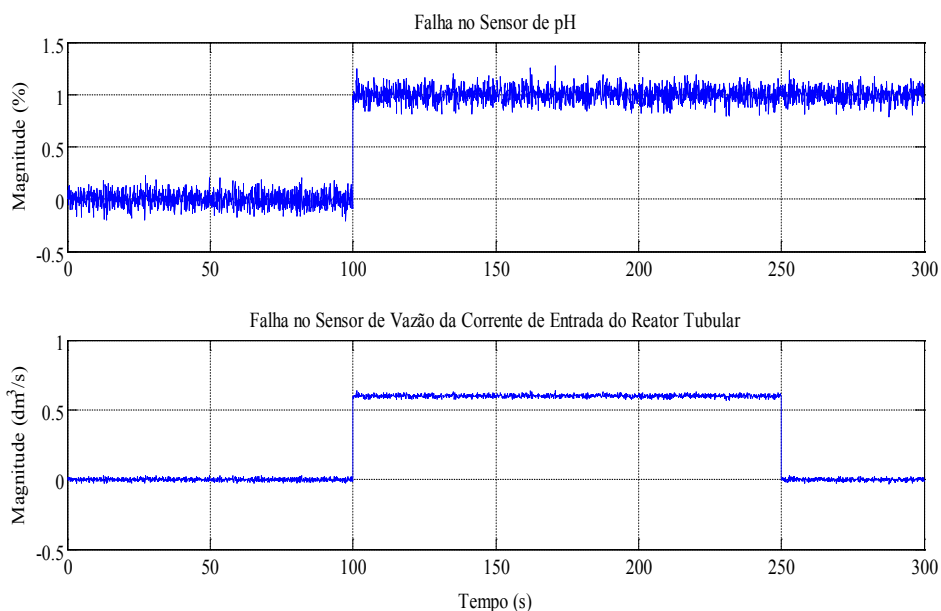


Figura 13. Falhas aplicadas aos medidores.

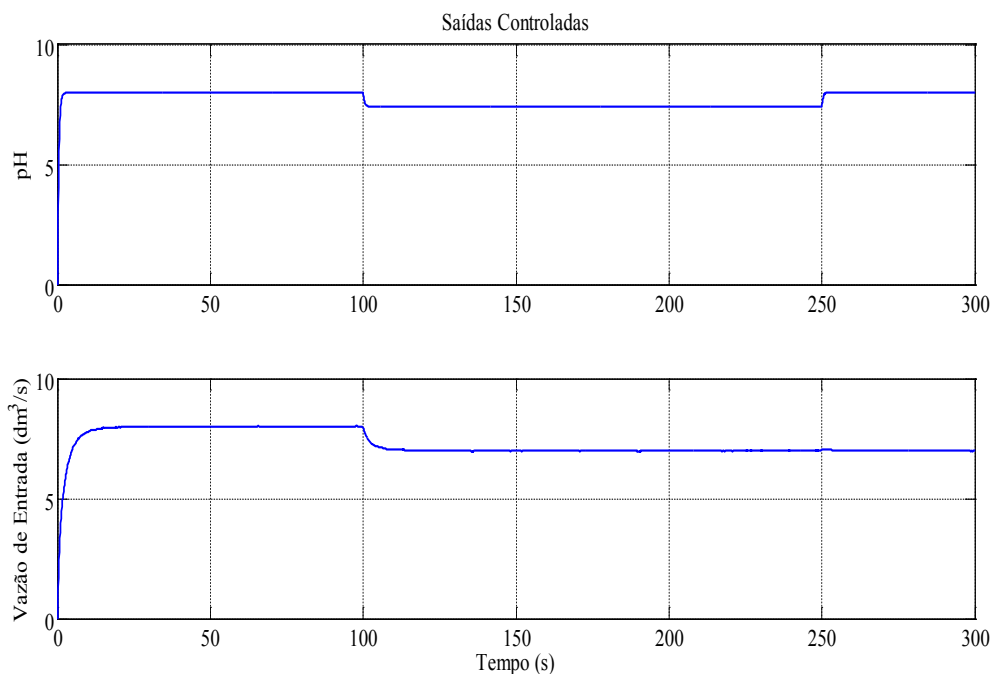


Figura 14. Saídas controladas na presença de falhas.

Os valores dos limiares de decisão utilizados no classificador lógico devem ser escolhidos de forma a minimizar a ocorrência do falso alarme e a perda de alarme.

Assim, o valor do *threshold* (limiar) deve ser escolhido entre o valor máximo de resíduos, quando não existem falhas, ao valor de erro máximo aceitável na medição. Na ocorrência de ser feito para cada resíduo gerado por múltiplas falhas é necessário definir os limitadores do sinal de amplitude: o limiar de decisão para evitar falsos alarmes; e os limitadores de diminuição do sinal, para evitar perda de alarmes. Devendo qualquer uma das técnicas de detecção e para cada ponto de operação da unidade industrial.

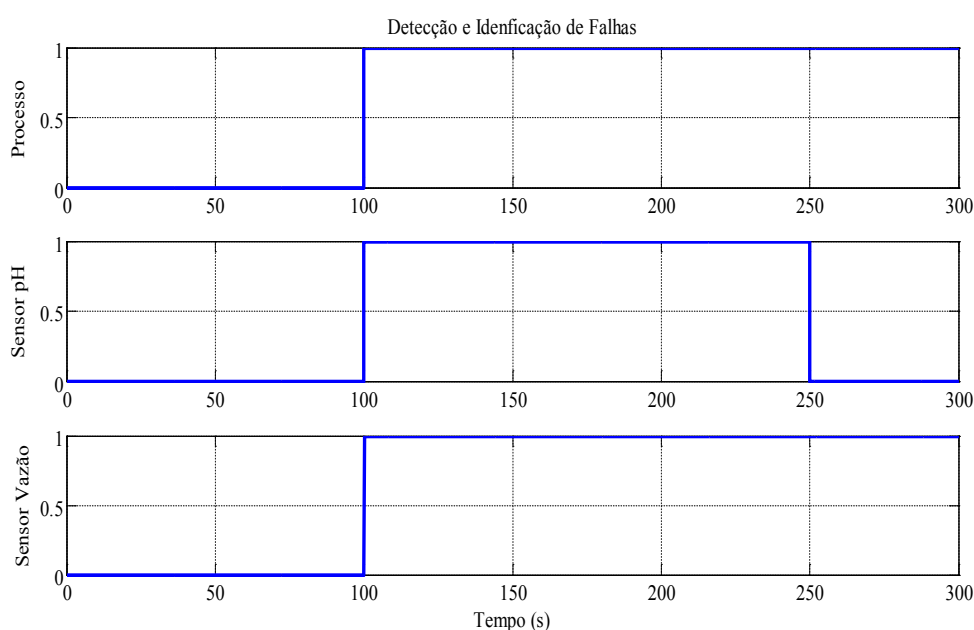


Figura 15. Detecção e Identificação de falhas pelo sistema de monitoramento.

Instrumento	Tipo de falha	Intervalo da falha	Intervalo para detecção e isolamento da falha
Sensor de pH	Abrupta, intermitente: <i>off-set</i>	100 s a 250 s	100.04 s a 250.02 s
Sensor de vazão	Abrupta, permanente: constante	100 s a 300 s	100.15 s

Tabela 3. Intervalo para detecção e isolamento de falhas.

A detecção e identificação de falhas na unidade pela lógica de decisão com limiares fixos podem ser visualizadas na Figura 15 e na Tabela 3 temos os intervalos de tempo para a detecção e isolamento do sistema de monitoramento de anomalias da unidade.

O objetivo do controle tolerante a falhas é prevenir a deterioração do sistema através do desenvolvimento de um controlador que possui algumas capacidades para compensar as falhas, isto é, a acomodação da falha ou controle tolerante a falhas. A estimação da falha feita pelo diagnosticador é de primordial importância para compensar essa falha e para preservar o desempenho do sistema. A estratégia para acomodação da falha deve ser feita pelo ajuste ou modificação *on-line* da lei de controle nominal, a fim de manter a segurança dos operadores e da confiabilidade do processo. Com a

estimação da falha feita pelo sistema de detecção e diagnóstico de faltas, uma nova lei de controle deve ser computada para contrariar e aniquilar o efeito da falha sobre o sistema. Esta nova lei de controle aplicada ao sistema é dada pela lei de controle anterior subtraída da magnitude da falha determinada pelo sistema de diagnóstico de anomalias na estimação da falha para o caso de falhas na entrada do processo e alterando a expressão do erro, somando a estimativa da falha feita pelo diagnosticador ao *set-point* de malha, caso a falha seja na saída do processo. O fluxograma da Figura 16 explica a lógica da geração da nova lei de controle.

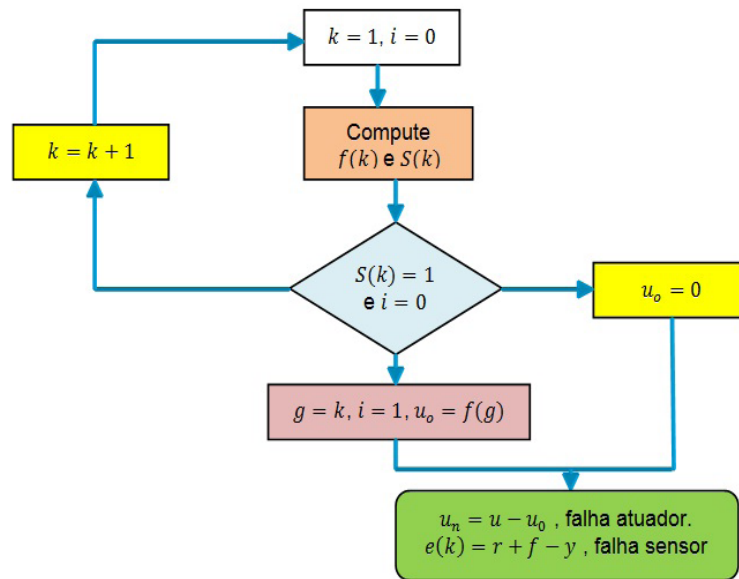


Figura 16. Fluxograma para geração de nova lei de controle.

Onde f é a magnitude da falha (estimada) dada como,

$$f(k) = x_i(k) - x_i(k - 1), i = 1, 2, \dots, n, \quad (5)$$

Sendo $x_i(k)$ a amostra no instante em que houve a falha obtido pelos testes de detecção e $x_i(k-1)$ é a amostra anterior a falha (amostra normal, sem anomalia), η é numero de amostras, k é o instante de tempo da ocorrência da falha, r é a referência de controle (set-point), $S(k)$ é o sinal lógico produzido pelo sistema de detecção de falhas e $e(k)$ é lei de controle do controlador PID discretizado dada por,

$$u(k) = u(k - 1) + k_p \left[e(k) - e(k - 1) + \frac{T_s}{\tau_i} (e(k)) + \tau_d T_s (e(k) - e(k - 1)) \right], \quad (6)$$

Onde K_p é o ganho proporcional, T_s é tempo de amostragem por se tratar de um sistema discretizado, τ_i constante do ganho integral, τ_d é a constante de tempo do ganho derivativo, e $e(k)$ é o sinal de erro e u_n é a nova lei de controle.

O sistema de controle tolerante a falhas age somente quando a falha é detectada, isolada e identificada, onde ele computa a nova lei de controle, sendo capaz de reduzir os efeitos da falha no sistema. Uma vez identificada, o sistema tolerante soma a

magnitude estimada da falha a referência, gerando a nova lei de controle que é usado pelo sistema. Daí a importância da estimação da falha.

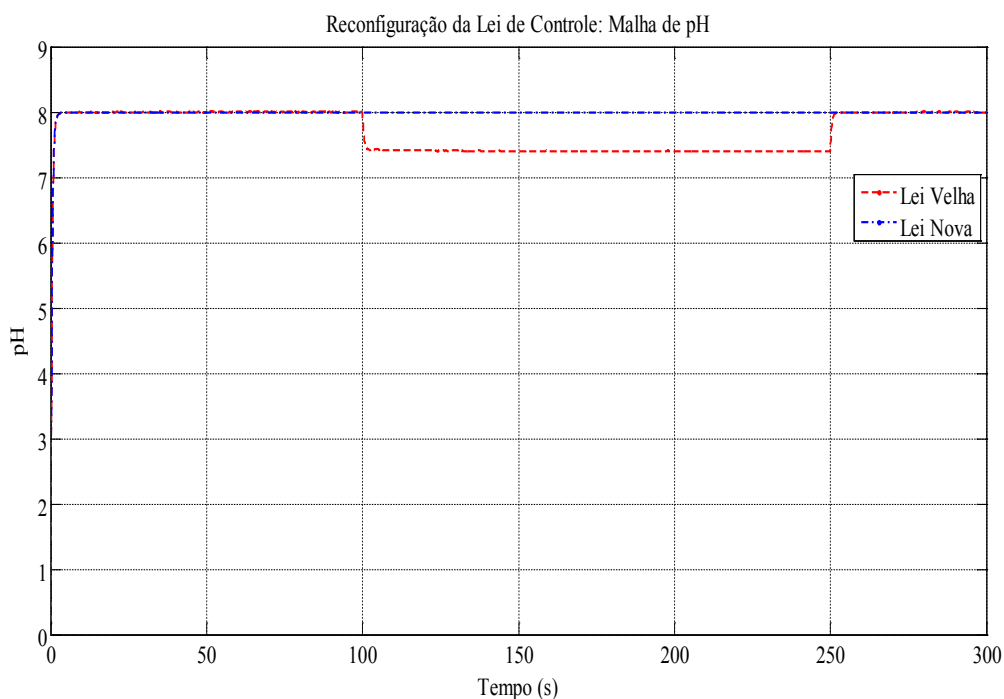


Figura 17. Resposta da malha de pH ao sistema tolerante para o cenário de falhas.

A habilidade do método de acomodação de falha é apresentada na Figura 17 e 18. Uma vez que a falha é isolada e estimada, a nova lei de controle é computada de forma a reduzir o efeito da falha sobre o sistema. Na Figura 17 é visto a lei de controle da variável controlada, nível. Em ponto-traço mostra a lei de controle anterior à reprogramação, e em pontilhado, a lei de controle reconfigurada, pode-se notar que o sistema de controle tolerante a falhas consegue acomodar a falha aplicada, a resposta do controle tolerante a falhas aplicado a malha de temperatura pode ser visualizada na Figura 18.

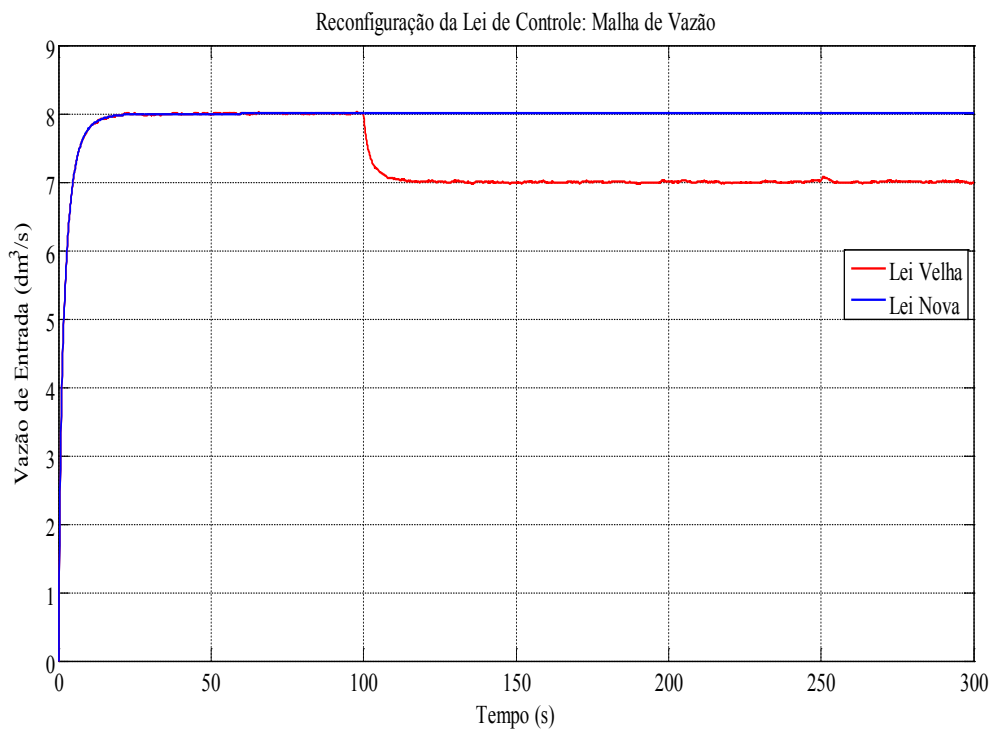


Figura 18. Resposta da malha de vazão ao sistema tolerante para o cenário de falhas.

A mitigação de falha nas malhas de controle não foi total, visto que não podemos estimar os ruídos de estado e de medição inseridos no processo, ao menos que seja feita uma filtragem ou um tratamento estatístico de alto desempenho, fato este que compromete a qualidade da estimativa da falha.

6 | CONCLUSÕES

A solução proposta para detecção, isolamento de falhas mostrou-se eficiente quando avaliada para a planta de tratamento de efluentes da produção do biodiesel operando em malha fechada, em termos da identificação de condições anormais de funcionamento, bem como a metodologia para reconfiguração da lei de controle quando da ocorrência de falhas em sensores e atuadores.

Tendo em vista, o classificador lógico está utilizando limiares fixos discutiu-se uma metodologia para consecução de limiares adaptativos, os quais devem ser definidos pelas informações estatísticas e históricas do processo, de modo a minimizar a ocorrência de falsos alarmes ou a perdas de alarmes (fato que compromete o controle tolerante).

Ainda que no estudo realizado tenha sido utilizada uma lei de controle clássica para controlar a planta, o procedimento para prognóstico de falhas em sistemas industriais proposto é relativamente independente, sendo possível utilizá-lo no caso de outras estratégias de controle.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

Alexandre, G. B. & Lima, A.M.N. **Diagnose de Falhas e Gestão de Alarmes em Sistemas de Instrumentação e Controle Industrial**. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Campina Grande, 2013, Campina Grande, Brasil.

Fernandes, T. de Freitas & Araújo, G. Trindade. **Desenvolvimento de tratamento para o efluente gerado na produção de biodiesel por eletrofloculação**. Projeto de Iniciação Científica (PIBIC), Centro de ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande - PB, Brasil, 2011.

Fernandes, T. F. & Araújo, G. T. **Desenvolvimento de um reator tubular para tratamento de efluente gerado na produção de biodiesel por eletrofloculação**. Projeto de Iniciação Científica (PIBIC), Centro de ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande - PB, Brasil, 2012.

Meneses, J. M. & Araújo, G. Trindade. **Tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB. 2011.

Teixeira, A. J.; Souza, M. L. O.; Oliva, Á. P. **Multiple Faults Detection and Isolation in Sensors of Dynamic Systems**. 2005. SAE BRASIL 2005 Congress, Doe: 2005-01-4136.

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE FENTON COM PÓ DE MINÉRIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE LAVAGEM DE BIODIESEL E AVALIAÇÃO DA LIXIVIABILIDADE DO RESÍDUO

Jamyla Soares Anício Oliveira Félix

Centro Universitário do Leste de Minas Gerais

Cel. Fabriciano – MG

Aline Givisiez de Souza

Centro Universitário do Leste de Minas Gerais

Cel. Fabriciano – MG

Francine Duarte Castro

Centro Universitário do Leste de Minas Gerais

Cel. Fabriciano – MG

RESUMO: Na produção de biodiesel através do processo de transesterificação, há um grande consumo de água no estágio de purificação do produto e, portanto, deve-se pensar em formas de reuso ou descarte deste efluente gerado. Entretanto, só é possível realizar tais alternativas após tratamento adequado, estabelecido por norma, a fim de garantir que o efluente não proporcione efeitos prejudiciais ao corpo receptor, visando o menor impacto ambiental possível. Com isso, neste trabalho, realizou-se o tratamento do efluente utilizando a reação de Fenton, que basicamente promove a remoção de matéria orgânica por oxidação, sendo os radicais hidroxila os principais agentes do processo. Os radicais são produzidos pela decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), na presença de catalisadores de íons de ferro. Este tratamento levou à remoção de 90%

da matéria orgânica, e os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003), obtendo-se velocidade inicial de reação estimada em $1/\rho = 3,367 \text{ min}^{-1}$. Com relação à lixiviação de íons ferro provenientes do resíduo siderúrgico, avaliou-se a influência da temperatura, tempo de contato e da presença do H_2O_2 no processo. Nesses ensaios, comprovou-se que há variação da quantidade lixiviada com o tempo e temperatura, porém não de forma linear e crescente. Na presença de H_2O_2 , observou-se o aumento do teor de lixiviado (ferro ferroso), na mesma temperatura e tempo de contato, em ensaios apenas com água destilada.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente do biodiesel, Reação de Fenton, Pó de minério, Cinética, Lixiviação do ferro.

ABSTRACT: In biodiesel production through the transesterification process, there is a high consumption of water in the stage of purification of the product and, therefore, forms of reuse or disposal of this generated effluent must be investigated. However, these alternatives can only be applied after appropriate treatment, following the laws and normative procedures, in order to reduce environmental impacts. Thus, in this work, the effluent was treated by the Fenton reaction, which promotes the transformation of organic matter by oxidation, having hydroxyl

radicals as the main agents responsible for the process. These radicals are produced by the decomposition of hydrogen peroxide (H_2O_2) in the presence of iron ion catalysts. The process lead to organic matter removal of 90%, and the collected data was better adjusted to the kinetic model proposed by Chan and Chu (2003), with initial reaction rate of $1/\rho = 3,367 \text{ min}^{-1}$. Regarding the iron leaching to the aqueous medium, the influence of temperature, contact time and H_2O_2 content in the process were evaluated. In these tests, it was found that the amount of leachate varied with time and temperature, but not in a linear and increasing manner. Concerning the presence of H_2O_2 , it was observed an increasing content of iron (Fe^{2+}) in the solution containing hydrogen peroxide. This behavior was not observed when the tests were carried out in distilled water, at the same temperature and contact time.

KEYWORDS: Effluent of biodiesel, Fenton reaction, Ore powder, Kinetics, Leaching of iron.

1 | INTRODUÇÃO

A forma convencional de obtenção do biodiesel consiste na reação de transesterificação, que ocorre entre os óleos vegetais, residuais ou gorduras animais e álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, geralmente alcalino, para formar biodiesel bruto (ésteres metílicos de ácidos graxos ou ésteres etílicos de ácidos graxos) e glicerina. Segundo Santos (2015), a purificação do biodiesel através do método mais adotado, por lavagem úmida, gera volumes consideráveis de efluentes, chegando a uma proporção de até 1:3 (biodiesel: água de lavagem) (BRITO, 2015).

Na água de lavagem da purificação de biodiesel, pode ser verificada a presença de ácidos graxos livres, provenientes do óleo utilizado no processo, parte do álcool usado em excesso na produção (reação de transesterificação), pequenas quantidades do catalisador, parte do óleo que não é convertido no processo e baixa concentração de nitrogênio. Essa combinação de compostos confere ao efluente do biodiesel elevada carga orgânica, que pode ser superior a outros tipos de efluentes, como os de curtumes, frigoríficos e lixiviados de aterros sanitários (GONÇALVES, 2015). O efluente em questão tem coloração branca opaca e, devido à sua composição, os tratamentos biológicos convencionais não são eficientes.

De acordo com Marcelino *et al.* (2013), os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias consolidadas e efetivas de tratamento de água e efluentes para a remoção de poluentes orgânicos não tratáveis por meio de técnicas convencionais, devido à sua elevada estabilidade química e/ ou baixa biodegradabilidade. Os POA's têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica como industrial, e têm sido empregados no tratamento e pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em águas, atmosferas e solos contaminados, pois convertem a matéria orgânica em CO_2 e H_2O ou no caso de pré-tratamentos, tornando-os biodegradáveis. Dentre os POAs, o processo de Fenton se destaca.

A reação de Fenton é um exemplo de POA e consiste em um conjunto de reações cíclicas, que utilizam íons de ferro como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroxila, ocorrendo em condições ácidas (pH de 2,5 – 3,0) (ARAÚJO, 2008). As reações envolvidas serão detalhadas a seguir (Eqs. 1-6) (ARAÚJO, 2008; SANTOS, 2014).

O íon ferroso (Fe^{2+}) inicia e catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), resultando na geração de radicais hidroxila (Eq. 1), que agem oxidando os poluentes orgânicos (Eq. 2), causando decomposição química.



Outras reações ocorrem durante o desenvolvimento do processo Fenton, podendo os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formados oxidarem outro íon ferroso (Eq. 3), além de também reagir com o peróxido de hidrogênio (Eq. 4). Nestes casos, o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio estão agindo como agentes “sequestrantes” de radicais hidroxila.



A decomposição do peróxido de hidrogênio pode ser catalisada pelo íon férrico (Fe^{3+}) (Eq. 5), contudo a velocidade da reação é em menor proporção. Essa reação é conhecida como Fenton-*like* ou Tipo-Fenton. Reações de Fenton-*like* (Eqs. 5-6) permitem a regeneração do íon ferroso (Fe^{2+}).



Também é possível a oxidação da matéria orgânica diretamente pela ação do peróxido de hidrogênio (Eq. 7).



Com relação ao resíduo siderúrgico empregado, propõe-se o estudo da lixiviação, sendo este um parâmetro importante de caracterização, responsável por quantificar o teor de ferro total encontrado no meio aquoso e sua influência com relação ao pH do meio, a fim de reagir na reação de Fenton. Logo, pode-se avaliar se seu emprego é favorável ou não.

Em geral, os testes de lixiviabilidade são realizados pelo contato do material com um solvente, água por exemplo, onde parte dos seus constituintes são dissolvidos. Este processo é chamado de lixiviação, o solvente é chamado de lixiviante e o produto resultante, de lixiviado. A capacidade do material de lixiviar é conhecida como lixiviabilidade. Ensaios de lixiviação são normalmente empregados com a finalidade de se avaliar os impactos ambientais reais e potenciais, do material analisado (CAUDURO, 2003).

Há alguns fatores que influenciam a lixiviação, tanto químicos, como o controle do pH do meio, quanto físicos, que se caracterizam por se relacionar fortemente com as condições de contato entre o líquido e o material sólido: propriedades do sólido, agitação, temperatura, tempo de contato (CAUDURO, 2003).

Neste trabalho, foi investigada a aplicabilidade da reação de Fenton para a remoção da carga orgânica das águas de lavagem do biodiesel. Foi utilizado como fonte de ferro resíduo sólido do setor siderúrgico (pó de minério), sem valor agregado. Optou-se pelo sistema heterogêneo para aproveitamento do resíduo e também pelo menor potencial de geração de lodo, se comparado ao sistema homogêneo. Realizou-se o estudo cinético da reação empregada, bem como ensaios de lixiviação para averiguar a ocorrência da dissolução de ferro do resíduo no meio reacional, assim como a influência dos parâmetros operacionais na lixiviabilidade do ferro em meio aquoso.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 A água de lavagem

O biodiesel foi produzido via catálise homogênea no Laboratório de Engenharia Química do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, em pequena escala, utilizando-se metanol, óleo residual de fritura e hidróxido de potássio (KOH). O efluente utilizado no estudo corresponde às águas de lavagem posteriores à lavagem inicial.

2.2 O resíduo siderúrgico

Os finos de minério de ferro foram obtidos através do peneiramento do minério granulado, de procedência das minas de Serra Azul. O resíduo foi cedido por uma indústria siderúrgica regional, que forneceu a composição química do mesmo (Tabela 1). Após o pó de minério ser classificado quanto à granulometria, utilizando um agitador de peneiras marca Solotest, ele permaneceu armazenado em dessecadora para remoção da umidade.

Componente	H ₂ O	FeT	Mn	P	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Percentual (%)	4,037	58,02	0,021	0,059	13,33	0,013	1,663	0,060

Tabela 1 – Composição química do resíduo

Fonte: Empresa cedente do resíduo, 2017.

2.3 Ensaios de reação de Fenton

Os estudos de oxidação avançada com reagente de Fenton foram realizados à temperatura ambiente, em reatores estáticos de bancada sob agitação constante, contendo 20 mL de efluente. Nos ensaios, fixou-se a concentração do resíduo em 2 g/L e variou-se a concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ P.A. 35% v/v) em 500, 250 e 100 mg/L. Considerou-se o início do processo oxidativo a partir da adição de solução de peróxido de hidrogênio. O efluente foi acidificado com solução 0,5 M de ácido clorídrico (HCl).

Alíquotas de 10 mL foram retiradas para determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO) em tempos previamente determinados (10, 20, 30 e 60 minutos de reação), para concentrações de H₂O₂ iguais a 100 e 250 mg/L. Para [H₂O₂]=500 mg/L, as alíquotas foram recolhidas após 30 e 60 minutos de reação. As amostras retiradas tiveram a reação interrompida com a adição de 10 mL de solução de sulfito de sódio (Na₂SO₃) em quantidade equimolar ao peróxido residual.

Para quantificar o peróxido de hidrogênio residual foi realizado ensaio preliminar com duração de 10 minutos. O consumo de peróxido de hidrogênio foi monitorado espectrofotometricamente, com o máximo de absorvância em 450 nm, pela geração de peroxovanádio de cor castanha, formado pela reação de peróxido de hidrogênio e metavanadato de amônio (GONÇALVES, 2016). Para a análise, foram adicionados 4 mL de amostra em um balão de 10 mL, juntamente com 1,6 mL de metavanadato de amônio (NH₄VO₃) e o volume foi completado com água deionizada, fazendo-se então a leitura da absorvância (ABS) no espectrofotômetro.

Foi elaborada uma curva analítica ABS versus [H₂O₂] a partir da medida da absorvância de amostras com concentrações conhecidas de peróxido de hidrogênio, tratadas segundo o procedimento anterior, para quantificar o peróxido de hidrogênio residual (ARAÚJO, 2008). A solução de vanadato de amônio foi preparada dissolvendo-se 1,17 g de NH₄VO₃ em 5,56 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) de concentração igual a 9 mol L⁻¹ e completando-se o volume até 100 mL com água deionizada (OLIVEIRA *et al.*, 2001). Todas as amostras tratadas, quando necessário, tiveram o pH corrigido para valores inferiores a 3, sendo então filtradas e colocadas sob agitação de 1000 rpm por um período de 2 horas, a fim de remover Na₂SO₃ residual, que interfere na análise de DQO (WANG *et al.* 2013).

As análises de DQO do efluente bruto, acidificado e das amostras tratadas foram realizadas em triplicata, segundo método 5220 D, descrito pela *American Public Health Association* (APHA, 2005).

2.4 Estudo cinético da Reação de Fenton

Para determinação dos parâmetros cinéticos foram testadas equações linearizadas para os modelos de primeira e segunda ordem. A equação de taxa apresentada na Equação 8 é tomada como base para a dedução das equações linearizadas dos modelos, sendo admitido que o reagente A é o limitante, enquanto que B, por estar em excesso, tem sua concentração () considerada uma constante no meio reacional (SCHMAL, 2017).

$$(-r_A) = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (8)$$

Onde:

$(-r_A)$ = taxa de consumo de “A” em função do tempo;

k = constante cinética da reação;

C_A = concentração de “A” em um determinado tempo;

C_B = concentração de “B” em um determinado tempo;

α = ordem em relação ao reagente “A”;

β = ordem em relação ao reagente “B”.

As Equações 9 e 10 fazem referência à linearização obtida no método integral para os modelos de primeira e segunda ordem, respectivamente.

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k^*t \quad (9)$$

$$\frac{1}{C_A} = k^*t + \frac{1}{C_{A0}} \quad (10)$$

Onde:

k^* = constante cinética da reação;

t = tempo;

C_A = concentração de “A” em um determinado tempo;

C_{A0} = concentração inicial de “A”.

A partir dos dados experimentais obtidos, determinaram-se os parâmetros cinéticos de forma analítica, a partir da construção de uma curva do logaritmo neperiano (ln) da DQO/DQO₀ e de uma curva do inverso da DQO, ambas em relação ao tempo.

Também foi testado o modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003), apresentado na Equação 11:

$$C/C_0 = 1 - t/(\rho + \sigma t) \quad (11)$$

Para resolução das constantes, a Equação 11 foi linearizada a:

$$t/(1 - C/C_0) = \rho + \sigma t \quad (12)$$

onde C é a concentração (absorbância) do produto remanescente no tempo t (min) e C_0 de maneira análoga, a concentração (absorbância) do poluente orgânico no tempo 0.

Plotando $t/(1 - C/C_0)$ versus t, obtém-se uma reta com intercessão em ρ (min) e inclinação em σ (adimensional), que são duas constantes relacionadas com a cinética da reação: $-1/\rho$ é a velocidade inicial da reação e $1/\sigma$ a conversão máxima alcançada no final da reação.

2.5 Ensaios de lixiviação do resíduo

Para verificar a possibilidade de ocorrência de lixiviação do ferro presente no resíduo para a solução, foram realizadas determinações do teor de ferro dissolvido no meio reacional. Foram realizados ensaios com o pó de minério (2 g/L) e água destilada, em pH aproximadamente 3, os quais foram conduzidos nas seguintes temperaturas: ambiente, 30, 40 e 50° C, e com tempo de contato de 2, 5, 10 e 60 minutos. Após cada ensaio, a amostra foi filtrada e procedeu-se com a determinação do teor de ferro lixiviado.

Para determinação do teor de ferro total, foi aplicado o método da *orto*-fenantrolina, por espectrofotometria UV visível, descrito pela APHA (2005). Neste método, é utilizado um agente ligante ou complexante para o ferro, formando-se um complexo de coloração com alta capacidade de absorver a radiação incidida. Primeiramente, adicionou-se um agente redutor (cloridrato de hidroxilamina), a fim de que todo ferro ficasse no estado de oxidação Fe (II). Foi utilizada uma solução tampão para regular o pH em aproximadamente 3,3, tendo em vista que a *orto*-fenantrolina se complexa com o ferro em pH baixo. Construiu-se uma curva de calibração, para a qual foi necessário o preparo de uma solução padrão de ferro total, utilizando sulfato ferroso amoniacal e ácido sulfúrico. Na determinação do teor de ferro ferroso, utilizou-se o mesmo método, porém não foi necessário utilizar o agente redutor, já que pretendia-se quantificar apenas o estado de oxidação 2^+ .

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da água de lavagem

A água de lavagem apresentou pH inicial de $9,88 \pm 0,05$ e DQO=8288,89 mgO₂/L. O caráter alcalino do efluente deve-se, provavelmente, ao catalisador básico utilizado na reação de transesterificação. Gonçalves e colaboradores (2014)

obtiveram considerável remoção na DQO de um efluente real de biodiesel produzido por transesterificação alcalina, utilizando óleo residual e etanol, apenas acidificando o mesmo. Assim, neste trabalho, analisou-se a DQO do efluente após acidificação, que foi de 7475,56 mgO₂/L. Adotou-se a DQO pós acidificação como parâmetro no cálculo da eficiência da reação de Fenton. O fato da acidificação não ter sido relevante neste trabalho, em termos de remoção de carga orgânica, pode decorrer das características distintas dos efluentes em estudo, uma vez que Gonçalves *et al.* (2014) não citaram qual catalisador utilizado e qual água de lavagem foi tratada e, ainda, o álcool foi distinto entre os trabalhos. Após acidificação, o pH das amostras foi de 2,88 ± 0,07.

3.2 Classificação granulométrica do resíduo siderúrgico

O pó de minério foi utilizado como catalisador na reação de Fenton. O resíduo foi previamente classificado quanto à granulometria (Figura 1). Neste trabalho, optou-se por utilizar o menor diâmetro de partícula (< 75 µm), devido à possibilidade de levar a uma maior área disponível para contato com o efluente.

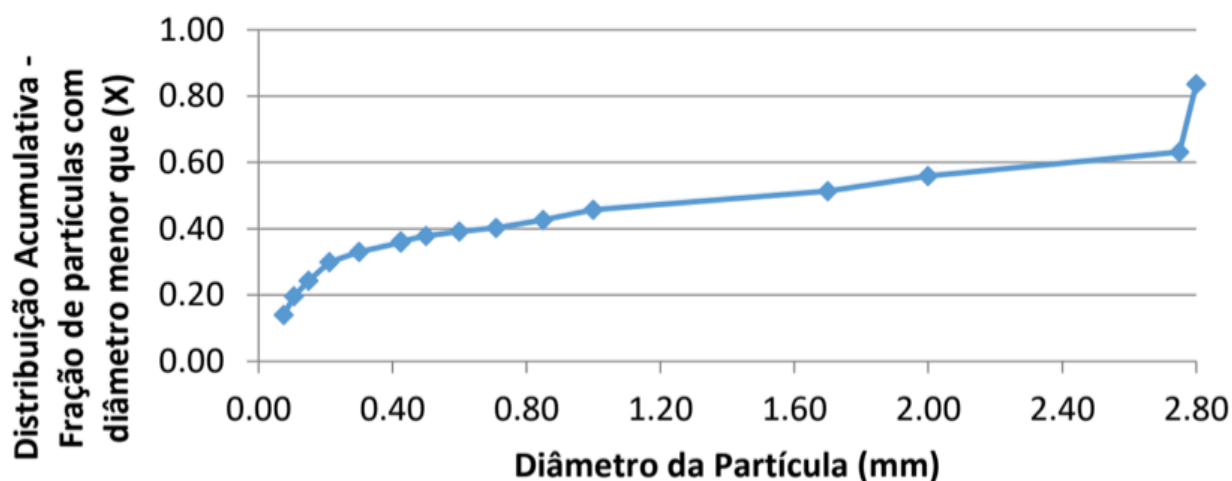


Figura 1 - Distribuição granulométrica do minério Serra Azul

Fonte: Elaboração própria, 2018.

3.3 Ensaio da reação de Fenton

Inicialmente, realizaram-se ensaios de Fenton para [H₂O₂]=500 mg/L, com duração de 30 e 60 minutos. Obteve-se remoção na DQO de 75,8 e 93,4%, respectivamente. Apesar do resultado satisfatório para o tempo reacional de 60 minutos, diminuiu-se a [H₂O₂] para 250 e 100 mg/L, bem como realizaram-se os ensaios de remoção da DQO nos tempos determinados, cujos resultados obtidos encontram-se na Figura 2.

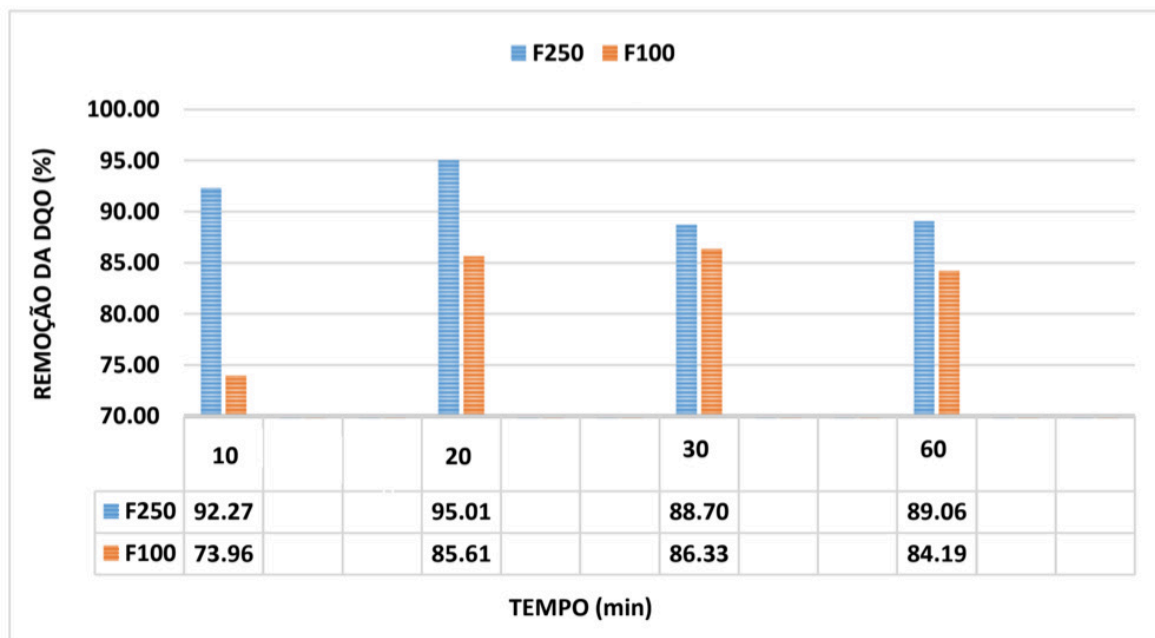


Figura 2 – Remoção da DQO para ensaios com Reação de Fenton com $[H_2O_2]=100$ mg/L (F100) e com $[H_2O_2]=250$ mg/L (F250)

Fonte: A autoria própria, 2018.

Pela Figura 2, é visto que a reação de Fenton com $[H_2O_2]=250$ mg/L, apresentou melhor resultado na remoção da DQO, que chegou a 92 e 95%, em 10 e 20 minutos de reação, respectivamente. Essa melhoria nos percentuais de remoção, em comparação com a maior $[H_2O_2]$, de 500 mg/L, pode ter ocorrido em razão da concentração de resíduo empregada não ser suficiente para catalisar a reação em excesso de H_2O_2 , que por sua vez, ainda pode ter sequestrado radicais hidroxila. Assim, para $[H_2O_2]=500$ mg/L, faz-se necessário o aumento da área de superfície (concentração) do mineral (ARAÚJO, 2008). Por sua vez, o ensaio de Fenton com $[H_2O_2]=100$ mg/L apresentou menores percentuais de remoção da DQO, sendo 73,9 e 85,6% para 10 e 20 minutos de reação, respectivamente.

Araújo (2008) estudou o uso de hematita no tratamento de soluções contendo corante reativo através de reação de Fenton Heterogênea. Em seu trabalho, constatou que, em pH 2,5, o aumento da $[H_2O_2]$ propiciou maior percentual de remoção da DQO, enquanto que para o mesmo pH, o aumento na concentração do resíduo melhorou consideravelmente somente a descoloração do efluente. No citado estudo, a condição favorável foi obtida para $[H_2O_2]=800$ mg/L e 20 g/L de concentração da hematita, em 120 minutos de reação. Neste trabalho, apesar de não ter sido contemplada a variação da concentração do resíduo, obtiveram-se melhores percentuais de remoção da DQO para reação de Fenton Heterogênea com $[H_2O_2]=250$ mg/L em comparação com $[H_2O_2]=100$ mg/L, o que equivale a uma proporção de $[H_2O_2]:[resíduo]$ de 1:8 e 1:20, respectivamente.

Os menores percentuais de remoção da DQO para F100, devem-se provavelmente à formação de radicais hidroxila em quantidade insuficiente para oxidar toda a matéria

orgânica presente no efluente. Esse fato também pode estar relacionado à baixa concentração de peróxido de hidrogênio em relação à concentração do resíduo. Segundo Kwan e Voelker (2002), parte do peróxido de hidrogênio se decompõe em O_2 e H_2O na superfície de mineral. Diante disso, havendo excesso de ferro (maior área disponível), o peróxido de hidrogênio pode ter sido totalmente consumido antes do fim da reação e não restou oxidante suficiente para continuar o ciclo de reações.

A partir dos resultados obtidos, estabeleceu-se a $[H_2O_2]=250$ mg/L como condição ótima para tratamento do efluente.

3.4 Estudo cinético da Reação de Fenton

A cinética da reação de Fenton foi determinada com base na evolução da DQO ao longo de 60 minutos da reação (Figura 3), sendo as alíquotas coletadas aos 1, 2, 5, 10, 20, 30 e 60 minutos. As condições adotadas para o estudo foram $[H_2O_2]=250$ mg/L (concentração ótima determinada) e $[resíduo]=2$ g/L.

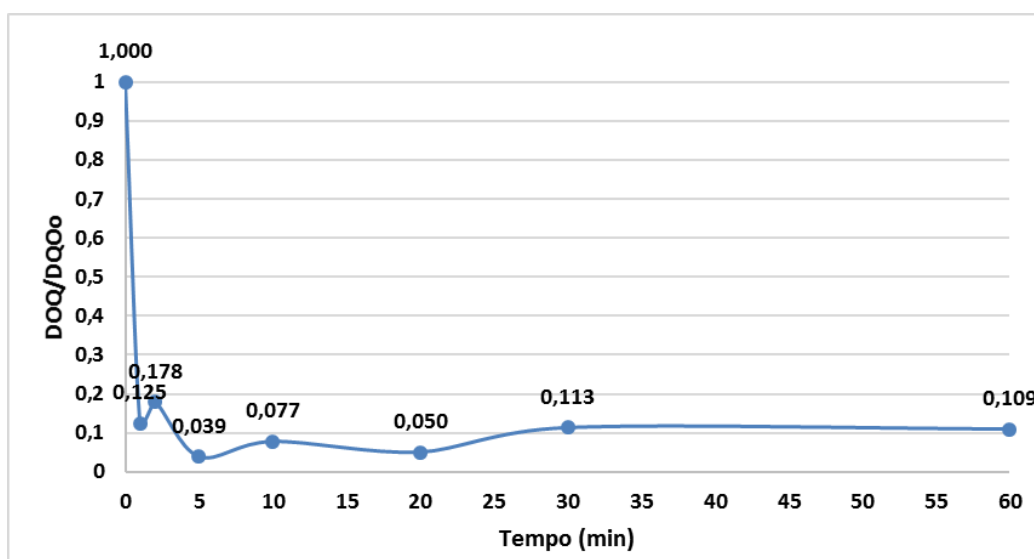


Figura 3 – Variação da DQO ao longo de 60 min da reação de degradação água de lavagem do biodiesel por processo Fenton

Fonte: Autoria própria, 2018.

Para avaliar qual modelo cinético melhor se ajustou aos dados experimentais dos testes de degradação do efluente do biodiesel por Fenton, foram testados os modelos de primeira e segunda ordem. Os parâmetros cinéticos (ordem e constante cinética) da reação de Fenton (Tabela 2) foram determinados pelo método integral.

Os ajustes em ambos os modelos foram realizados considerando-se as alíquotas coletadas aos 1, 2, 10 e 20 minutos de reação.

Ordem da reação (n)	1	2
Constante cinética (k)	0,0594 min ⁻¹	9E-5 L.mg ⁻¹ .min ⁻¹
R ²	0,8873	0,9601

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos para a reação de Fenton

Fonte: A autoria própria, 2018.

Gonçalves (2015) realizou o estudo cinético de efluente do biodiesel gerado a partir de óleo de soja, algodão e gordura animal, utilizando o processo de transesterificação alcalina com metanol e KOH. Em média, o efluente bruto apresentou DQO = 3894 ± 603 mgO₂/L. Inicialmente, o efluente foi submetido ao tratamento biológico com aeração prolongada (sem adição de meio suporte e operado após 27 dias), sendo o Reagente de Fenton alternativa de pós-tratamento. Em seu trabalho, para [H₂O₂]=1150 mg/L e [Fe²⁺]=375 mg/L, o autor obteve remoção acima de 85% da DQO e o modelo cinético se ajustou ao de pseudossegunda ordem, com constante cinética estimada em k = 1,08 x 10⁻¹L.mol⁻¹.s⁻¹.

Também Mitre (2012) obteve ajuste cinético de pseudossegunda ordem nos primeiros 5 minutos da reação de Fenton no tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel. Por exemplo, em uma amostra constituída somente por biodiesel, com DQO₀ = 1300 mgO₂/L e nas seguintes condições experimentais DQO₀: [H₂O₂]: [Fe²⁺] = 1:0,4:0,4, a constante cinética foi estimada em 6,4 x 10⁻² L.mg⁻¹.min⁻¹.

Pelos dados da Tabela 2, inicialmente pode-se inferir que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados de decaimento da DQO deste experimento foi o modelo de pseudossegunda ordem, com constante cinética estimada em k = 9,0 x 10⁻⁵ L.mg⁻¹.min⁻¹.

Por outro lado, ao ser observada a Figura 3, esta demonstrou que a degradação dos compostos presentes no efluente em estudo deu-se de maneira muito rápida, sendo a estabilização atingida logo nos primeiros minutos de reação, seguido de uma região de menor velocidade. Este comportamento indica que a reação ocorre em dois estágios, sendo rápida nos minutos iniciais e muito mais lenta nos minutos posteriores. A primeira etapa da reação possivelmente é iniciada pelos radicais hidroxila (·OH), resultantes da reação do H₂O₂ e dos íons Fe²⁺ (Eq. 1). Nesta etapa, o peróxido de hidrogênio é consumido intensamente, devido à formação catalítica dos radicais ·OH. Porém, o Fe³⁺ produzido na Equação 1 pode também reagir com o H₂O₂, formando radicais mais fracos, com menor poder oxidante (HO₂·), os quais diminuem a quantidade do peróxido de hidrogênio. À medida que a [H₂O₂] reduz-se na solução, a formação de ·OH é prejudicada, iniciando-se a etapa lenta da reação.

Chan e Chu (2003) obtiveram comportamento cinético semelhante (etapa rápida e lenta combinadas) no estudo da degradação da atrazina por processo Fenton e propuseram um modelo cinético para o comportamento observado na reação. Deste modo, aplicou-se neste trabalho o modelo proposto por Chan e Chu (2003), para

validação de tal modelo aos dados experimentais obtidos no decaimento da DQO durante a reação de Fenton aplicada à água de lavagem do biodiesel. A Figura 4 apresenta a curva cinética obtida para o modelo proposto por Chan e Chu (2003).

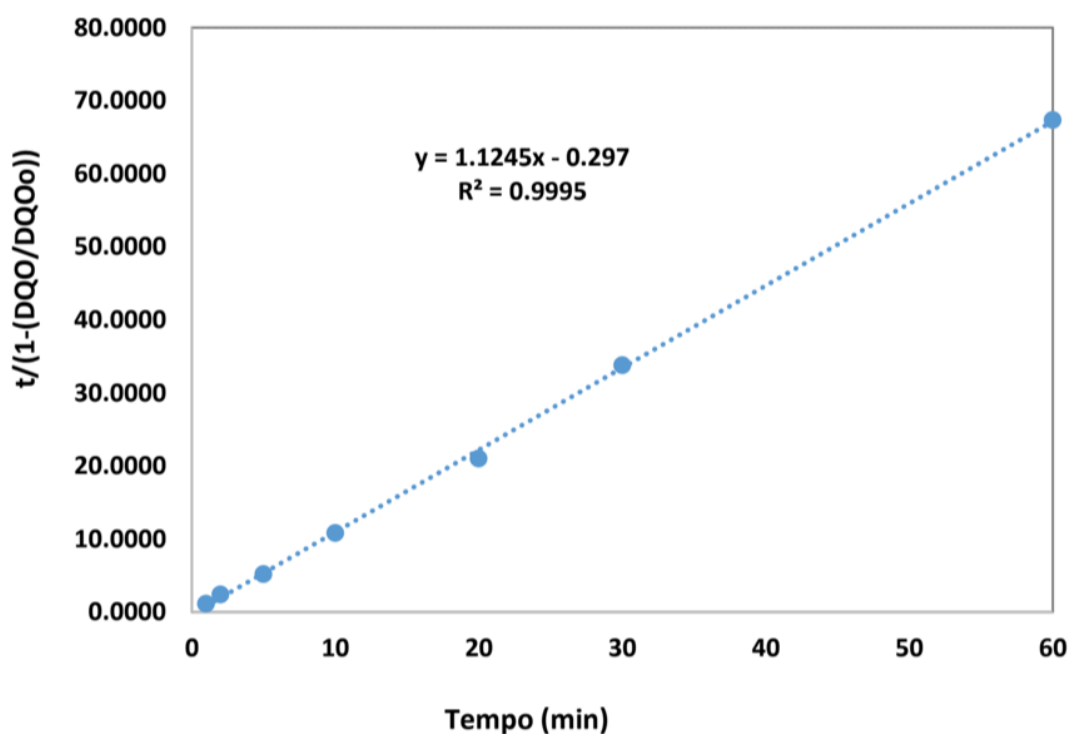


Figura 4 – Estudo cinético de decaimento da DQO para modelo proposto por Chan e Chu (2003)

Fonte: Autoria própria, 2018.

Comparando-se os resultados de R^2 obtidos, pode-se afirmar que a cinética da Reação de Fenton para o tratamento do efluente em estudo foi bem relacionada ao modelo proposto por Chan e Chu (2003). A velocidade inicial da reação foi estimada em $= 3,367 \text{ min}^{-1}$. Mitre (2012) também testou o modelo de Chan e Chu (2003) em seu estudo e, da mesma maneira que neste experimento, o modelo em questão se ajustou bem à maioria das amostras, com exceção da água contaminada somente por diesel.

3.5 Ensaios de lixiviação do resíduo

As Tabelas 3 e 4 ilustram, respectivamente, os resultados de lixiviação de Ferro Total (FeT) e Ferro Ferroso solúvel obtido ao longo de 60 minutos. É importante esclarecer que por se tratar de um resíduo siderúrgico heterogêneo, os resultados de ferro solúvel nem sempre apresentam o mesmo valor para uma mesma dosagem de resíduo. Sendo assim, as dosagens de ferro citadas nos ensaios de lixiviação referem-se às concentrações de ferro total solúvel mensuradas para a dosagem de 2 g/L de resíduo, o qual é composto por 58,02 % de FeT.

Tempo (min)	Concentração FeT (mg/L)			
	Temp. Ambiente	30°C	40°C	50°C
2	1,9420 ± 0,0069	1,7741 ± 0,0052	0,5368 ± 0,0078	1,7409 ± 0,0069
5	1,9679 ± 0,0045	1,9810 ± 0,0052	1,1350 ± 0,0052	1,8018 ± 0,0069
10	3,8054 ± 0,0069	2,7640 ± 0,0045	2,8729 ± 0,0131	3,7335 ± 0,0000
60	3,9217 ± 0,0052	6,5535 ± 0,0111	5,6172 ± 0,0120	4,1749 ± 0,0026

Tabela 3 – Lixiviação do Ferro Total (FeT) para pH = 3,01 ± 0,0620

Fonte: A autoria própria, 2018.

De acordo com a Tabela 3, verifica-se que para uma mesma temperatura, a liberação de ferro solúvel é crescente e contínua ao longo dos 60 minutos. Amorim (2007) também observou lixiviação de ferro total solúvel crescente e contínua do pó de desempoeiramento da ala de corrida do Alto-Forno, à temperatura de 25°C, durante tempo de contato de 41 horas.

Para o mesmo tempo de contato, variando-se a temperatura, não foi observada lixiviação crescente. Aos 2 e 10 minutos, o ferro total solúvel foi maior em temperatura ambiente, enquanto que aos 5 e 10 minutos, os resultados foram expressivos para a temperatura de 30°C.

Tempo (min)	Concentração Fe(II) (mg/L)			
	Temp. Ambiente	30°C	40°C	50°C
2	1,1499 ± 0,0000	1,0157 ± 0,0000	0,4489 ± 0,0211	0,4787 ± 0,0365
5	1,2394 ± 0,0000	1,1648 ± 0,0211	0,7843 ± 0,0422	1,4929 ± 0,0760
10	1,2841 ± 0,0000	1,3587 ± 0,0211	1,8359 ± 0,0211	1,8509 ± 0,0211
60	1,8658 ± 0,0365	2,8949 ± 0,0000	2,6264 ± 0,0365	3,1484 ± 0,0211

Tabela 4 – Lixiviação do Ferro Ferroso – Fe (II) para pH = 3,01 ± 0,0620

Fonte: A autoria própria, 2018.

Assim como o ferro total, o ferro ferroso dissolvido apresentou comportamento crescente e contínuo ao longo dos 60 minutos de contato. A maior concentração de Fe²⁺ em solução foi observada no ensaio à temperatura de 50°C, aos 60 minutos, que totalizou 3,1484 ± 0,0211 mg/L.

Das Tabelas 3 e 4, depreende-se que o teor de ferro férrico pode ser obtido subtraindo-se o teor de ferro ferroso do FeT. Sendo assim, de modo geral, exceto para a temperatura de 50°C, observou-se que ocorreu aumento da [Fe³⁺] para o maior tempo de contato. Para a temperatura ambiente, o aumento de íons férricos aos 60 minutos, no ensaio de lixiviação, provavelmente pode justificar a menor remoção da DQO observada na Reação de Fenton com [H₂O₂] = 250 mg/L, nesse tempo reacional. Nessa condição, a menor remoção da DQO pode ser explicada pela oxidação dos íons ferrosos e disponibilidade reduzida de radicais hidroxila.

Os resultados da análise de ferro discutidos até aqui se referem apenas aos

experimentos realizados na ausência do efluente. Araújo (2008) comparou a lixiviação da hematita na ausência e presença de H_2O_2 . Em seu trabalho, foi admitido que não ocorre aumento na concentração de íons férrico e ferroso com aumento na concentração de peróxido de hidrogênio, motivo pelo qual os ensaios foram realizados com a maior concentração utilizada (800 mg/L). De maneira análoga, no presente trabalho foram realizados ensaios de lixiviação na presença de H_2O_2 . As condições foram restringidas à temperatura ambiente, tempo de contato de 10 e 20 minutos, concentração de peróxido de hidrogênio de 250 e 500 mg/L, esta última por ser a maior concentração do oxidante utilizada e as demais por comporem as condições em que se deu a Reação de Fenton com maior eficiência. Os resultados obtidos com estes ensaios de lixiviação encontram-se na Tabela 5.

[H_2O_2] (mg/L)	Tempo (min)	[FeT] (mg/L)	[Fe^{2+}] (mg/L)
250	10	$3,3124 \pm 0,0366$	$2,5517 \pm 0,0000$
	20	$4,5387 \pm 0,0197$	$3,5808 \pm 0,0000$
500	10	$3,6818 \pm 0,0145$	$3,4913 \pm 0,0000$
	20	$5,0077 \pm 0,0340$	$3,7597 \pm 0,0633$

Tabela 5 – Lixiviação do pó de minério à temperatura ambiente e na presença de H_2O_2 para $pH = 3,03 \pm 0,0714$

Fonte: A autoria própria, 2018.

A partir dos dados da Tabela 5, pode-se afirmar que a presença de peróxido de hidrogênio contribui para o aumento crescente da lixiviação, o que também fora observado por Araújo (2008). Também é visto que os íons ferrosos estão presentes em maior concentração no lixiviado.

Em relação ao aumento de concentração do agente oxidante, não foi observado aumento expressivo da lixiviação, confirmando a suposição feita por Araújo (2008) ao utilizar a maior concentração nos ensaios.

Apesar do aumento de espécies lixiviadas na presença de H_2O_2 , as concentrações de FeT obtidas em solução não são relevantes, já que, teoricamente, a concentração de FeT presente no resíduo foi de 1160,4 mg/L, e na condição ótima de reação de Fenton, conforme Tabela 3, teoricamente o ferro total solúvel seria de $3,3124 \pm 0,0366$ e $4,5387 \pm 0,0197$ (mg/L) aos 10 e 20 minutos, respectivamente.

A presença de ferro dissolvido, embora em pequena quantidade, não permite descartar que estejam ocorrendo reações do sistema Fenton também na fase aquosa, o que caracteriza um sistema homogêneo. Entretanto, uma maior eficiência da reação foi obtida em presença de maior quantidade do resíduo, podendo-se prever que a reação de degradação da matéria orgânica presente em águas de lavagem do biodiesel pelo processo Fenton com pó de minério também esteja ocorrendo na superfície do resíduo, o que caracteriza um sistema heterogêneo.

4 | CONCLUSÃO

O efluente gerado pela lavagem da produção do biodiesel apresentou alta carga orgânica, confirmando a necessidade de ser submetido a um tratamento para o seu descarte adequado. Com esse estudo, verificou-se que a reação de Fenton utilizando pó de minério demonstrou bom potencial de remoção da DQO presente nas amostras de águas de lavagem de biodiesel, viabilizando o reaproveitamento de resíduo sem valor agregado para a indústria siderúrgica e que seria descartado no meio ambiente.

Foi obtida eficiência na remoção da DQO em valor superior a 90%, com 10 minutos de reação, para $[H_2O_2]=250$ mg/L e 2 g/L do pó de minério, sendo essa a relação ótima obtida entre concentrações de H_2O_2 e resíduo. Após realizado o estudo da cinética da reação de Fenton, constatou-se que o modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003) demonstrou elevada aplicabilidade, apresentando coeficiente de regressão linear superior a 0,99, denotando um bom ajuste aos dados experimentais. A velocidade inicial da reação foi estimada em $= 3,367 \text{ min}^{-1}$.

Os ensaios de lixiviação, por sua vez, revelaram o comportamento com resíduo em algumas condições específicas, demonstrando a importância de um estudo prévio, a fim de analisar e encontrar a eficiência máxima. Além disso, ensaios na presença de H_2O_2 confirmaram o aumento da lixiviação do ferro ferroso, contribuindo para o desenvolvimento do tratamento e confirmando a eficiência observada na remoção da DQO.

REFERÊNCIAS

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 21ª ed., Washington D.C., USA, 2005.

ARAÚJO, F. V. D. F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

BRITO, G. F. S. **Avaliação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento da água de lavagem do biodiesel de soja**. 2015. 86f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

CAUDURO, F. **Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos**. 2003. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2003.

CHAN, K. H.; CHU, W. **Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine**. *Chemosphere*, v.51, p.305-311, 2003.

GONÇALVES, L. O. *et al.* **Tratamento do efluente gerado na produção de biodiesel por processo oxidativo avançado: Reagente de Fenton**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

GONÇALVES, L. O. **Tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação**

de processos biológicos e oxidativos avançados. 2015. 122f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

GONÇALVES, B. R. **Tratamento de efluente da produção de biodiesel utilizando processos físico-químicos e reações de Fenton.** 2016. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

KWAN, W. P.; VOELKER, B. M. M. **Decomposition of Hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite.** *Environ. Sci. Technol.* v. 36, 1467-1476, 2002.

MARCELINO, R. B. P.; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. **Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisa POA Control da UFMG.** *Revista da Universidade Federal de Minas Gerais*, v. 20, n. 2, p. 359-389, 2013.

MITRE, T. K. **Estudo da aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel.** 2012. 167f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

OLIVEIRA, M. C. *et al.*, **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton.** *Química Nova*, v. 24, p. 188-190, 2001.

SANTOS, L. C. **Avaliação de parâmetros operacionais na cinética de degradação do antibiótico ciprofloxacino pelo processo foto-Fenton.** 2014. 91f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação à engenharia química: teoria e exercícios.** 3ª ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2017.

WANG, Y., LI, W. & IRINI, A., **A novel and quick method to avoid H₂O₂ interference on COD measurement in Fenton system by Na₂SO₃ reduction and O₂ oxidation.** *Water Science & Technology*, p. 1529-1535, 2013.

APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO CALCINADO NA REMOÇÃO DE ÓLEO DIESEL

Leonardo Henrique de Oliveira

Universidade do Oeste de Santa Catarina, Área de Ciências Exatas e Tecnológicas
Joaçaba – Santa Catarina

Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Florianópolis – Santa Catarina

Antônio Augusto Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Florianópolis – Santa Catarina

RESUMO: A remoção de óleo da água é um dos grandes desafios da indústria do petróleo. Com este propósito, a adsorção tem se destacado como tecnologia complementar a outros tratamentos. Foram realizados experimentos de cinéticas e isotermas de adsorção, determinando-se ao final de cada experimento o teor de óleos e graxas, e desta forma, o percentual de remoção de óleo da água. Este trabalho também teve como objetivo avaliar o ajuste dos dados experimentais aos modelos de cinética pseudo segunda-ordem de isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção determinada para o carvão ativado calcinado, foi superior àquela observada para o

carvão ativado sem o tratamento térmico.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, óleo diesel, carvão ativado calcinado.

ABSTRACT: The removal of oil from water is one of the great challenges of the oil industry. With this purpose, the adsorption has been highlighted as complementary technology to other treatments. Adsorption kinetics and isotherms experiments were carried out, at the end of each experiment the oil and grease content was determined, and the percentage of oil removal from the water was determined. This work also aimed to evaluate the fit of the experimental data to Langmuir pseudo second-order kinetic models. The maximum adsorption capacity determined for the calcined activated carbon was higher than that observed for the activated carbon without the heat treatment.

KEYWORDS: adsorption, diesel oil, activated carbon calcined.

1 | INTRODUÇÃO

Na água produzida se encontra óleo na forma dispersa e dissolvida, portanto, para que não se tenha impactos ambientais associados a este contaminante é necessário o tratamento de efluentes antes do descarte.

As tecnologias disponíveis para o

tratamento da água produzida na indústria petroquímica podem ser aplicadas separadamente ou em processos combinados. Os tratamentos físicos podem envolver os filtros de areia, os ciclones, a evaporação, a precipitação por ar dissolvido, o C-TOUR (tecnologia patenteada que usa um líquido condensado para extração dos componentes), a eletrodialise, as membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, membranas de osmose reversa, membranas de zeólitas, bentonitas) e a adsorção (Ahmadun *et al.*, 2009).

O carvão ativado de origem betuminosa é um material amplamente conhecido como adsorvente, porém um tratamento superficial pode modificar suas propriedades superficiais e melhorar suas propriedades adsorventes. A verificação da eficiência na remoção de óleo diesel da água, visando o uso do carvão ativado calcinado (CAC) na remoção de óleo da água produzida, bem como a determinação de parâmetros de cinéticas e isotermas de adsorção é o foco desta pesquisa científica.

2 | METODOLOGIA

2.1 Adsorvente

O carvão ativado foi deixado em repouso com água destilada por um período de 3 dias, sendo feita a troca da água diariamente para remoção do carvão em pó presente. Após isso, o carvão foi colocado em um recipiente com água destilada sendo agitado a 60 rpm, com troca diária da água, por mais 4 dias. Após isso, o carvão foi seco em estufa a 105 °C por um período de 24 h. As amostras de carvão ativado foram colocadas em cadinho de porcelana e levadas a um forno com programação de temperatura para calcinação (400 °C durante 1 h).

2.2 Experimentos de Adsorção

As cinéticas de adsorção foram realizadas a 25 °C. Em erlenmeyers de 125 mL foram colocadas massas de 0,1 g de carvão ativado calcinado. Em seguida, 50 mL de emulsão óleo-água foram adicionados aos erlenmeyers. Para manter o sistema em agitação, uma incubadora da marca TECNAL TE-424 com controle de temperatura e agitação (200 rpm) foi utilizada. Em intervalos de tempo pré-determinados, as amostras após a adsorção eram analisadas até a verificação da saturação do adsorvente. A concentração inicial de óleo na emulsão preparada foi de 40×10^{-6} L de óleo diesel S-50 em 450 mL de água destilada, e o preparo conforme Oliveira *et al.*, 2014. Para os experimentos de isotermas de adsorção, medidas de 0,01 - 0,12 g de carvão ativado modificado foram colocadas em erlenmeyers de 125 mL. A concentração inicial de óleo foi de 40×10^{-6} L em 450 mL de água destilada. O teor de óleos e graxas inicial e final foi determinado segundo Oliveira, 2015.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A modificação superficial do carvão ativado através de tratamento térmico (calcinação) resultou no aparecimento de bandas adicionais visualizadas no espectro de infravermelho. Em 3700 cm^{-1} , percebe-se uma banda de intensidade muito fraca, referente a ligações O-H e a banda adicional em 1760 cm^{-1} revela a presença de carbonilas (C=O).

A Figura 1 mostra o efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 para o carvão ativado calcinado (CAC) com relação ao percentual de óleo removido.

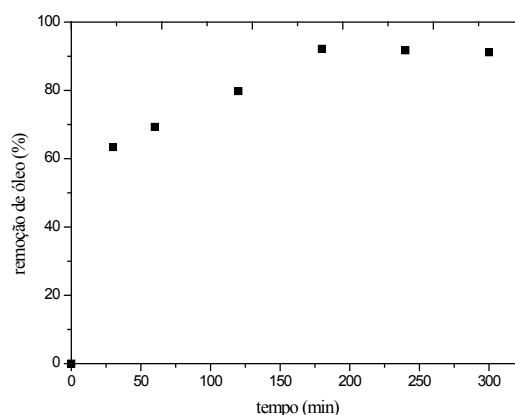


Figura 1. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 com carvão ativado calcinado – CAC.

O percentual de remoção de óleo foi superior ao do carvão ativado não modificado 90%, ($C_0 = 84,10\text{ mg L}^{-1}$) e seu valor foi de 93% ($C_0 = 84,57\text{ mg L}^{-1}$). O tempo de equilíbrio foi o mesmo obtido com o carvão não modificado, ou seja, 180 minutos (Oliveira, 2015).

Na modelagem dos resultados de cinéticas de adsorção, um dos modelos mais utilizados é o de pseudo segunda-ordem (Ho e Mckay, 1999). Os resultados dos experimentos de cinética de adsorção estão presentes na Tabela 1.

Condições	CA ¹	CAC
k ($\text{g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$)	0,0012	0,0013
q (mg g^{-1})	39,87	41,27
R^2	0,993	0,986
Tempo (min)	180	180

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo segunda-ordem para carvão ativado (CA) e carvão ativado calcinado (CAC), a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

O equilíbrio de adsorção é atingido quando uma substância de uma fase líquida

é adsorvida na superfície de uma fase sólida num sistema onde ocorra um equilíbrio de distribuição definido termodinamicamente, numa temperatura constante. Quando isto acontece, consideram-se iguais as velocidades de adsorção e dessorção do soluto na superfície sólida do adsorvente (Okiel *et al.*, 2011). O tempo de equilíbrio ou saturação do adsorvente foi o mesmo que o obtido para o carvão não modificado, porém, com uma capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio maior do que para o carvão ativado sem o tratamento térmico. A constante cinética obtida também indica um processo industrialmente interessante, com rápida remoção das moléculas orgânicas.

A Figura 2 apresenta a isoterma de adsorção na remoção de óleo de emulsões oleosas.

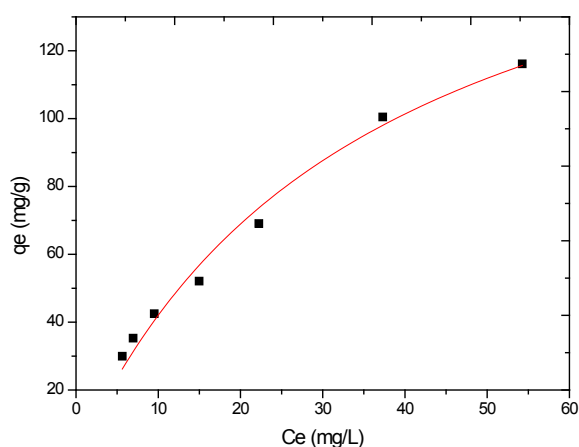


Figura 2 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de isoterma de adsorção de Langmuir a 25 °C.

A isoterma de adsorção é o experimento que define a capacidade do adsorvente em adsorver um determinado adsorvato. Na Tabela 2 se encontram os valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de isotermas de adsorção ao modelo de Langmuir.

Parâmetros	CA	CAC
K_L (L mg ⁻¹)	0,0262	0,0282
$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	179,9	191,4

Tabela 2. Parâmetros obtidos das isotermas de adsorção para o carvão ativado calcinado CAC.

Desta forma, conclui-se com mais propriedade, visto que carvões ativados são materiais com elevada porosidade, que o CAC teve suas características superficiais modificadas para adsorção de óleo. O aumento na eficiência provavelmente tem relação com o aumento da área superficial ou com a presença novos grupos químicos

superficiais, ou ambas modificações. Através da isoterma de adsorção e com o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, obtém-se o valor de $q_{m\acute{a}x}$ e percebe-se que o valor foi superior aquele determinado para o carvão ativado não modificado (Oliveira, 2015).

4 | CONCLUSÃO

Os parâmetros de cinéticos foram determinados a partir do modelo de pseudo segunda-ordem, caracterizado pelo bom ajuste ($R^2 = 0,986$), o que vai de acordo com a literatura quando se estuda a remoção de derivados do petróleo. Em relação as de isoterma de adsorção, os dados experimentais tiveram bons ajustes tanto ao modelo de Langmuir quanto ao de Freundlich, ambos modelos são amplamente utilizados para se remover óleo diesel e gasolina (SYED, *et al.*, 2011). Neste trabalho, optou-se pelo uso do modelo de Langmuir para se avaliar o desempenho, determinando-se a capacidade máxima de adsorção de $q_{m\acute{a}x} = 191,4$ mg/g.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal de Santa Catarina e à PETROBRAS e ao Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP, através do PRH-09/MECPETRO, pela bolsa e recursos financeiros concedidos para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. J. **Review of technologies for oil and gas produced water treatment**. Journal of Hazardous Materials, v. 170, p. 530-551, 2009.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes**. Process Biochemistry, v. 34, p. 451-465, 1999.

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. **Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon**. Egyptian Journal of Petroleum, v. 20, p. 9-15, 2011.

OLIVEIRA, L. H.; **Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes funcionalizados**. 2015, 225p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SYED, S.; ALHAZZAA, M. I.; ASIF, M. **Treatment of oily water using hydrophobic nano-silica**. Chemical Engineering Journal, v. 167, p. 99-103, 2011.

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CURVA DE POLARIZAÇÃO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL TIPO PEM

Roque Machado de Senna

Universidade Federal de São Paulo,
Departamento de Engenharia Química, Diadema -
São Paulo

Thais Santos

Universidade Federal de São Paulo,
Departamento de Engenharia Química, Diadema -
São Paulo

Henrique Senna

Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais
Juiz de Fora – Minas Gerais

Marcelo Linardi

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –
IPEN/USP
São Paulo - São Paulo

RESUMO: A geração de energia elétrica se apresenta como um grande desafio para a humanidade, devido ao seu enorme potencial poluidor, notadamente quando advinda de combustíveis fósseis. No mundo, em 2013, como mostrado no BEN 2016, apenas 13,5% da matriz energética compunha-se de combustíveis renováveis, sendo no Brasil 41,2%. Baseado nessas estatísticas pode-se afirmar que a produção de energia no Brasil ainda é predominante de combustíveis fósseis. Uma das alternativas que merece destaque especial é a tecnologia de células a combustível (CAC), pois são dispositivos sustentáveis e

não poluentes que oxidam eletroquimicamente o combustível, em geral hidrogênio, gerando energia elétrica e calor. Pretende-se com esse trabalho, mostrar os procedimentos para ensaiar uma CAC unitária, de eletrólito sólido ETEK_HP, composto por uma membrana de náfion (PTFE), de espessura de 115 μm , sendo o eletrodo constituído por catalisador de platina, com carga de 0,4mg/cm² no ânodo, e 0,6mg/cm² no cátodo, suportados em carbono. O ponto ótimo de operação da CAC pela eficiência do MEA foi em 433 mV@1120 mA, de característica linear, e não está sujeito, significativamente, aos fenômenos de ativação e transferência de massa. Nota-se que entre 365 mV e 558 mV, a densidade foi acima de 0,45 W/cm², e conseqüentemente a potência da CAC acima de 11 W. O consumo de oxigênio e hidrogênio foi mais eficiente acima de 800 mV.

PALAVRAS-CHAVE: Curva de Polarização. Ensaio de Células a Combustível tipo PEM. CAC unitária. Geração de Energia Eletroquímica.

ABSTRACT: The electric energy generation presents itself as a great mankind challenge due to its enormous potential pollutant, especially when coming from fossil fuels. In the world, in 2013, as shown in BEN 2016, only 13.5% of the energy matrix was renewable fuels made up being in Brazil 41.2%. Based on these statistics it can be affirmed that the energy production in

Brazil is still fossil fuels predominant. One of the alternatives that deserves special mention is the fuel cells (CAC) technology, since they are sustainable and non-polluting devices that oxidize electrochemically the fuel, usually hydrogen, generating electric energy and heat. This work is aim to show the procedures to test a unitary CAC of solid electrolyte ETEK_HP, a Náfion (PTFE) membrane with a 115 μm thickness composed and the electrode being a platinum catalyst with a 0,4mg / cm^2 load at the anode and 0.6mg / cm^2 at the cathode, supported on carbon. The optimum CAC operating point by the MEA efficiency was 433 mV @ 1120 mA, with linear characteristic and it is not significantly subject to the activation and mass transfer phenomena. It is noted that between 365 mV and 558 mV the density was above 0.45 W / cm^2 and consequently the CAC power above 11 W. The oxygen and hydrogen consumption were more efficient above 800 mV.

KEYWORDS: Polarization Curve. PEM Fuel Cell Tests. CAC unit. Electrochemical Energy Generation.

1 | INTRODUÇÃO

Apesar de enorme relevância social e econômica, as atividades relacionadas à coleta, distribuição e uso de energia causam enormes impactos ao meio ambiente, liberando substâncias para a atmosfera, fontes de água e solo, comprometendo a saúde e a sobrevivência de todo o ecossistema terrestre. As várias etapas dos sistemas energéticos, como as atividades extrativistas, sua conversão, distribuição e uso, estão estreitamente relacionadas entre si, e com o desenvolvimento de toda a humanidade. Há uma necessidade crescente de encontrar soluções para os efeitos negativos da cadeia de produção, distribuição e processos de uso de energia, a fim de minimizar as perdas sociais, ambientais e econômicas. O crescimento populacional, em especial nos países em desenvolvimento, e o crescente consumo de recursos energéticos, por habitante, vêm trazendo preocupações relativas à sustentabilidade das atividades humanas (ALDABÓ, 2004; BONIFÁCIO, 2011; FUKUROZAKI, 2006).

As células a combustível surgiram em 1839, devido aos trabalhos de pesquisa eletroquímica desenvolvidos por William Grove. No entanto, a primeira célula a combustível com aplicação prática, desenvolvida por Francis Bacon, ocorreu na Inglaterra em 1932. O módulo de Célula a combustível objeto dessas pesquisas foi uma unidade de 5 kW_e (quilowatt elétrico), alimentado pelos gases de hidrogênio e oxigênio, suportados em um eletrólito alcalino (COOK, B., 2002).

Objetiva-se mostrar, além dos resultados, os procedimentos para o ensaio de uma unidade de célula a combustível, constituída de um eletrólito sólido de 25cm² de área útil superficial, e potência e tensão nominal de operação de 7W@700mV. As etapas do ensaio são mostradas na forma de uma abordagem sistêmica envolvendo diversos aspectos tecnológicos, de modo contribuir para uma maior divulgação dos procedimentos e métodos de verificação da qualidade dessa tecnologia.

2 | PRINCÍPIO BÁSICO DE FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS PEMFC

A célula a combustível é, em síntese, um transformador de energia eletroquímica, oxida hidrogênio no ânodo, pólo negativo, e reduz oxigênio no cátodo, pólo positivo, por meio de eletrodos de difusão gasosa, como mostrado na figura (1).

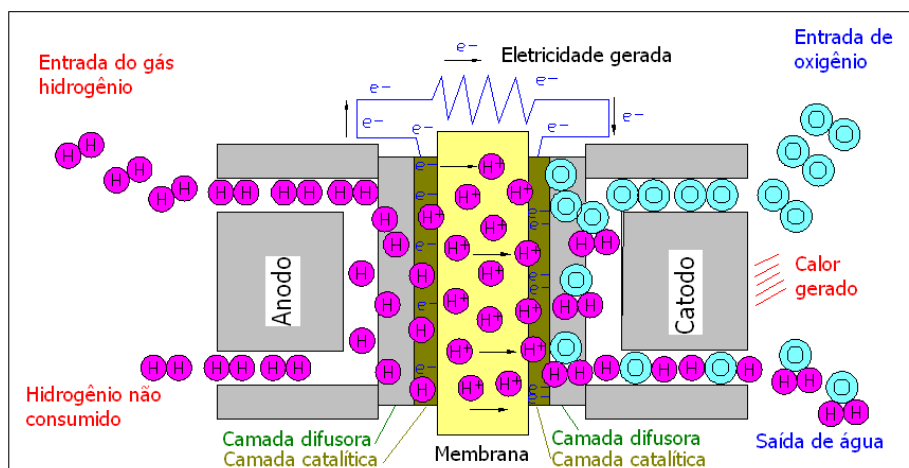
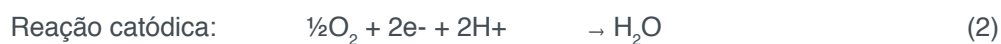


Figura 1: Diagrama simplificado de uma Célula a Combustível Unitária PEM

Fonte: Autor, adaptado de: Linardi, (2010), Capítulo 4.

Numa célula a combustível tipo (PEM), duas reações de meia célula ocorrem, simultaneamente, sendo uma reação de oxidação, perda de elétrons, no ânodo e, uma reação de redução com ganho de elétrons, no cátodo. Essas duas reações perfazem as reações de oxidação-redução na célula a combustível, responsáveis pela formação da água a partir dos elementos gasosos hidrogênio, oxigênio e calor, também a liberação da energia elétrica em forma de fluxo de elétrons, pelo circuito elétrico externo à membrana polimérica trocadora de íons. As equações químicas que ocorrem em uma célula tipo PEM são mostradas em (1), (2), (3):



No ânodo, as moléculas de hidrogênio entram em contato com o catalisador de platina na superfície do eletrodo de difusão gasosa. As moléculas de hidrogênio se quebram aderindo à superfície da platina de forma separada através de ligações fracas, ligações polares, de H-Pt. Ocorrendo a quebra da molécula de hidrogênio a reação ocorre. Cada átomo de hidrogênio lança os seus elétrons através de um circuito, carga, externo à membrana polimérica, que é um isolante elétrico, indo ao encontro do íon oxigênio no cátodo. Por seu lado o íon hidrogênio atravessa a membrana trocadora de prótons associado à água, na forma de H_3O^+ , indo de encontro ao cátodo, deixando o

catalisador de platina livre para promover a quebra de novas moléculas de hidrogênio (CUNHA, E. F.; 2009).

No cátodo as moléculas de oxigênio entram em contato com um catalisador de platina na superfície do eletrodo de difusão gasosa. As moléculas de oxigênio aderem-se, separadamente, à superfície do eletrodo de platina, formando ligações fracas O-Pt, ligações polares, isto cria as condições necessárias para que a reação de redução ocorra. Cada átomo de oxigênio, então, deixa o catalisador de platina, combinando com dois elétrons e dois íons de hidrogênio para formar uma molécula de água. As reações de redução agora se completam. O catalisador de platina no eletrodo de difusão gasosa cátodo está agora livre para enfraquecer as ligações de novas moléculas de oxigênio (LINARDI, 2010).

2.1 Eletrodo de Difusão Gasosa

Como mostrado na figura (1), os eletrodos de difusão gasosa são os elementos que associados a cada face da (PTFE) dão a configuração física ao (MEA). Possuem estrutura dividida em camada catalítica e camada difusora, sendo que a camada catalítica objetiva tornar mais eficiente à atividade dos eletrocatalisadores de platina, que são associados a outros elementos químicos, tais como os metais e óxidos, na forma de ligas, com o objetivo de acelerar as reações, bem como reduzir custos de produção. Por se encontrarem impregnados nas partículas de carbono ativo e, carbono ativo grafitado da sua estrutura porosa possibilita um contato íntimo do gás, do líquido e, da PTFE. A camada difusora é formada por um fino tecido de carbono, termicamente prensada, sobre a camada catalítica (COOK, B., 2002).

2.2 Energia de Formação da Água

Essa reação exotérmica de formação da água a partir dos gases oxigênio e hidrogênio tem uma entalpia, da ordem, de $-285,8$ kJ de energia por mol de água formada. A energia disponível para trabalho se reduz em função da temperatura. Por exemplo: em 25°C , a uma atmosfera de pressão, a energia livre disponível para o trabalho é por volta de $-237,1$ kJ/mol. Esta energia se apresenta na forma de fluxo de elétrons (corrente elétrica) e de calor (FELTRE, R., 2004).

2.3 Membrana Eletrolítica Polimérica Trocadora de Prótons

O material da membrana usado em uma célula tipo PEM é um polímero produzido em formato laminar com espessuras, que variam normalmente, de 50 a $175\mu\text{m}$ (micrometros). A camada catalítica do eletrodo é aplicada em ambos os lados da membrana (PTFE) e a seguir cortada nas dimensões desejadas (CUNHA, E. F.; 2009).

Dos materiais usados o mais comum é o Náfion®, desenvolvido na década de 1970, pela Dupont, o Náfion® consiste de uma cadeia de politetrafluoretileno (PTFE),

comumente conhecido como Teflon, que forma a estrutura base da membrana tipo PEM. Ligados ao final da cadeia estão os grupos de ácidos sulfônicos (HSO_3), sendo que o lado da cadeia química em que se encontra o grupo sulfônico apresenta característica higroscópica e é responsável pela condução dos íons e da água pelo interior da membrana, sendo que o outro lado possui comportamento oposto em relação à água (LINARDI, 2010).

Para a membrana conduzir íons de forma eficiente a estrutura do lado do grupo sulfônico deve absorver quantidades razoáveis de água. Com essa região adequadamente hidratada, o íon hidrogênio está habilitado a mover-se livremente pelo interior da membrana, cumprindo o papel que dele é esperado. Essa membrana é resistente quimicamente e, obteve, e ainda obtém grande sucesso devido à sua relativa longevidade, comparativamente a outras membranas, que ocorreram anteriormente à sua descoberta. O advento da membrana de Nafion® surgiu em decorrência de trabalhos de eletrólise de cloro com soda cáustica (LINARDI, 2010).

2.4 Comportamento Elétrico e Eficiência

Ao fazer a transformação da energia química em energia elétrica, uma célula a combustível com comportamento ideal deveria entregar o potencial de 1,23V, mas, de fato, entrega aproximadamente 1,0V quando submetida à pressão de uma atmosfera, temperatura de 25°C. O valor de 1,23 V não é atingido. Uma das causas é devido ao calor desprendido durante as reações, bem como por sua temperatura de operação por volta dos 80°C. Também contribui para essa queda de potencial outros fatores listados, em (2.4.1), (2.4.2) que se denominou de perdas primárias (WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. 2002).

2.4.1 Perdas por Ativação

Perdas por ativação são as devidas às condições iniciais da reação e são influenciadas de forma significativa pela ação do catalisador. Quanto mais eficiente o catalisador menor a energia necessária para processar a reação, e neste papel a platina oferece excelentes resultados, entretanto é elevado o custo incorrido em sua aplicação exclusiva. Atualmente, novas técnicas de se encontram disponíveis, onde a platina é associada a metais e óxidos, o que propiciou significativas reduções de custos e aumento de eficiência (SPINACÉ, E.V., OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, 2004).

Essas questões têm fomentado inúmeras pesquisas de materiais melhores adaptados ao processo catalítico, e que possuam preços competitivos. Um fator importante na limitação na densidade de potência entregue pela ação da célula é a velocidade em que as reações ocorrem no seu interior. A reação no cátodo (redução do oxigênio) é por volta de 100 vezes menor que a reação no Ânodo (Brian Cook, 2002). Dessa constatação pode-se concluir que o gargalo tecnológico está localizado e, é aí que se deve dedicar atenção.

O arraste de combustível pelo interior do eletrólito, e a corrente elétrica interna também são fatores importantes para a elevação da queda no potencial elétrico e perdas de rendimento. Esses fatores ocorrem mesmo ao se considerar a elevada resistência eletrônica do eletrólito. (WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. 2002).

2.4.2 Perdas por concentração ou transporte de massas

São as resultantes da redução da concentração de gás hidrogênio e oxigênio nos eletrodos. Isto pode ser observado na situação que segue: a lógica de funcionamento é que após a reação novos gases devem chegar até os eletrodos e, conseqüentemente à camada catalisadora, para tornar o processo contínuo. No cátodo, com o iniciar do processo, começa a formação de água, que se acelera para altas densidades de corrente, provocando restrições ao acesso do oxigênio, o que reduz o rendimento. Uma ação do sistema de controle da célula a combustível deve atuar imediatamente, mantendo o suprimento de oxigênio (LINARDI, 2010).

3 | METODOLOGIA

3.1 O Laboratório de Células a Combustível do IPEN/USP

Os gases oxigênio, hidrogênio e nitrogênio de purga para atender ao laboratório é feito por meio de tubulações. Logo na saída dos reservatórios existem medidores de vazão e de pressão de gás. Ao serem acessados no laboratório, os gases, são novamente medidos nos medidores de fluxo de massa, de comando manual, para atender aos experimentos. Logo na saída do medidor de fluxo de massa os gases passam por um processo de umidificação, aquecimento e elevação da pressão de vapor. No umidificador (ânodo) a temperatura deve ser mantida, manualmente, em 85 °C e, na célula a combustível deve ficar trabalhando por um período de uma a duas horas, com o intuito de estabilizar as condições de funcionamento para obter um ensaio com melhor precisão e assim evitar oscilações grosseiras nos resultados do ensaio (CUNHA, E. F. 2009).

3.2 Descrição do Experimento no IPEN/USP

Inicia-se o experimento após o laboratório já estar pronto para o ensaio, confere-se o ajuste que será dado à carga dinâmica, configura-se o regulador para o início da escala, que deve atingir ao final valor próximo a 38A. Considera-se que procedimentos preliminares já foram anteriormente executados como as rotinas de purga de nitrogênio no ânodo, bem como a ligação da célula a combustível ser ensaiada por um intervalo de uma a duas horas, para a estabilização da temperatura de ensaio (LINARDI, M.; 2010).

Ajusta-se a carga dinâmica para solicitar da célula 38 A, inicialmente na faixa superior de capacidade da carga e, progressivamente, a cada dois ampere de redução na corrente, com espera de dois minutos, a uma temperatura de célula mantida em 70°C, pressão atmosférica e, fluxo de gás conforme tabela das vazões dos reagentes, em função da corrente, acrescido de excesso estequiométrico em 50%.

Conclui-se o experimento no momento em que o ajuste da carga dinâmica atingir corrente elétrica zero. Para a faixa de valores de corrente entre dois e zero, visando melhor definição da região de ativação da célula, as medições devem ser feitas de duzentos em duzentos miliampere.

A carga dinâmica possui três faixas de ajuste, a membrana de náfion possui uma espessura de 115 μm , o catalisador de platina é do tipo ETEK_HP, possui carga de platina de 0,4mg/cm² no ânodo e, 0,6mg/cm² no cátodo. No canal três do medidor de fluxo de massa supre-se o hidrogênio e, no canal quatro o oxigênio (CUNHA, E. F.; 2009).

De modo complementar ao que foi descrito até o momento, faz-se a aquisição de dados suportado em uma placa eletrônica dedicada ou procede-se de forma manual com o preenchimento de formulário, onde se devem anotar os valores de tensão em mV, entregues pela célula à carga dinâmica, e a correspondente corrente elétrica após cada ajuste de corrente fornecida, no dial da carga dinâmica (LINARDI, M.; 2010).

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores medidos são conferidos e processados. Mostra-se o resultado do experimento na figura (2) e (3) denominadas respectivamente de Curva de Polarização e Curva de Potência Máxima da Célula a Combustível. Importantes informações são obtidas dessas duas Curvas, resultante dos ensaios:

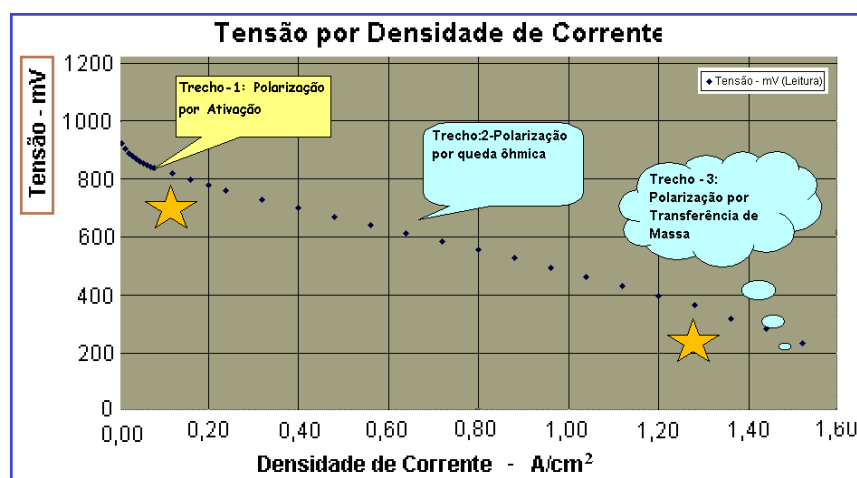


Figura 2: Ensaio de Polarização de uma Célula a Combustível Unitária PEM

Fonte: Autor, ensaiado no laboratório do IPEN/USP.

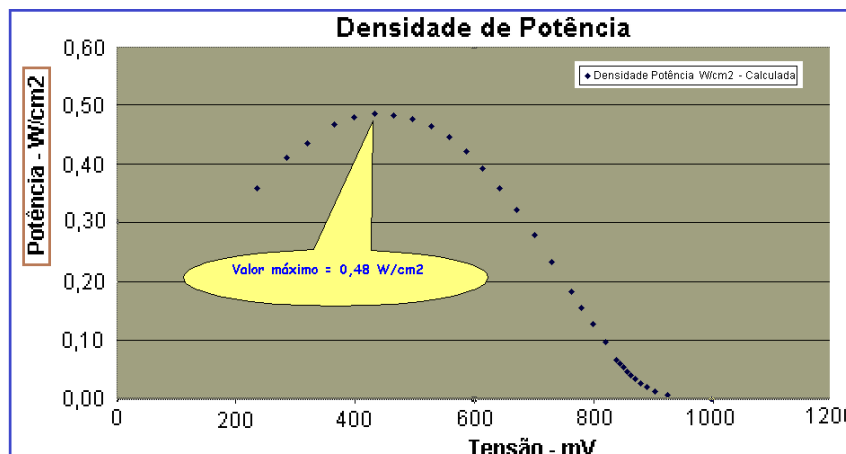


Figura 3: Densidade de Potência Máxima: Célula a Combustível Unitária PEM

Fonte: Autor, ensaiado no laboratório do IPEN/USP.

I - Trecho dominante típico de polarização por ativação, em (2): localiza-se próximo ao potencial de 838 mV, e a corrente demandada na faixa de zero a 80mA/cm²;

II - Trecho dominante típico de polarização por queda ôhmica, em (2): localiza-se na faixa de 838 mV a 365 mV, e corrente demandada na faixa de 80 mA/cm² – 1280mA/cm²;

III - Trecho dominante típico de polarização por transferência de massa, em (3): localiza-se na faixa de 365 mV a 200 mV, e corrente demandada na faixa de 1280mA/cm² a 1500 mA/cm²;

IV – A densidade de potência máxima, em (3): 0,48 W/cm².

5 | CONCLUSÕES

Conclui-se, ao avaliar os resultados desse ensaio, que o ponto ótimo de operação da célula a combustível na visão da eficiência do uso do MEA se localiza em 433 mV, densidade de corrente 1120 mA. Esse ponto se localiza na região governada pelo efeito predominante de perdas ôhmicas, que é linear e, não está sujeito, significativamente, aos fenômenos de ativação e transferência de massa. Para se definir um ponto de operação outras considerações podem ser feitas, como: a vida útil da membrana, uma satisfatória relação entre custo de aquisição e a quantidade de energia fornecida, entre outras possibilidades. Outros ensaios podem ser necessários para uma melhor decisão, tais como: durabilidade, confiabilidade, estudo de viabilidade econômica, características de funcionamento para situações de flutuação de carga, entre outros.

Nota-se que na faixa de tensão entre 365 mV e 558 mV, a densidade de potência se encontra num patamar elevado, e acima de 0,45W/cm², e conseqüentemente a potência total entregue pela célula se encontra acima de 11 W, configura uma região de interesse no que tange ao melhor rendimento do MEA por área. Quando se analisa

o ponto de operação do ponto de vista do consumo de oxigênio e hidrogênio o melhor ponto de operação se localiza acima de 800 mV.

REFERÊNCIAS

ALDABÓ, R. **Célula Combustível a Hidrogênio – Fonte de Energia da Nova Era**. São Paulo: Artiber, 2004. 182p

BEN - **BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2016**. Rio de Janeiro. Brasil.

COOK, BRIAN. **Introduction to fuel Cells and hydrogen technology**. *Engineering Science and Education Journal*, published by Elsevier. V. 11, issue 6. Dec. 2002. P. 205-216.

CUNHA, E. F. **Avaliação e Aplicação de Tecnologias de Células a Combustível tipo PEMFC Desenvolvidas no IPEN em um Módulo de 500W_e de Potência Nominal**. 2009. 135p. Tese (Doutorado em Ciências – Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/USP, São Paulo, Brasil.

FELTRE, R. **Físico Química**. Editora Moderna. 6. Ed. 2004, 417p. São Paulo, Brasil.

LINARDI, M.; **Introdução à Ciência e Tecnologia de Células a Combustível**. São Paulo-SP, Brasil: Altiber Editora, 1ª edição, 2010. 152p. ISBN: 978-85-88098-52-7

SPINACÉ, E.V., OLIVEIRA NETO, A.; LINARDI, M. **Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electro catalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles**. *Journal of Power Sources*, v. 129, issue 2, p. 121-126, 22 Apr. 2004

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E. **Células a Combustível de Baixa Potência para Aplicações Estacionárias**, *Química. Nova*, São Paulo, SP. Vol. 25, No. 3, p. 470-476, 2002.

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA INDIVIDUAL DE COLETA E GLOBAL NA SEPARAÇÃO DE PARTICULADOS DE MAGNESITA EM CICLONE LAPPLE

Polyana Gomes de Aguiar

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais
Montes Claros – Minas Gerais

Daiane Ribeiro Dias

Universidade Federal de Uberlândia
Uberlândia – Minas Gerais

Annanda Alkmim Alves

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais
Montes Claros – Minas Gerais

Mariana Oliveira Marques

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais
Montes Claros – Minas Gerais

João Carlos Gonçalves

Instituto Federal do Norte de Minas Gerais
Montes Claros – Minas Gerais

RESUMO: A eficiência é um dos fatores mais importantes de análise de um ciclone, pois define qual faixa de diâmetro de partícula será mais bem coletada e qual melhor velocidade para o processo de separação. Diante disso, abordou-se neste trabalho o comportamento da eficiência do ciclone tipo Lapple na presença de particulados de magnesita, tendo as velocidades de fluido alteradas entre 11,74 e 24,90 m/s e diâmetro dos sólidos em análise entre 0,046 μm e 25 μm . Concluiu-se que, para particulados de menor diâmetro sob vazão alta de processo, as eficiências são melhores.

PALAVRAS-CHAVE: Operações Unitárias, Separação de Partículas, Eficiência de Equipamento.

1 | INTRODUÇÃO

Ciclones são equipamentos utilizados para recuperar sólidos particulados transportados por gás deixando a linha de fluidização livre (PERRY *et al*, 2008). Esse equipamento é um dos mais utilizados, antigos e conhecidos dispositivos destinados à recuperação dos materiais particulados nos processos e na separação de partículas sólidas presentes em uma corrente fluida (CHEN; SHI, 2007).

De acordo com Wang (2006), os ciclones são equipamentos relativamente simples, sem partes móveis, empregados para remover partículas, tipicamente maiores que 5 μm , de uma corrente de gás. São utilizados em diferentes segmentos industriais, tais como: alimentício, farmacêutico, químico, metalúrgico, mineração etc.

O ciclone é basicamente uma câmara de sedimentação na qual o campo gravitacional é substituído pelo campo centrífugo de 5 a 2.500 g. A corrente de gás contendo particulado entra tangencialmente na câmara do ciclone a alta velocidade (6-20 m/s), e devido à configuração

deste tem-se o estabelecimento de um campo centrífugo que proporciona a separação gás-partícula. As partículas percorrem trajetórias helicoidais na direção radial. As mais grossas são capturadas quando atingem a superfície da região cônica até fundo desse trecho, onde são descarregadas. As partículas muito finas acabam arrastadas pela corrente de gás e saem pelo topo (WANG, 2006).

Um ciclone é essencialmente uma câmara de sedimentação na qual a aceleração gravitacional é substituída pela aceleração centrífuga (PERRY *et al*, 2008). No entanto, este equipamento pode apresentar restrições de tamanho de partículas para resultar um bom rendimento e economia. Segundo Perry *et al* (2008), há casos de baixa eficiência na separação de partículas menores que 5 a 10 μm , da mesma forma que pode ser inviável a utilização de ciclones para partículas maiores que 200 μm .

Uma separação perfeita raramente é alcançada na prática, algum material fino estará presente na grande corrente de saída de partículas, e algumas partículas grandes estarão presentes na corrente de saída de partículas finas. A quantidade deste material extraviado e a eficiência da separação são calculadas a partir da relação com os diâmetros de corte do sólido no sistema (Rawlins, 2000). No intuito de determinar a eficiência de um ciclone, propôs-se neste trabalho a análise deste parâmetro no equipamento do tipo Lapple sobre processo de separação de particulados de magnesita.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste experimento utilizou-se o Módulo de Transporte e Separação Pneumática presente no Laboratório de Engenharia Química I do Instituto Federal do Norte de Minas Gerais, Campus Montes Claros.

Um circuito de transporte pneumático que possibilita alteração do meio de retenção de particulados, construído com dutos de 76 mm de diâmetro composto por seções em acrílico para visualização do fluxo de alimentação e com um comprimento total de 6 m; um exaustor centrífugo tipo limit load de 5 CV; um silo de alimentação de sólidos acoplado a uma rosca de alimentação, controlado por inversor de frequência, para alimentação de particulados no circuito de transporte pneumático; um painel composto por 02 manômetros de tubo em U, dos quais um é utilizado para a medição de pressão diferencial no tubo Venturi e o outro, para medição da perda de carga do ciclone; um inversor de frequência para controle de rotação/vazão; um painel elétrico, construído conforme NR 10, provido de controle de rotação do exaustor e das válvulas rotativas do sistema; medidor de vazão tipo Venturi; um módulo de ciclone convencional, com visor na parte cilíndrica, dotado de um reservatório para coleta dos sólidos (Figura 1).

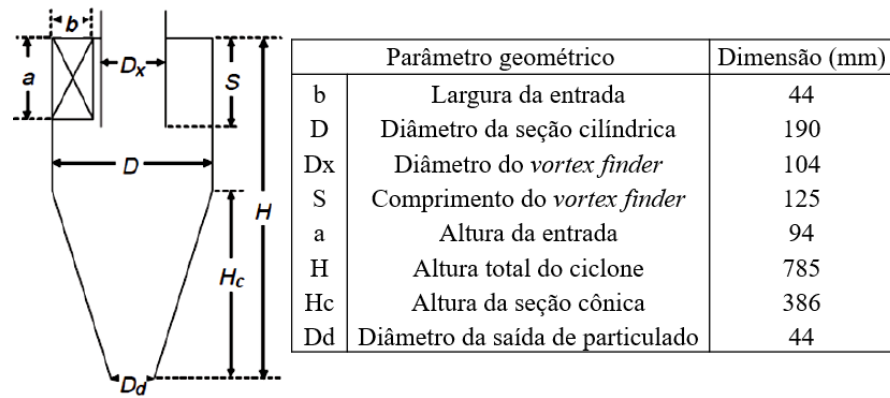


Figura 1 – Ciclone Lapple e suas dimensões.

Com o módulo experimental, puderam-se estabelecer as etapas necessárias para realizar o cálculo da velocidade de entrada no ciclone e na câmara de poeira, avaliação da queda de pressão e determinação da eficiência de coleta do separador ciclônico e nos compartimentos da câmara.

Foi feita a calibração da alimentação de sólidos e da entrada de fluido no ciclone relacionando o indicador de alimentação no painel do equipamento e a massa de sólidos vertidos na entrada do processo em determinado tempo, sendo as medidas de massa tomadas em triplicata. Foram estabelecidos 5 fluxos de ar diferentes para o estudo dos diâmetros de corte e eficiência. As tomadas de pressão realizadas através do manômetro foram usadas para o cálculo dos diâmetros de corte que são em função das velocidades de fluido na entrada do ciclone (Equação 1).

$$D^* = \sqrt{\frac{9\mu b}{2\pi N_e v_t (\rho_s - \rho_f)}} \quad (1)$$

Onde μ é a viscosidade dinâmica do fluido, b é a largura da entrada do ciclone, N_e é a média do número de espiras formadas dentro do equipamento, v_t é a velocidade de entrada do fluido, ρ_s e ρ_f são as densidades do sólido e do fluido.

Também foram considerados os seguintes dados: densidade da magnesita (2880 kg/m³), densidade do fluido ar à 25°C (1,293 kg/m³), viscosidade dinâmica do fluido ar à 25°C (1,72E-5 Pa.s), largura da entrada do ciclone (0,044 m). A curva de distribuição granulométrica da magnesita se encontra disposta na Figura 2.

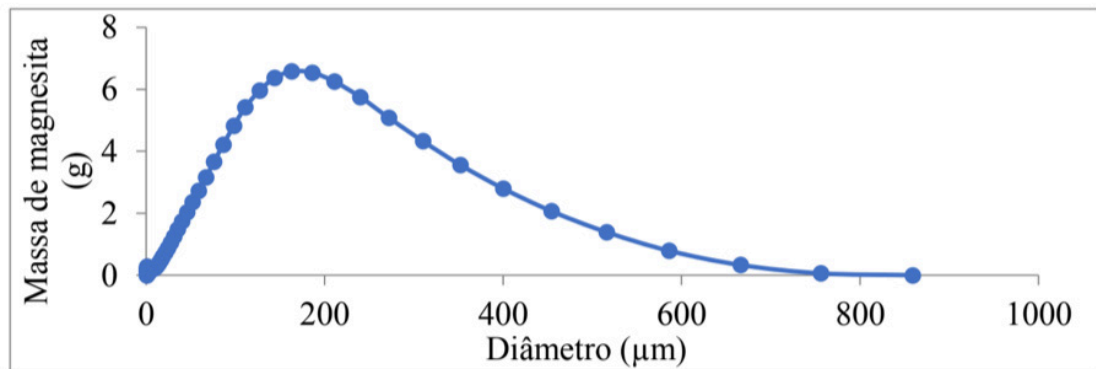


Figura 2: Distribuição granulométrica de magnesita.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os diâmetros de corte das partículas que entram em um ciclone são determinados em função da velocidade tangencial de entrada no equipamento conforme Equação 1. Segundo Massarani (1997), o diâmetro de corte é aquele que está relacionado à eficiência de 50% do ciclone, ou seja, o diâmetro médio de partículas cuja entrada no ciclone está à metade da espessura de separação ($b/2$).

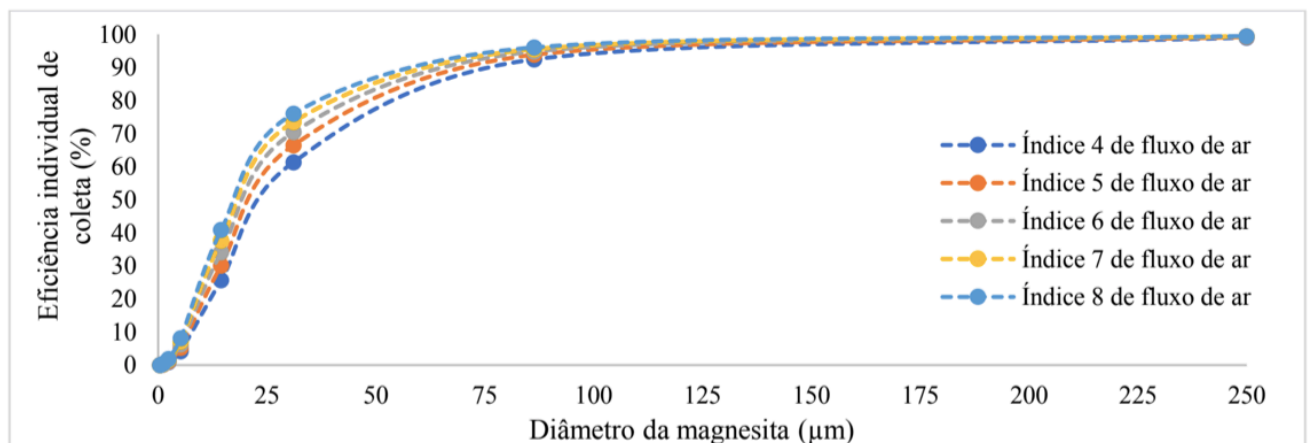


Figura 3 – Eficiência individual de coleta de acordo com o indicador de fluxo de ar.

Pode-se notar pela Tabela 1 associada à Figura 3 que, quanto maior a velocidade (ou fluxo) de entrada de fluido e sólidos no ciclone, o diâmetro de corte da magnesita diminui indicando uma separação mais seletiva de partículas finas e resultando a melhoria da eficiência do equipamento (WANG et al, 2006).

Indicador de fluxo de fluido	Velocidade de entrada do fluido (m/s)	Diâmetro de corte (µm)
4	11,74	2,47
5	15,38	2,21
6	18,34	2,01
7	21,96	1,86

Tabela 1 - Diâmetro de corte para Magnesita e velocidades de fluido no sistema

A eficiência individual de coleta é especificada à um determinado diâmetro de separação no ciclone e se relaciona com o diâmetro de corte na mesma velocidade do processo (Equação 2). Foram analisados diâmetros diversos presentes na distribuição de tamanho da magnesita e velocidades de alimentação de fluido. A eficiência aumentou com o diâmetro e velocidade (Figura 3) pois, na medida em que a vazão aumenta, as partículas se movem para o corpo cônico, onde o raio no ciclone diminui, mas a velocidade tangencial das partículas não muda muito, sobressaindo a força do campo centrífugo. Pela Figura 4, se N_z é igual à soma da gravidade e do componente axial F_{Dz} da força de arrasto do gás, a partícula se mantém girando a uma determinada altura, fazendo com que permaneça mais tempo no ciclone e seja separada com mais seletividade (WANG et al, 2006).

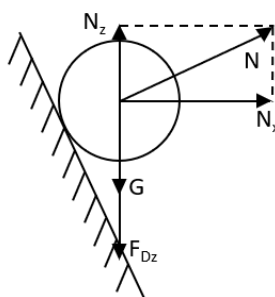


Figura 4 – Diagrama esquemático mostrando as forças em uma partícula na parte cônica.

Outra justificativa de aumento de eficiência se atrela ao fato de o diâmetro de corte diminuir com o aumento da velocidade, de acordo com a Equação 1, sendo isso favorável ao rendimento do processo.

$$\eta = \frac{\left(\frac{D}{D^*}\right)^2}{1 + \left(\frac{D}{D^*}\right)^2} \quad (2)$$

Onde D é um diâmetro arbitrário para análise e D^* é o diâmetro de corte do sólido para determinada vazão (implicitamente, velocidade).

A eficiência individual de coleta é especificada à um determinado diâmetro de separação no ciclone e relaciona este diâmetro com o diâmetro de corte na mesma velocidade do processo. No estudo realizado foram analisados diâmetros aleatórios presentes na distribuição de tamanho (DT) da magnesita e as velocidades de alimentação de fluido descritas na Tabela 2.

Diâmetros de análise (m)	Indicador em 4	Indicador em 5	Indicador em 6	Indicador em 7	Indicador em 8
0,046	0,03%	0,04%	0,05%	0,06%	0,07%
0,113	0,21%	0,26%	0,31%	0,37%	0,42%
0,242	0,95%	1,19%	1,42%	1,66%	1,89%
0,521	4,27%	5,28%	6,27%	7,24%	8,19%
1,45	25,68%	30,16%	34,13%	37,68%	40,86%
3,11	61,38%	66,52%	70,45%	73,55%	76,07%
8,64	92,46%	93,88%	94,85%	95,55%	96,08%
2,50	99,04%	99,23%	99,36%	99,45%	99,52%
Eficiência global de coleta de acordo com o indicador de fluxo de ar	84,94%	86,45%	87,60%	88,52%	89,27%

Tabela 2: Eficiência individual e global de coleta de acordo com o indicador de fluxo de ar.

A eficiência global do processo (Tabela 2) está associada ao diâmetro da partícula que corresponde a 63,2% da distribuição granulométrica ($D_{63,2}$). Este diâmetro é dado a partir de análise de modelos de DT que mais se adequam à granulometria do sólido. No caso em estudo, a DT foi regida pelo modelo Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e apresentou $D_{63,2}$ de 172 μ m conforme dados prévios. A eficiência para este diâmetro também aumentou conforme velocidade. Entretanto, a eficiência global se manteve menor do que para determinados diâmetros indicando que o $D_{63,2}$ não é o diâmetro mais propício de separação no equipamento utilizado.

4 | CONCLUSÃO

Os diâmetros de corte encontrados, de 2,47 a 1,74 μ m, foram determinados para cada vazão de entrada de ar no ciclone, sendo constatada a diminuição desse diâmetro com o aumento da vazão. A partir destas variáveis calculadas foi possível concluir que, para diâmetros de corte menores e velocidades maiores de processo, o ciclone aumenta gradualmente sua eficiência individual. Isso quer dizer que, para o equipamento com as dimensões citadas, é possível que se tenha quase 100% de particulados separados conforme diâmetro da partícula.

REFERÊNCIAS

CHEN, Jianyi; SHI, Mingxian. **A universal model to calculate cyclone pressure drop**. Powder Technology, v. 171, n. 3, p.184-191, fev. 2007. Elsevier BV.

LOUREIRO, Luiz Valcov. Sistemas Particulados. Notas de aula. Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2013.

MASSARANI G. **Fluidodinâmica em Sistemas Particulados**. Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 1997.

PERRY J, PERRY R, GREEN D. **Perry's Chemical Engineers Handbook**. 8 ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

RAWLINS C H, STATEN S E, WANG I I. **Design and Installation of a Sand Separation and Handling System for a Gulf of Mexico Oil Production Facility**. Society of Petroleum Engineers, 2000.

WANG B, XU DL, CHU KW, YU AB. **Numerical study of gas–solid flow in a cyclone separator**. Revista Applied Mathematical Modelling. Volume 30, Issue 11, p 1326-1342, 2006.

ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAH) NO AR ATMOSFÉRICO USANDO SISTEMA PASSIVO DE AMOSTRAGEM PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL

Aldo Muro Júnior

Università di Pisa, DICI – Civil Engineering and Industrial Dipartiment

Pisa, PI, Italy

Instituto Federal de Goiás, Coordenação de pós-graduação em processos sustentáveis e engenharia ambiental e sanitária

Universidade Federal de Goiás, LAMES – Laboratório de Métodos de Extração e Separação
Goiânia, GO

Nicola Pittet Muro

Università di Pisa, DICI – Civil Engineering and Industrial Dipartiment

Pisa, PI, Italy

Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Engenharia, Engenharia Ambiental
Goiânia, GO

Nelson Roberto Antoniosi Filho

Universidade Federal de Goiás, LAMES – Laboratório de Métodos de Extração e Separação
Goiânia, GO

Maria Isabel Ribeiro Alves

Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química
Goiânia, GO

coletados por meio de sistemas passivos fixados em postes destinados à eletrificação. O monitoramento desses poluentes atmosféricos foi efetuado em período de estiagem, em Goiânia (Estado de Goiás - Região Centro-Oeste do Brasil). As amostras foram obtidas via extração com solvente e analisadas por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução com Detector por Ionização em Chama (HRGC-FID), sendo investigada a presença dos 16 PAH considerados como os prioritários pela Agência Ambiental Americana (EPA), utilizada como referência por diversos países. Os resultados demonstraram que o método de sensoriamento passivo proposto, denominado SISCO, foi eficaz na qualificação de PAH no meio ambiente-ar, permitindo a qualificação de PAH em regiões metropolitanas, principalmente em locais abertos, que não possuam *cânions* formados entre prédios.

PALAVRAS-CHAVE: meio ambiente, poluição atmosférica, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, monitoramento passivo.

PAH ANALYSIS OF PAH IN ATMOSPHERIC AIR USING PASSIVE SYSTEM SAMPLING FOR ENVIRONMENTAL MONITORING

ABSTRACT: The present work aimed to validate a low-cost passive monitoring procedure. For

RESUMO: O presente trabalho teve como escopo o monitoramento de poluentes atmosféricos orgânicos, em especial hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH),

its validation, the monitoring of atmospheric organic pollutants - polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) was carried out in a capital of the central-western region of Brazil. The sensors were fixed on poles intended for electrification during the dry season. After 15 days, samples were extracted by solvent extraction and analysed by High-Resolution Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (HRGC-FID). For the validation of the procedure, PAHs monitored and standardised by the American Environmental Agency (EPA), a benchmark for environmental monitoring of air quality by several countries, were analysed. The results demonstrated that the low-cost passive monitoring method was effective in the qualification of PAH in the environment-air, capable of being used by countries that do not have many resources for monitoring air quality.

KEYWORDS: environment, pollution, polynuclear aromatic hydrocarbons, monitoring liability.

1 | INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é composta por uma mistura complexa de partículas sólidas e de gotículas dispersas no ar atmosfera, formada por um conjunto multifatorial difuso (EPA, 2006).

O grande volume de motores de combustão interna e de processos industriais que emitem particulados na atmosfera, contendo CO, Pb e outros elementos-traço, NO₂, SO₂ e outras substâncias agrupadas em particulados complexos, juntamente com reações incompletas dos poluentes primários, são os responsáveis pela maior quantidade de particulados que poluem a atmosfera e o ar que os seres vivos respiram para sua manutenção (Jacobi, 1997; Silva, 2003).

Os países que possuem sistemas de monitoramento do ar atmosférico, somente regulamentam emissões de SO_x, NO_x, CO, Pb e O₃, à exceção dos EUA, que limitam a emissão de partículas poluidoras da atmosfera, segregando-as em dois padrões distintos, *Particulate Matter* – PM, inferiores a 2,5µm (PM_{2,5}), capazes de causar diversas patologias nos seres que dependem da respiração para sua manutenção; e partículas grosseiras inaláveis, com diâmetros inferiores a 10µm (PM₁₀), que afetam a qualidade do meio ambiente artificial, causando *fogs* e danos aos prédios edificados e aos monumentos (EPA, 2006, NRC, 2010; UNEP/WMO, 2011).

No Brasil, inexistem normas balizadoras da qualidade do ar, que relativizem o tamanho dos particulados dispersos na atmosfera e os efeitos sobre a saúde pública e o bem-estar individual dos seres humanos. A única forma de monitorar a qualidade do ar atmosférico é através da utilização da normatização da EPA, como fonte de referência técnica e científica e os trabalhos científicos de centros de pesquisa e de universidades que se ocupam com a qualidade do ar atmosférico e suas implicações sobre a saúde humana (Artaxo, 1991; Demajorovich, 1996; Jacobi, 1997; Esteves, 2003; Mendes, 2004; Habermann, 2012).

O objetivo geral do presente estudo é apresentar um sistema de monitoramento da presença de PAH no ar atmosférico, por sensoriamento passivo, através de um sistema simples e barato, utilizando papéis filtro fixados em diversos pontos de um centro urbano de uma grande capital, na Região Centro-Oeste do Brasil. Objetivou-se o monitoramento qualitativo de PAH na atmosfera pelo fato de que essas substâncias não são monitoradas pelos grandes centros que utilizam o monitoramento do ar, como parâmetro da qualidade do ar atmosférico em suas regiões metropolitanas.

As projeções para a poluição atmosférica é que haja um incremento exponencial nos próximos anos.

A atual polarização econômica para o Oriente, com metas de crescimento da produção industrializada na China e na Índia, com a abertura daqueles mercados, é alarmante para as condições de sobrevivência no Planeta, pois já foi amplamente constatado que a maior fonte de poluição do ar advém da geração e do uso da energia (Baird, 2002), a qual é obtida nestes países, sobretudo, pela queima de carvão. Na China, a má qualidade do ar fez com que, durante as Olimpíadas de Pequim, em 2008, o governo tomasse medidas para diminuir a poluição atmosférica, restringindo o trânsito de veículos, e proibindo o funcionamento de algumas indústrias.

Preocupados com a qualidade do ar, a maior parte dos países efetua o monitoramento da poluição atmosférica, principalmente nas grandes capitais. Contudo o monitoramento é efetuado geralmente para acompanhar os níveis de particulados e das substâncias mais comumente encontradas no meio ambiente-ar urbano, que são as substâncias derivadas da emissão de compostos orgânicos advindos da combustão incompleta de hidrocarbonetos oriundos da combustão incompleta dos motores dos veículos.

Os hidrocarbonetos aromáticos, em particular o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (BTEX), encontram-se presentes nas áreas urbanas como principais poluentes (Seinfeld, 1998), sendo a maior parte da contaminação atmosférica urbana por BTEX, causada justamente pela poluição veicular. O benzeno é o principal poluente orgânico encontrado no ar, em locais onde existem emissões de combustíveis fósseis, sendo sujeito a restrições em diversos países.

A União Europeia, por exemplo, lançou a Diretriz 2000/60/CE (EURLEX, 2001), que fixou o limite de emissão do benzeno, para a atmosfera urbana, na concentração de $5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Juntamente com o monitoramento de BTEX faz-se o controle dos níveis de monóxido e dióxido de carbono, os quais são as substâncias passivas de controle e de normatização pelas cidades que representam os grandes centros urbanos mundiais, e que avaliam desde o ar aspirado, passando por substâncias advindas de compostos de petróleo depositados no solo (Shin, 2000), até a forma com que o ângulo de estacionamento dos veículos é capaz de mitigar os efeitos da poluição atmosférica sobre os seres humanos (Gallager, 2011).

O monitoramento que é efetuado pelas administrações públicas das grandes

idades é um processo caro, pois depende de equipamentos fixos e de grande porte e que, portanto, tem de ser espalhados por diversos pontos das grandes cidades para que se obtenham dados estatísticos capazes de prever e controlar os níveis de poluição ambiental atmosférica em todo o grande centro urbano. Além disso, monitores ativos e fixos estão sujeitos a influências pontuais externas que podem mascarar os resultados dos dados obtidos da qualidade do ar atmosférico através deste tipo de monitoramento.

Os equipamentos aspirados móveis que são fixados em veículos públicos que trafegam em diversos pontos urbanos e em rodovias, estão sujeitos a ficarem carregados de substâncias emitidas por um determinado veículo que, porventura, fique em sua frente de captação aspirada e que esteja a emitir poluentes por seu cano de descarga, em desacordo com os padrões permitidos e aceitáveis para a vida humana e para a garantia de qualidade do meio ambiente.

Os sensores fixos também sofrem a influência de veículos desregulados que passem próximos ou que estacionam defronte ao aspirador fixo, e que, geralmente, ao deixarem o local, emitem grandes quantidades de fumaça e de particulados, alterando a fidedignidade estatística dos resultados, principalmente pelo fato destes serem geralmente coletados em curtos períodos, de até 24h.

A leitura que é feita pelos resultados obtidos pelos sensores instalados em grandes centros urbanos é tratada estatisticamente, contudo, veículos fora dos padrões normais de emissões, acarretam alterações importantes nas curvas estatísticas, tornando-se dados pontuais capazes de alterar a média.

Outro ponto que depõe contra o sistema de monitoramento ativo, é o elevado custo que tem, fato que dificulta a instalação em pequenos centros urbanos e em meios rurais, e que impede a sua instalação em residências, locais que têm sido objeto de estudo, como ponto sinérgico entre a poluição atmosférica e doenças que afetam a saúde humana (Bryony, 2004).

No sentido de melhorar o sistema de monitoramento da poluição atmosférica, de sorte a torná-la mais barata, acessível a todos os locais onde se almeja o controle das emissões atmosféricas, diversas pesquisas têm sido efetuadas no sentido de aprimorar o grande leque que constitui o sensoriamento passivo para o controle da qualidade do ar ambiental, mediante a utilização de plantas e de animais (Urbat, 2004; Meireles, 2009; Naszradi, 2004).

Um interessante estudo foi efetuado na Bahia (Brasil), para controlar o nível de poluição atmosférica através do monitoramento passivo, especificamente o biomonitoramento através de plantas, para determinar os efeitos dos agentes genotóxicos (Meireles, 2009). As plantas podem ser utilizadas como bioindicadores, pois crescem ao longo do tempo, sendo capazes, portanto, de registrar biodinamicamente as alterações do ar atmosférico, decorrente do que padecem com as variações da qualidade do ar, podendo demonstrar clara e repetidamente os efeitos negativos da poluição atmosférica sobre os organismos vivos.

Os autores utilizaram clones de *T-pallida*, plantas comumente encontradas em parques públicos urbanos, e as colocaram a 1,70m do solo para efetuar o biomonitoramento passivo em locais de fluxos variáveis de veículos, durante o interregno de, aproximadamente, um ano e meio, com resultados positivos para alteração genética decorrente da ação antrópica geradora da poluição atmosférica (Meireles, 2009).

Em um centro urbano, na Itália, foram utilizados sensores passivos já encontrados em nível comercial, da Radiello®, para o monitoramento e controle da poluição veicular (Iovino, 2008). Esses sensores, há muito utilizados em pesquisas de monitoramento do ar atmosférico, baseados na adsorção de particulados em uma espuma de poliuretano, que pode ficar exposta, e em ambientes fechados como residências e ambientes laborais (Brait, 2008; Know, 2008). A espuma, denominada PUF, pode ficar envolta em uma câmara de aço inoxidável, com aberturas existentes em janelas laterais, para fixação em ambientes externos (Pozo, 2004; Harner, 2004).

O biomonitoramento da poluição do ar também pode ser efetuada através da análise da pelagem e penugem de animais silvestres e aves (Brait, 2008; Chyla, 2000).

Brait (2008) analisou os níveis de metais encontrados em animais silvestres e em pombos que, por serem aves que se adaptam muito bem a viver em cidades, estão carregados de substâncias, de maneira endógena devido à alimentação; e exógena através de substâncias que se encontram presentes no ar atmosférico e que sorvem em suas penas devido à grande oleosidade que constitui uma proteção de impermeabilidade natural em aves (Brait, 2008).

Como o biomonitoramento por animais apresenta muitas dificuldades em sua utilização, desde problemas legais até a dificuldade de coleta de pelos de animais silvestres e captura para coleta de penas para os pombos que habitam os grandes centros, bem como aceitação dos resultados, dada a controvérsia do processo de análise que envolve várias fases e procedimentos de lavagem para a preparação das amostras (Brait, 2008). Brait (2008) desenvolveu um sistema de monitoramento passivo, denominado SISCO – Sistema de Coleta de Poluentes Atmosféricos.

Para o desenvolvimento do SISCO, Brait (2008) tentou reproduzir a sorção que ocorre na cera existente nas aves, através da deposição de uma cera polimetilênica, insolúvel em água, em papéis filtro quantitativo, que foram colocados na cera fundida.

A cera utilizada foi escolhida de sorte a reproduzir mais fidedignamente àquela encontrada em penas de pombos, devido ao alvo do trabalho ser o monitoramento passivo do ar atmosférico urbano, sem a utilização do biomonitoramento.

Os papéis-filtro preparados com a cera, foram fixados em suportes de alumínio, em 29 pontos localizados em zonas de grande fluxo de veículos, da cidade de Goiânia (Goiás), localizada na Região Centro-Oeste do Brasil.

Os sensores passivos, SISCO, foram apostos em postes de eletricidade destinados à iluminação pública, em uma altura de 4,5m, aproximadamente, para evitar o manuseio por pedestres curiosos, expostos durante a época de estiagem

regional, durante 15 dias.

Brait (2010) avaliou elementos-traço em vários locais da região urbana de Goiânia, através do uso do sistema passivo denominado SISCO. Tal monitoramento demonstrou a presença de particulados totais e de elementos-traço como Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn, todos deletérios à saúde humana e constituintes da poluição atmosférica, decorrentes da ação antrópica.

Assim, Brait (2010) ratificou que o baixo custo e a grande facilidade de manuseio com este tipo de monitoramento passivo do controle do meio ambiente-ar, propicia o monitoramento dos níveis de poluição atmosférica, por metais traço, com maior eficácia e menor custo do que aquele realizado por biomonitoramento com pelos e penas de animais, pois eliminam-se as restrições advindas das dificuldades de coleta dos pelos e penas dos animais, bem como a variável de sua localização, pois os pontos fixos em locais pré-determinados dos centros urbanos, propiciam o monitoramento preciso da poluição do ar, nos locais onde se almeja efetuar o controle.

A poluição atmosférica não está limitada a avaliação da presença de BTEX e de elementos-traço. Substâncias orgânicas, como bifenilas policloradas (PCBs), difeniséteres polibromados (PBDES) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), muitas vezes oriundas de aplicações de pesticidas na zona rural, que são carregados pelo vento, atingem a zona urbana, contaminando o ar atmosférico dos grandes centros, causando grandes efeitos sobre a saúde dos seres vivos (Bruckman, 2011; Iovino, 2008; Shoeib, 2004).

O mesmo ocorre com os PAH oriundos dos processos de queima incompleta de combustíveis fósseis e de processos de fabricação que ocorrem em zonas industriais e, principalmente pelos motores de combustão interna, que são passíveis de monitoramento através de sensoriamento passivo, com bons resultados, aliado à simplicidade e ao baixo custo do procedimento (Harner, 2004; Pozo, 2004).

O presente trabalho objetivou o monitoramento dos PAH presentes no ar atmosférico, através da utilização de sensores passivos de baixo custo, para aplicação em períodos de estiagem.

2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Sistema de monitoramento passivo de poluentes atmosféricos (SISCOS)

O sistema SISCO, desenvolvido por Brait e Antoniosi (2010), consiste em uma haste ligada a um círculo de alumínio, onde é fixado um papel de filtro embebido em cera. Com o objetivo de reduzir os custos do sistema de sensoriamento passivo, adaptou-se o sistema SISCO substituindo-se os círculos de alumínio por bastidores para bordado comumente encontrados no mercado de aviamentos, confeccionados em madeira, com diâmetros de 20 e 30 cm.

Os bastidores foram lavados com água e detergente, enxaguados com água

corrente e, posteriormente, lavados com água destilada e deionizada, e borrifados com acetona grau Absolv Tedia[®], sendo por fim dispostos para secagem.

A fixação dos elementos adsorventes foi efetuada em ambiente limpo, mediante a simples aposição dos elementos de papel filtro de 20 cm de diâmetro, e discos de polietileno com diâmetros de 30 cm, nos bastidores, que por serem constituídos de dois círculos concêntricos de madeira, propiciam a fixação do papel e do polietileno, sem nenhuma dificuldade, conforme mostra a Figura 1.



Figura. 1. Sistema de monitoramento passivo montado com barra de alumínio de $\frac{1}{4}$ " e dois bastidores para bordado em madeira, onde foram fixados os elementos adsorventes, montado em poste de energia elétrica.

Os bastidores foram presos às hastes de alumínio, ambos previamente escovados, com a ajuda de palha de aço, para remoção de quaisquer vestígios de óleo e de outras substâncias utilizadas durante o processo de fabricação; lavados com acetona; e, posteriormente, enxaguados com água destilada e água deionizada, borrifados com acetona Absolv Tedia[®] e secos ao ambiente.

Após a montagem os sistemas de monitoramento passivo da poluição atmosférica, os SISCOs, foram acondicionados em sacos de polietileno e lacrados. A escolha do polietileno como invólucro dos SISCOs foi feita com base na inexistência de substâncias, neste polímero, que pudessem interferir na pesquisa dos poluentes atmosféricos, foco da pesquisa.

Os SISCOs foram fixados à uma altura de 4,5m do solo, em postes destinados à iluminação pública, para que não houvesse possibilidade de manuseio por pessoas, e somente após à sua fixação é que os invólucros foram retirados, evitando, dessarte, qualquer contato com substâncias que pudessem alterar os resultados da pesquisa,

tais como óleos e gorduras ou outras substâncias que possam advir do manuseio ou do ambiente de fixação dos sensores.

A fixação e retirada dos SISCOs dos postes foi feita pela *Kelluz Engenharia, Indústria e Comércio Ltda.*, visando diminuir os riscos de instalação e desinstalação.

Os SISCOs foram fixados em 29 pontos na cidade de Goiânia, durante o período de 15 dias, durante o interregno de 10 a 15 de setembro de 2010, após o período de 100 dias de estiagem na cidade, objetivando-se coletar o maior índice de particulados e substâncias dispersas na atmosfera urbana.

A escolha dos pontos foi efetuada de maneira a propiciar o monitoramento de zonas de grandes fluxos veiculares e com incidência de indústrias de transformação, que eliminam resíduos no meio ambiente-ar. Além disso, fez-se a instalação dos SISCO em regiões de cinturão verde, como parques e Jardim Zoológico, estrada de maior importância para acesso interestadual à capital goiana, e regiões próximas a cidades e com atividade rural predominante em suas economias, para verificação da possibilidade de carreação de particulados oriundos de queimadas e monitoramento da presença de substâncias orgânicas tóxicas decorrentes dos veículos e de zonas de produção, em todo o perímetro urbano da cidade de Goiânia, escolhida para a realização da pesquisa.

A localização dos SISCO na cidade de Goiânia, bem como a representação espacial da cidade no território brasileiro, encontra-se representada na Figura 2.

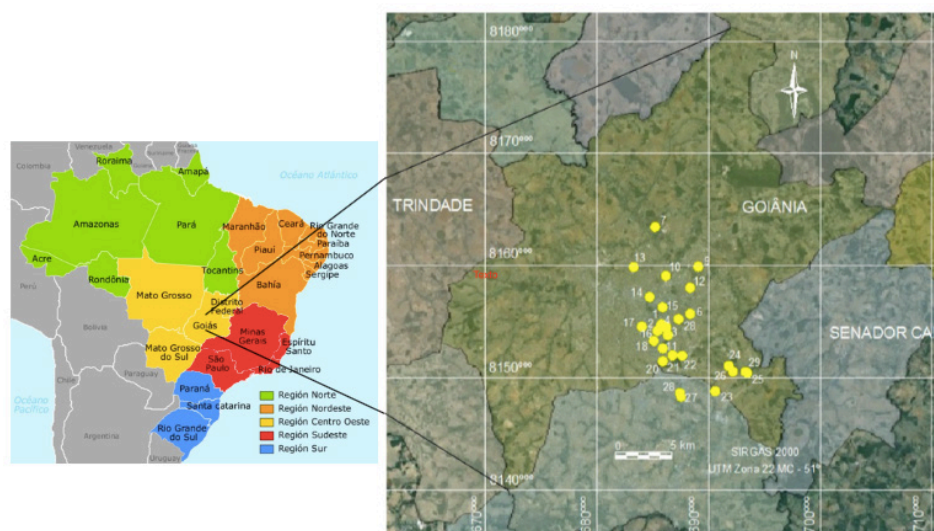


Figura 2. Localização dos SISCO distribuídos na cidade de Goiânia (GO, Brasil).

Os dados específicos da localização dos SISCO, com coordenadas para posicionamento por latitude e longitude, bem como o referenciamento dos setores que foram monitorados, estão discriminados na Tabela 1.

Após o período de 15 dias, os sensores foram retirados do meio ambiente, e acondicionados novamente em invólucros de polietileno e levados lacrados ao

laboratório para análise dos PAH.

Dos 29 sensores que foram fixados, 5 foram descartados devido à presença de dejetos de aves ou por rompimento dos elementos adsorventes.

Os elementos constituídos por polietileno soltavam-se facilmente dos bastidores, devido a seu baixo coeficiente de atrito com a madeira, e foram descartados para as análises efetuadas com objetivo de qualificar PAH, no meio ambiente-ar.

n.º	Local de Instalação dos SISCO	X (UTM)	Y (UTM)	Latitude	Longitude
1	Praça Cívica 01 c/Rua 16	687954	8115979	16°40'50"S	49°15'32"O
2	Praça Cívica , n.º 565	685819	8154776	16°40'56"S	49°15'35"O
3	Rua 82, esquina c/ Rua 10	686147	8155000	16°40'49"S	49°15'16"O
4	Rua 96 c/Rua 97	686134	8154716	16°40'60"S	49°15'20"O
5	Campus I UFG / P. Universitária	687242	8155406	16°40'42"S	49°14'54"O
6	Praça da Bíblia	688282	8155870	16°40'18"S	49°14'05"O
7	Campus II UFG / LAMES	685182	8163659	16°36'08"S	49°15'51"O
8	Perimetral Norte I	8684200	8160564	16°37'57"S	49°15'14"O
9	Aeroporto Santa Genoveva	689045	8160102	16°38'01"S	49°13'45"O
10	Setor Criméia Leste	686083	8159308	16°38'20"S	49°15'22"O
11	Praça do Cruzeiro	686268	8154006	16°41'22"S	49°15'12"O
12	Setor Jaó	688275	8158235	16°39'01"S	49°14'03"O
13	Av. Perimetral Norte II	683192	8160114	16°38'02"S	49°16'54"O
14	FAMA	684606	8157424	16°39'31"S	49°15'12"O
15	Setor Aeroporto	684463	8156514	16°40'00"S	49°16'13"O
16	Setor Oeste, rua 01	685337	8154391	16°41'08"S	49°15'43"O
17	Setor Oeste – Zoológico	683913	8154767	16°40'58"S	49°16'31"O
18	Setor Marista	684988	8153500	16°41'37"S	49°15'55"O
19	CENG	685783	8152826	16°41'58"S	49°15'28"O
20	Parque Areião	685781	8151661	16°42'36"S	49°15'27"O
21	Setor Pedro Ludovico	686687	8152171	16°42'23"S	49°14'39"O
22	Jardim Goiás	687525	8152162	16°42'17"S	49°14'26"O
23	Parque Atheneu	690485	8148955	16°44'15"S	49°12'40"O
24	Alphaville	691722	8151197	16°42'51"S	49°12'04"O
25	Portal do Sol II – no lixão	693239	8150663	16°43'08"S	49°11'14"O
26	Portal do Sol I – longe de lixão	692111	8150702	16°43'08"S	49°11'14"O
27	BT-153 (I)	687522	8148258	16°44'28"S	49°14'34"O
28	BR-153 (II)	687304	8148837	16°44'11"S	49°14'35"O
29	Jardins Atenas	693259	8150657	16°44'02"S	49°12'35"O

Tabela 1. Locais de afixação dos sensores de monitoramento passivo SISCO, contendo coordenadas UTM e posicionamento por latitude, longitude e altitude.

2.2 Extração e análise cromatográfica de PAH

Os SISCO foram desmontados, retirados os bastidores e, ainda com o papel fixo nos anéis concêntricos dos bastidores, foram retiradas amostras retangulares com 2,5cm da região central da circunferência dos papéis filtro, com a utilização de duas lâminas estéreis de bisturi, dispostas lado-a-lado de maneira paralela.

As amostras foram acondicionadas em tubos de ensaio, e pesadas em balança analítica da marca Ohaus, modelo AS 120, com precisão de 0,1 mg.

Foram adicionados 2 mL de solvente à base de 10% v/v de dietil-éter em hexano,

compactando as amostras com bastão de vidro, para que ficassem completamente imersas no solvente.

As amostras foram centrifugadas em agitação orbital por 12 horas, para a extração de todos os particulados adsorvidos pelo papel filtro, com o solvente aposto em frascos de 2 mL e mantidos em freezer, a cerca de -12°C, para que não houvesse deterioração das amostras obtidas, seguindo o método TO-13A, da EPA, que normatiza a forma de determinação de PAH mais comumente encontrados no ambiente, através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa – GC/MS (EPA, 1999).

Para a identificação dos PAH nas amostras foi utilizado um cromatógrafo a gás, modelo GC-17A-Shimadzu, acoplado ao um espectrômetro de massas Shimadzu modelo QP5050. As condições de injeção foram realizadas também seguindo a norma TO-13A da EPA (EPA, 1999), com injetor a 300°C no sistema *splitless*, com injeção de 2 µL de amostra. A temperatura inicial do forno foi de 50°C, com tempo inicial de espera de 4,0 min e rampa de aquecimento de 10°C/min até 300°C e tempo final de espera de 10 min. O gás de arraste foi o hélio com velocidade linear de 29,2 cm/s. O *solvent cut* foi programado para 1,85 min, uma vez que o pico de concentração do solvente ocorreu com 1,76 min. O tempo aproximado de cada análise foi de 50 min, e para otimizar toda a análise e garantir a igualdade das injeções utilizou-se a introdução da amostra utilizando amostrador automático. Para a separação das substâncias utilizou-se uma coluna capilar apolar DB-5HT (5%-fenilmetilpolisiloxano – Agilent #122-5731), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 µm.

Para a análise de PAH via HRGC-FID foram utilizadas as mesmas condições já descritas para o GC-MS, inclusive a coluna para determinação dos 16 PAH normalmente presentes na poluição atmosférica, os quais estão descritos na Tabela 2.

Para a determinação dos PAH nas substâncias analisadas, foi observado o tempo de eluição constante na norma da EPA TO-13 (EPA, 1999), haja vista que as condições cromatográficas que foram utilizadas neste trabalho seguiram àquela norma, com a extração em branco, constante da Figura 3.

nº	nome	nº	nome
1	Naftaleno	9	criseno
2	acenafteno	10	Benzo(b)fluoranteno
3	fluoreno	11	Benzo(k)fluoranteno
4	antraceno	12	Benzo(a)pireno
5	fenantreno	13	Benzo(e)pireno
6	fluoranteno	14	Benzo(g,h,i)perileno
7	pireno	15	Indeno(1,2,3,cd)pireno
8	Benz(a)antraceno	16	Dibenz(a,h)antraceno

Tabela 2. Lista dos PAH analisados.

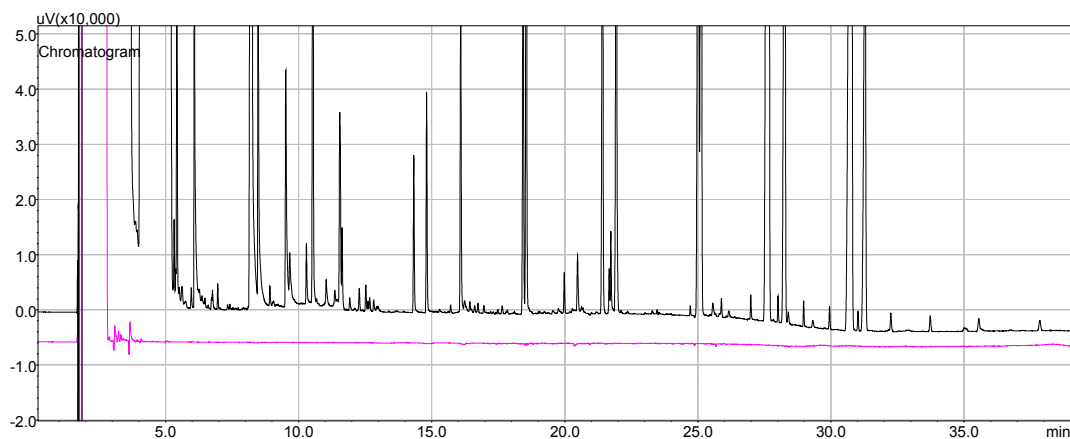


Figura 3. Cromatograma com extração em branco.

2.3 Resultados e discussões

A análise por espectrometria de massas, apesar de ser muito eficaz para a determinação de compostos orgânicos em diversos tipos de matrizes, não demonstrou bons resultados para as análises das amostras dos poluentes atmosféricos que se pretendia analisar, pois o nível de ruído do espectrômetro de massas apresentou-se muito próximo aos picos dos PAH, provavelmente pelo fato de que se tratam de traços de poluentes, tendo sido abandonado.

Foi feita, então, análise por GC-FID, pelo fato de que o nível de ruído produzido por este método de análise ser muito baixo, permitindo a melhor identificação de traços de substâncias, como os PAH que se pretendia analisar.

Os cromatogramas obtidos demonstraram traços de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em diversas amostras, com picos de sinais muito baixos, o que ratificou a necessidade de utilização do método de análise por ionização de chama (FID) como o método mais eficaz a ser seguido para a análise dos PAH difusos na poluição atmosférica, pelo fato de estar se buscando quantitativos de poluentes em baixíssimas concentrações.

Os cromatogramas produzidos pelas análises encontram-se demonstrados nas Figuras 4 e 5.

O cromatograma da Figura 4 foi obtido pela análise da amostra de SISCO em poste destinado à iluminação pública situado defronte ao LAMES – Campus II da UFG, na qual foram detectadas a presença de 3 PAH.

Já o cromatograma da Figura 5 foi obtido pela análise da amostra coletada no Setor Aeroporto, em poste destinado à iluminação pública situado à Avenida Independência, nos arredores de regiões mais urbanizadas de Goiânia, onde foram detectadas as presenças de cinco PAH.

Dos 24 pontos cujos sensores passivos de poluição atmosférica foram objeto de análise por GC/FID, 18 apresentaram traços de PAH.

A Tabela 3 correlaciona a ocorrência de PAH, distribuídos pelos bairros de Goiânia, com o tipo de PAH analisado.

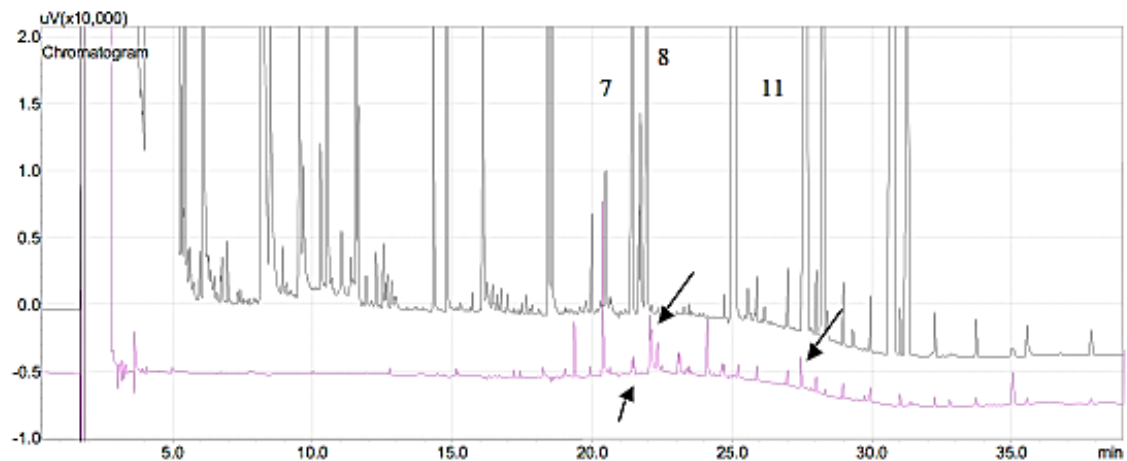


Figura 4. Cromatograma representativo do SISCO instalado em poste defronte ao LAMES - Campus II da UFG.

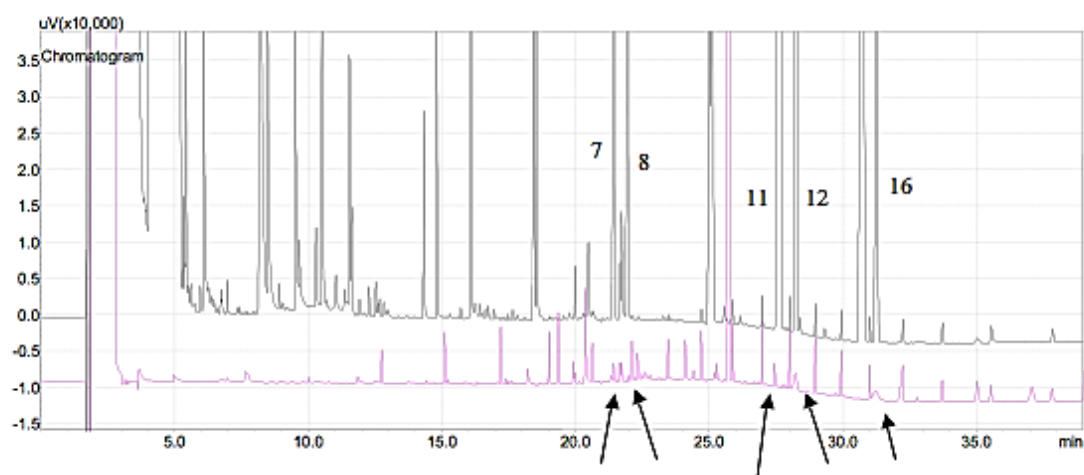


Figura 5. Cromatograma representativo do SISCO instalado em poste da AV. Independência do Setor Aeroporto.

Locais	Naftaleno	Acenafteno	Fluoreno	Antraceno	Fenantreno	Fluoranteno	Pireno	Benz (a) antraceno	Criseno	Benzo (b) fluoranteno	Benzo (k) fluoranteno	Benzo (a) pireno	Benzo (e) pireno	Benzo (g, h, i) perileno	Indeno (1,2,3, cd) pireno	Dibenzo (a, h) antraceno	Total de Ocorrência
Praça Cívica 01 c/Rua 16																	
Praça Cívica, n.º 565																	
Rua 82, esquina c/ Rua 10																	
Rua 96 c/Rua 97																	
Praça Universitária Campus I																	
Praça da Bíblia																	
UFG Campus II – LAMES						X	X			X							3
Perimetral Norte I																	
Aeroporto S. Genoveva						X				X							2
Setor Criméia Leste										X							1
Praça do Cruzeiro				X						X							2
Setor Jaó												X					1
Av. Perimetral Norte II																	
FAMA							X	X									2
Setor Aeroporto							X	X		X	X			X			5
Setor Oeste, Rua 01							X		X	X				X			4
Setor Oeste – Zoológico												X		X			2
Setor Marista							X				X						2
Clube de Engenharia							X	X		X		X					4
Parque Arcião												X		X			2
Setor Pedro Ludovico							X		X		X						3
Setor Jardim Goiás												X					1
Parque Atheneu									X		X						2
Alphaville						X		X		X							3
Portal do Sol II – Resíduos																	
Portal do Sol												X					1
BT-153 (I)																	
BR-153 (II)																	
Setor Jardins Atenas																	
Ocorrências				1		3	7	4	3	8	4	6		4			

Tabela 3. Ocorrência de PAH por setores e índice de ocorrências, com representação, com indicação de frequência total por localidade e por tipo de PAH analisado.

Os PAH que foram encontrados no ar atmosférico de Goiânia foram: antraceno; fluoranteno; pireno; benz(a)antraceno; criseno; benzo(b)fluoranteno; benzo(k)fluoranteno; benzo(a)pireno; benzo(g,h,i)perileno.

O benzo(b)fluoranteno foi o PAH que teve o maior número de ocorrências, estando presente em 8 das 24 amostras analisadas, apresentando um percentual de 18% relativamente às ocorrências de PAH na totalidade das amostras analisadas.

O PAH que teve a menor ocorrência foi o antraceno, tendo sido encontrado em somente uma das amostras analisadas, figurando, portanto, em 2% do total de ocorrências.

Os PAH que foram encontrados nas análises encontram-se representados pela Figuras 6 a e b, e estão representados em função da incidência de cada PAH, isto é, as figuras representam a frequência relativa e percentual de PAH que foi observada nas amostras analisadas.

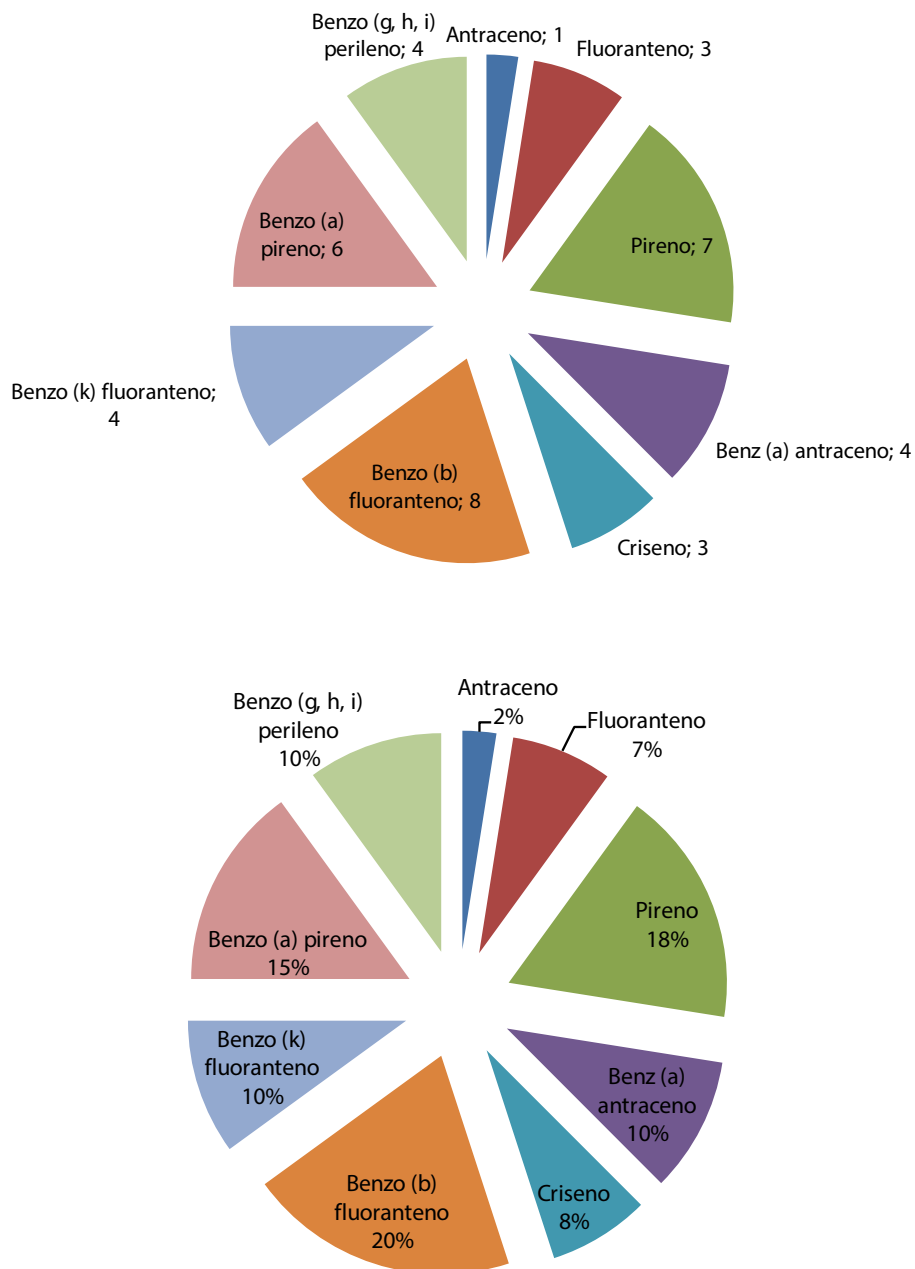


Figura 6. Índices de PAH relativo e percentual, em bairros do município de Goiânia, Goiás, Brasil.

Com relação ao lugar, o Setor Aeroporto, onde houve fixação do SISCO nas proximidades de setores tipicamente industrializados, foi o ponto que apresentou maior número de ocorrências de PAH; seguido pelo Setor Oeste e Marista, próximo ao Clube de Engenharia; e pelos pontos que foram fixados em frente ao LAMES, no Campus II da UFG, Setor Pedro Ludovico e Condomínio Residencial Alphaville.

A Figuras 7 *a* e *b* representam, respectivamente, a ocorrência dos PAH separados por setores; e o percentual relativo de ocorrência, também por setor de Goiânia.

O quadro total de PAH que foram encontrados, distribuídos por frequência e setores e número de ocorrências, está representado na Tabela 3.

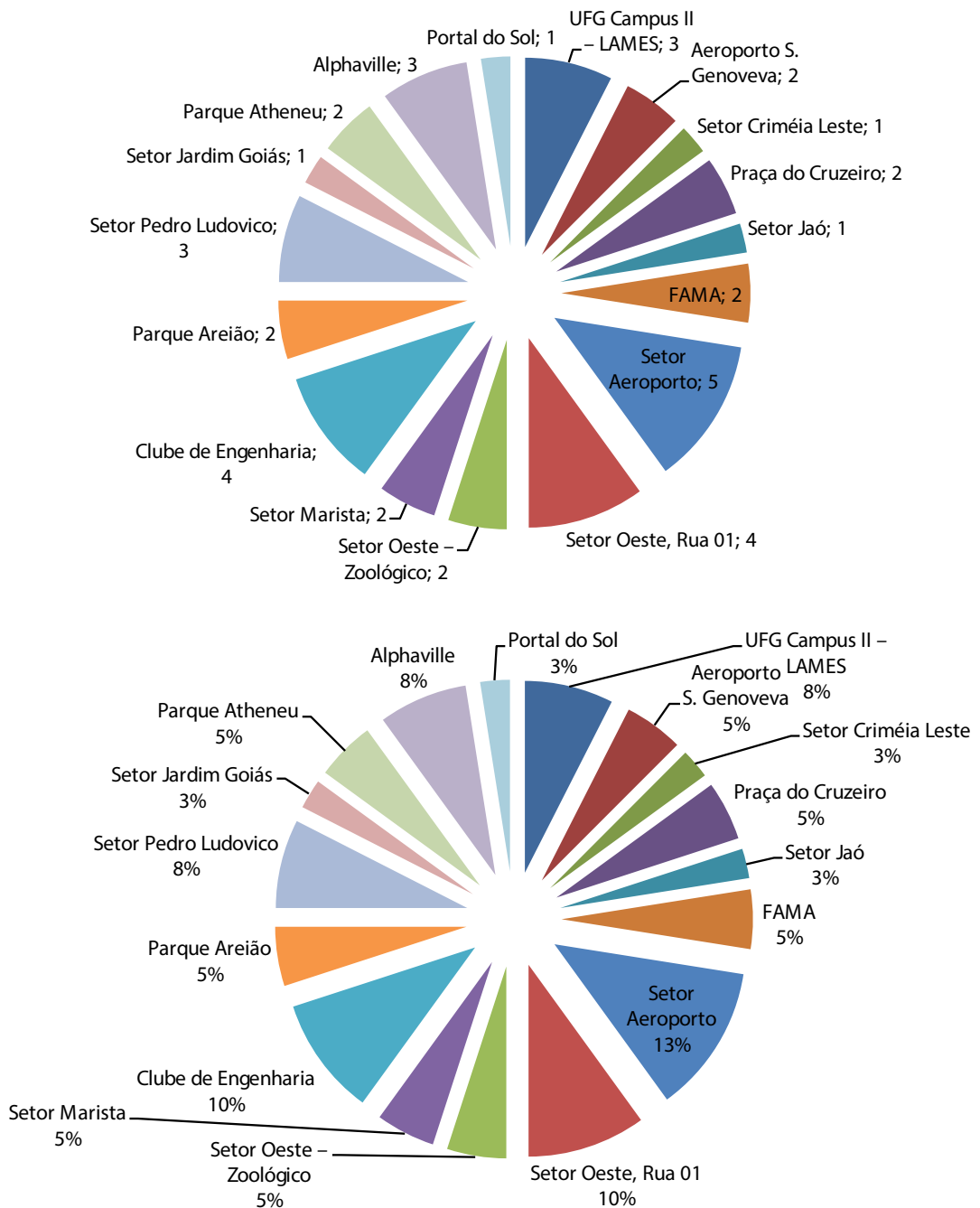


Figura 7. Índices de ocorrência percentual e relativa, de PAH distribuído por setores do município de Goiânia – GO, Brasil.

Observou-se que os sensores passivos que foram colocados em ambiente urbano, mediante a utilização de papéis filtro para adsorção de poluentes orgânicos, demonstraram-se eficazes para a detecção de PAH no meio ambiente-ar.

Nos pontos de maior fluxo de veículos, esperava-se maior incidência de contaminação por PAH, contudo, a análise dos resultados demonstrou que na Praça Cívica; Praça Universitária; Setor Sul e na Rodovia BR-153, não houve detecção de contaminação por PAH nas amostras que foram analisadas.

Nos locais de grande concentração e fluxo de veículos, dentro da cidade, provavelmente não houve detecção de PAH devido ao fluxo de ar circulante, alterado pelos prédios que formam verdadeiros cânions, que têm influência direta sobre

os efeitos da poluição atmosférica, conforme foi observado por uma modelagem matemática efetuada em meio ambiente urbano, por Gallagher *et. al.* (2011).

Tal fato é confirmado pelo índice de PAH que foi detectado em locais mais abertos, onde foram fixados os SISCO, como no Campus II da UFG, e nos Setores Aeroporto, Oeste, Marista e Alphaville.

Depreende-se que a circulação facilitada de ar pelas superfícies adsorventes dos filtros de papel, colocados nos SISCO, é o fator preponderante para o monitoramento passivo ambiental através do método proposto.

Regiões mais industrializadas, como o Setor Aeroporto, onde foi aposto um SISCO na Av. Independência que, além do elevado fluxo de veículos, está sujeito à difusão de particulados oriundos de indústrias da transformação que há na região, apresentaram a maior incidência de ocorrência de tipos diversos de PAH.

A região do Campus II da UFG, onde foi fixado um SISCO em frente ao LAMES, apesar de ser próxima a um cinturão verde da cidade, formado pela reserva da própria UFG, devido ao grande fluxo de ônibus de transporte público, demonstrou a ocorrência de 3 tipos de PAH diferentes.

Quanto aos tipos de PAH encontrados, os que se apresentaram com maior frequência, distribuídos pela cidade - como o benzo(b)fluoranteno, o pireno, e o benzo(a)pireno - constituem PAH tipicamente resultantes da combustão incompleta de compostos orgânicos e, devido a multiplicidade de anéis aromáticos, causa efeitos graves sobre a saúde humana com efeitos, principalmente, carcinogênicos.

As regiões onde foram encontradas maiores incidências de PAH apresentam correlação com os pontos onde Brait (2008) observou a maior presença de compostos inorgânicos, à exceção da Praça Cívica, onde houve forte presença de metais no trabalho de Brait (2008), enquanto no presente trabalho não foi evidenciada a detecção de PAH naquele setor da cidade, de balde a interferência pelos cânions urbanos (Gallagher, 2011).

3 | CONCLUSÕES

O sistema de monitoramento passivo, por intermédio de adsorção de compostos orgânicos, através da fixação de sensores contendo o papel-filtro, como elemento adsorvente, constitui um método de simples manuseio, de baixo custo, com possibilidade de fixação em ambientes rurais e urbanos, pois os SISCO são fixados em postes destinados à iluminação pública, que estão presentes em praticamente em todos os pontos em que há civilização, tanto em ambientes urbanos, quanto rurais.

A detecção dos particulados orgânicos, mesmo em pequenas quantidades, constituindo traços de compostos orgânicos, demonstram a eficácia do método, que demonstrou ser capaz de detectar os 16 PAH mais comumente encontrados na poluição atmosférica, segundo a EPA (1999).

A poluição por PAH nos centros urbanos se faz presente de forma difusa, dada

a volatilidade dos compostos orgânicos, contaminando o ambiente-ar, não somente em locais de maiores concentrações de indústrias da transformação e de veículos, mas também em zonas mais afastadas e mesmo próximas a zonas rurais e cinturões verdes das cidades.

REFERÊNCIAS

Artaxo, P. A problemática da poluição do ar em regiões metropolitanas. *Ambiente urbano e qualidade de vida: Pólis* **3**, (1991), p.28-36.

Baird, Colin. **Química Ambiental**. 2ª Ed. Porto Alegre: *Bookman*, 2002.

Brait, C. H. H. Monitoramento ambiental de metais utilizando biomonitores e sistema passivo de coleta de poluentes. Tese de doutorado apresentada no programa de pós-graduação de Ciências Ambientais, 110 p., UFG, Goiânia – GO: 2008.

Brait, C. H. H.; Antoniosi Filho, N. R. Desenvolvimento e aplicação de sistema passivo de coleta de poluentes atmosféricos para monitoramento de Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn e particulados totais. *Química Nova* **33**, (2010), p. 7-13.

Bruckman, P.; Hiester, E; Klees, M; Radermacher, L. Environmental pollution by polychlorinated biphenyls (PCB) in the harbour region of Dortmund. *Springer – V.* **71**, (2011), p. 151-158.

Bryony, H W; Harner, T; Zhu, J; Shoeb, M; Jones, K. C. Passive sampling survey of polybrominated diphenyl ether flame retardants in indoor and outdoor air in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure. *Environment Sci. Technol* **38**, (2004), p. 5312-5318.

Chyla, M. A. Master os Science thesis. Department of Environmental Sciences and Policy, Central European University, Budapest: 2008.

Demajorovic, J.; MacDowell, S. Meio ambiente, condições de vida e políticas sociais. *Boletim de Conjuntura Política e Social. FUNDAP* **21**, (1996), p. 68-72.

Dockery, D. W; Pope, C. A; Xu, X; Spengler, J. D.; Ware, J. H.; Fay, M. E.; Ferris Jr., B. G.; Speizer, F. E. An association between air pollution and mortality in six U. S. Cities. *The New England Journal of Medicine.* **9** (1993), p. 1753-1759.

Environmental Protection Agency. Compendium Method TO-13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in ambiente air using gas chromatography/mass spectrometry (GCMS). 2.ª Ed., Jan. 1999.

Environmental Protection Agency. Fact Sheet final revisions to the national ambiente air quality standards for particle pollution (particulate matter). 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/pm/pdfs/20060921_factsheet.pdf>. Consultado em novembro de 2018.

Esteves, G. R. T. Custos da poluição dos transportes na saúde pública da Região Metropolitana de São Paulo. Tese de doutorado. NIPE/FEM/UNICAMP. São Paulo: 2002.

Eurlex. Comunidade Europeia, Diretiva 2001/81/EC. Disponível em: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2001L0081:20090420:EN:PDF>. Consultado em novembro de 2018.

Gallagher, J.; Gill, L. W., McNabola, A., Optimizing the use of on-street car parking as a passive control of air pollution exposure in street canyons by large eddy simulation. *Atmospheric Environment*

45, (2011), p. 1684-1694.

Habermann, M.; Gouveia, N. Motor vehicle traffic and cardiovascular mortality in male adults. *Revista de Saúde Pública* **46**, (2012), p. 26-33.

Harner, T.; Shoeib, M.; Diamond, M.; Stern, G.; Rosenberg, B. Using passive air samplers to assess urban – rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.* **38**, (2004), p. 4474-4483.

Iovino, P., Salvestrini, S., Capasso, S. Identification of stationary sources of air pollutants by concentration statistical. *Chemosphere*, **73**, (2008) p. 614-618.

Jacobi, P. R. (coord.) *Poluição do ar em São Paulo e resposta da ação pública*. Cadernos CEDEC, **60**, (1997).

Jovanovic, V. Z., Pfenndt, P. A., Jovanovic, A. J. Summertime PAH assembly in Mediterranean air: the Herceg Novi sampling station as an example. *J. Serb. Chem. Soc.* **72**, (2007), 193-204.

Know, K., Jo, W., Lim, H., Jeong, W. Volatile pollutants emitted from selected liquid household products. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **15**, (2008), p. 521-526.

Lefcort, H.; Meguire, R. A.; Wilson, H. Heavy metals after the survival, growth, metamorphosis and antipredatory behavior of Columbia spotted frog (*Rana luteiventris* tadpoles). *Archives of environmental contamination and toxicology* **35**, (1998), p. 447-456.

Meirelles, J. et. al. Genotoxic effects of vehicle traffic pollution as evaluated by micronuclei test in *Tradescantia* (Trad-MCN). *Mutation Research* **675** (2009), p. 46-50.

Mendes, F. E. **Avaliação de programas de controle da poluição atmosférica por veículos leves no Brasil**. Tese de doutorado apresentada no programa de pós-graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 179 p., 2004.

Mine, Y., Bellander, T., Merritt, A. Personal exposure to carcinogenic and toxic air pollutants in Stockholm, Sweden: A comparison over time. *Atmospheric Environment*. **45**, (2011), p. 2993-3004.

Muro, Jr., Antoniosi Filho, N. R. **Monitoramento da poluição atmosférica pela análise de PAH, via sistema de passivo de monitoramento ambiental**. *Revista Ambiente e Sociedade*. Artigo submetido. 2013.

National Research Council. **Advancing the science of climate change**. The National Academies Press, Washington, EUA: 2010.

Nascimento, L. F. C., Pereira, L. A. A., Braga, A. L. F., Módolo, M. C. C., Carvalho Jr., J. A. *Efeitos da poluição atmosférica na saúde infantil em São José dos Campos, SP*. *Rev. Saúde Pública* **40**, (2006), p. 77-82.

Nasrardi, T.; Badacsonyi, A., Németh, N., Tuba, Z., Batic, F. Zinc, lead and cadmium content in meadow plants and mosses along the M3 motorway (Hungary). *Journal of Atmospheric Chemistry* **49**, (2004), p. 593-603.

Pozo, K.; Harner, T.; Shoeib, M.; Urrutia, R.; Barra, R.; Parra, R.; Focardi, S. Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a North-South transect in Chile. *Environ. Sci. Technol.* **38**, (2004) p. 6529-6537.

Gallagher, J.; Gill, L. W., McNabola, A., Optimizing the use of on-street car parking as a passive control of air pollution exposure in street canyons by large eddy simulation. *Atmospheric Environment*

45, (2011), 1684-1694.

Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change. *Journal of Atmospheric Chemistry* **37**, (2010), p. 212-214.

Shin, H.; Know, O. The simultaneous analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, *o,m,p*-xylenes and total petroleum hydrocarbons in soil by GC-FID after ultrasonication. *Bull Korean Chem. Soc.* **21**, (2000), p. 1101-1105.

Shoeib, M. et. all. Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers. *Environ. Sci. Technol.* **38**, (2004), p. 1313-1320.

Silva, J. A. **Curso de Direito Constitucional Positivo**. Ed. Malheiros, 16ª Ed., São Paulo: 1998.

United Nations Environmental Programme; e World Meteorological Society. Integrated assessment of black carbon and tropospheric ozone. Summary for Decision Markers. (2011). Disponível em: http://www.unep.org/dewa/Portals/67/pdf/BlackCarbon_SDM.pdf. Consultado em novembro de 2018.

Urbat, M.; Lehndorff, E.; Schwark, L. Biomonitoring of air quality in the cologne conurbation using pine needles as a passive sample – part I: magnetic properties. *Atmospheric environment - International Europe* **38**, (2004), p. 3781-379.

CAPTURA DE CO₂ UTILIZANDO O PROCESSO CALCIUM-LOOPING

Juliana Alves da Silva

Universidade Federal de São Carlos, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química
São Carlos – SP, Brasil

Ricardo José Chimentão

Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias
Químicas
Concepción, Chile

João Batista Oliveira dos Santos

Universidade Federal de São Carlos,
Departamento de Engenharia Química
São Carlos – SP, Brasil

RESUMO: Dióxido de carbono (CO₂) foi capturado utilizando-se materiais de óxido de cálcio modificados com alumina. Óxido de cálcio foi preparado pelo método sol-gel e os materiais contendo alumina foram preparados por mistura úmida. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção de N₂. As medidas de captura de CO₂ foram realizadas de maneira cíclica usando uma termobalança, sendo que a reação de carbonatação foi conduzida a 700 °C em fluxo de CO₂ e a decomposição a 800 °C em fluxo de N₂. Os resultados mostraram uma queda na capacidade de captura de CO₂ utilizando o CaO puro, o calcário e o material modificado com 10% de alumina. Entretanto, o material modificado com 50% de alumina

apresentou uma elevada estabilidade e alta capacidade de captura de CO₂.

PALAVRAS-CHAVE: Captura de CO₂, Calcium-looping, óxido de cálcio, alumina

ABSTRACT: Carbon dioxide (CO₂) was captured using calcium oxide materials modified with alumina. Calcium oxide was prepared by the sol-gel method and alumina-containing materials were prepared by wet mixing. The materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and N₂ adsorption. CO₂ capture measurements were cyclically performed using a thermobalance, where the carbonation reaction was carried out at 700 °C in CO₂ flow and the decomposition reaction was conducted at 800 °C in N₂ flow. The results showed a decrease in CO₂ capture capacity using pure CaO, limestone, and CaO modified with 10% of alumina. However, material modified with 50% of alumina presented considerable increase of stability and CO₂ capture capacity.

KEYWORDS: CO₂ capture, Calcium-looping, calcium oxide, alumina

1 | INTRODUÇÃO

A crescente emissão de gases de efeito estufa (GEE) tem sido reportada frequentemente como principal causa do aquecimento global e mudanças climáticas. O aumento desses gases

acontece graças ao aumento da demanda de energia para o desenvolvimento dos países, que são majoritariamente provenientes da queima de combustíveis fósseis e biomassa (IEA, 2015).

Dentre os GEE, o gás carbônico (CO_2) corresponde a mais da metade desses gases (IEA, 2015). O Observatório Mauna Loa, no Havaí, tem registrado periodicamente a quantidade de CO_2 presente na atmosfera em um local isolado dos demais continentes e a uma altitude de 3400 metros acima do nível do mar. Através dos dados obtidos pelo observatório, é possível observar a crescente quantidade de CO_2 na atmosfera (Figura 1), sendo que em 2018 tem-se registros de aproximadamente 408 ppm de CO_2 . Diante das correlações do aumento da quantidade de CO_2 com o aquecimento global e mudanças climáticas, tecnologias alternativas para a mitigação do CO_2 tem atraído atenção de grupos de pesquisa.

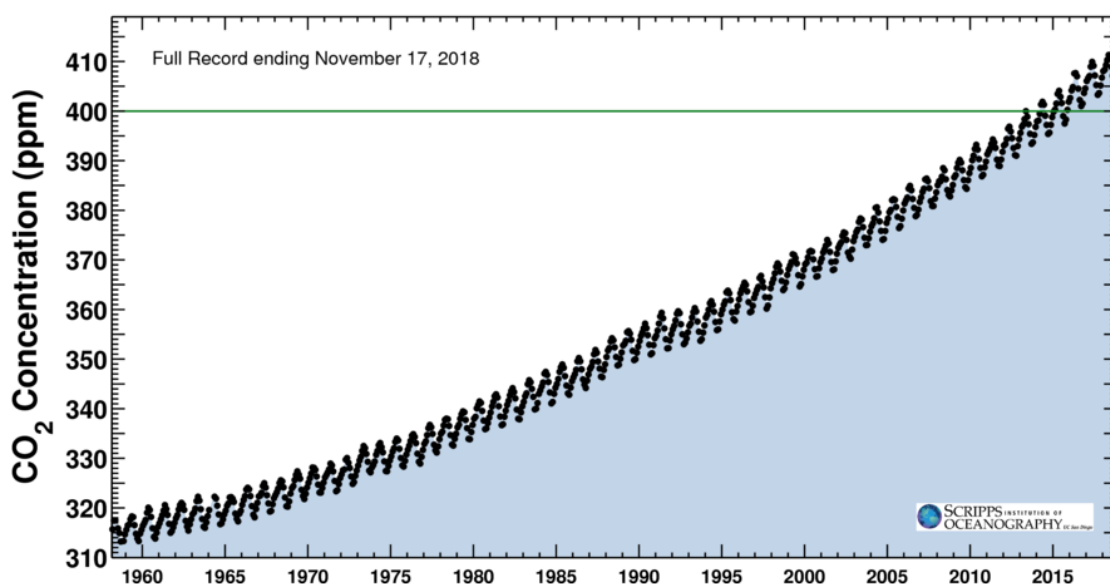


Figura 1. Concentração de CO_2 na atmosfera registrado por dois programas independentes de monitoramento de CO_2 (NOAA e Scripps) no Observatório Mauna Loa, no Havaí. Retirado de <https://www.co2.earth/daily-co2>

A principal tecnologia amplamente aplicada em setores industriais para a captura de CO_2 é absorção de CO_2 utilizando monoetanolamina (MEA). Embora a capacidade de captura de CO_2 seja elevada e as condições de reação sejam brandas, esse processo é altamente corrosivo e ocorre a degradação da amina (BUI et al., 2018; LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014). Diante desse cenário, outras tecnologias têm se destacado na captura de CO_2 como, por exemplo, separação por membrana, *chemical looping combustion*, destilação criogênica, adsorção de CO_2 por sólidos e *Calcium-Looping* (FENG; AN; TAN, 2007; LEESON et al., 2017; LUIS; VAN GERVEN; VAN DER BRUGGEN, 2012; STRÖHLE; ORTH; EPPLE, 2015; XU; LIN, 2017).

O processo *Calcium-Looping* (FENNEL; ANTHONY, 2015; PEREJÓN et al., 2016; VALVERDE; SANCHEZ-JIMENEZ; PEREZ-MAQUEDA, 2014) é uma tecnologia

altamente promissora na mitigação de CO₂, e consiste na captura e purificação do CO₂ utilizando ciclos de carbonatação e decomposição. A carbonatação pode ser realizada em temperaturas acima de 700 °C, em corrente de Nitrogênio ou CO₂, e consiste na reação gás-sólido entre o óxido de cálcio (CaO) e o CO₂, com formação de carbonato de cálcio. A reação de decomposição consiste na liberação do CO₂ pela decomposição do carbonato de cálcio e essa reação ocorre em temperaturas acima de 750 °C, em corrente de N₂ ou CO₂. As reações de carbonatação e decomposição (reação 1) são realizadas de maneira cíclica e o material a base de CaO pode ser utilizado durante várias reações (COPPOLA; SCALA; SALATINO, 2018; DEAN et al., 2010; VALVERDE; SANCHEZ-JIMENEZ; PEREZ-MAQUEDA, 2014). Dessa forma, o CO₂ purificado pode ser armazenado ou utilizado posteriormente em processos industriais.



Os materiais utilizados em processo Calcium-Looping precisam apresentar elevada capacidade de captura de CO₂ e alta estabilidade, ou seja, o material deve suportar altas temperaturas e ser capaz de manter a elevada capacidade de captura de CO₂ por longos ciclos de carbonatação e decomposição. O CaO puro ou o calcário natural não é um material adequado para ser utilizados em processo *Calcium-Looping*, pois se desativa durante os ciclos de reação devido à perda de poros e sinterização do material (FENG et al., 2006; LYSIKOV; SALANOV; OKUNEV, 2007; RADFARNIA; SAYARI, 2015). Para minimizar a queda de captura de CO₂ e aumentar a estabilidade do CaO pode-se modificar o CaO pela adição de materiais inertes, tais como Al₂O₃, ZrO₂ e MgO. De acordo com a literatura, a adição desses inertes impede a aglomeração e o crescimento de grãos do CaO, evitando a desativação do material (GUO et al., 2016; XU et al., 2016).

As variáveis de preparação dos materiais também afetam as propriedades do CaO relacionadas à captura de CO₂ e a estabilidade (BRODA; KIERZKOWSKA; MÜLLER, 2012; GRUENE et al., 2011; GUO et al., 2016; XU et al., 2016). Por exemplo, Guo et al. (2016) sintetizaram materiais a base de CaO pelo método sol-gel na proporção molar de Ca/Zr de 15:1, 30:1, 40:1 e CaO puro. As reações cíclicas foram realizadas em uma termobalança, sendo que a carbonatação ocorreu a 600 °C por 45 min com atmosfera de 50% CO₂ e 50% N₂ e a decomposição a 700 °C por 20 min em N₂ puro. Observou-se a formação da fase CaZrO₃ (reação de CaO e ZrO₂) e presença de mesoporos, que foi proporcional a quantidade molar de Zr. O material de maior capacidade de captura de CO₂ e maior estabilidade foi o material com razão molar de 30:1, que teve capacidade de captura de CO₂ de 0,69 g-CO₂/g-material no primeiro ciclo e 0,64 g-CO₂/g-material após 18 ciclos. Segundo os autores, o material com razão 30:1 apresentou a maior estabilidade e capacidade de captura de CO₂ devido a elevada área superficial e volume de poros.

Como foi descrito anteriormente, o método de preparação do material a base de CaO e a adição de inerte ao CaO podem levar a um material com elevada estabilidade durante vários ciclos de carbonatação e decomposição. Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver materiais de CaO modificados com Al_2O_3 para capturar o CO_2 , proveniente de gases de combustão, com elevada eficiência e estabilidade. Além disso, o método sol-gel foi utilizado para preparar o CaO, enquanto os materiais de CaO modificados com Al_2O_3 foram sintetizados pelo método de mistura úmida.

2 | METODOLOGIA

2.1 Preparação das amostras

A amostra de CaO foi sintetizada utilizando o método sol-gel (LEE et al., 2015) com emprego de nitrato de cálcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e água destilada. O $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ foi dissolvido em água destilada e, em seguida, misturado com ácido cítrico na razão molar de 1:3. A mistura foi agitada e aquecida a 80 °C até a formação do gel. Em seguida, a amostra foi submetida a secagem, em uma estufa a 100 °C, por 24 h para obter o xerogel, e calcinada a 800 °C por 4 h. A amostra foi denominada CaO puro.

Para os materiais modificados com Al_2O_3 foi utilizado o método de mistura úmida (SUN et al., 2016). O CaO puro, preparado previamente pelo método sol-gel, foi misturado com uma quantidade desejada de Al_2O_3 e água por 2 h a temperatura ambiente. As etapas de secagem e calcinação foram as mesmas utilizadas na preparação do CaO puro. As amostras foram preparadas nas proporções mássicas de 90% CaO e 10% Al_2O_3 , e 50% CaO e 50% Al_2O_3 , sendo esses materiais denominados $\text{CaO}10\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}50\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

Calcário natural ($\text{CaCO}_3 \geq 98.0\%$, $\text{SiO}_2 \leq 1\%$ and $\text{MgCO}_3 \leq 1\%$) fornecido pela Mineiração Jundu, denominado CaO- CaCO_3 , também foi empregado nos experimentos de captura de CO_2 .

2.2 Medidas de captura de CO_2

Os ciclos de carbonatação e decomposição foram realizados em uma termobalança da Shimadzu DTG-60. Primeiramente, a amostra foi aquecida até 800 °C em uma vazão de 100 mL/min de N_2 e permaneceu nesta temperatura por 1 h. Em seguida, a temperatura foi ajustada para 700 °C e o N_2 foi substituído pelo CO_2 para realização da reação de carbonatação. O tempo de carbonatação foi fixado em 1 h. Em seguida, o fluxo de CO_2 foi substituído por N_2 e a temperatura foi elevada para 800 °C para a realização da reação de decomposição. O tempo da reação de decomposição também foi de 1 h. As reações de decomposição e carbonatação foram repetidas trinta vezes utilizando o procedimento descrito acima. A variação de massa de cada amostra foi medida durante os ciclos e a capacidade de captura de CO_2 foi calculada com base na

massa da amostra após a carbonatação e decomposição.

A variação de massa de cada amostra foi medida durante trinta ciclos e a capacidade de captura de CO₂ e conversão da reação de carbonatação foram calculados através das equações 1 e 2, respectivamente.

$$C_N = (m_N - m_0)/m_0 \quad (\text{Equação 1})$$

$$X_N = (m_N - m_0)M_{CaO}/m_0M_{CO_2} \quad (\text{Equação 2})$$

A massa final após cada reação de carbonatação é representada por m_N , m_0 é a massa de material após a calcinação inicial, m_{CaO} é a massa de CaO, M_{CaO} e M_{CO_2} são as massas molares do CaO e do CO₂, respectivamente.

2.3 Caracterização das amostras

Todas as amostras foram analisadas por difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku Multiflex 2kW com radiação Cu K α , operado a 40 kV e 15 mA, com varredura de $2\theta=10$ a 90° , com passo de 0.02° e velocidade de escaneamento de $4^\circ/\text{min}$.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para as amostras frescas, ou seja, calcinadas a 800°C por 4 h em um microscópio Philips XL-30 FEG de alta resolução.

As áreas superficiais específicas das amostras frescas foram obtidas por adsorção de N₂, que foi realizada em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010. A adsorção e dessorção de N₂ foram determinadas a -196°C . Antes das medições de fisissorção de N₂, as amostras foram tratadas sob vácuo a 200°C por 2 h. As áreas superficiais das amostras foram calculadas pelas equações de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos materiais antes do processo Calcium-Looping

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-x das amostras de CaO puro e CaO modificadas com alumina. Pode-se observar que há a presença das fases CaO, Ca(OH)₂ e CaCO₃ em todas as amostras sintetizadas. A presença da fase Ca(OH)₂ nos materiais deve-se a natureza higroscópica do CaO. Esses resultados sugerem que ocorreu uma hidratação das amostras, bem como a reação com CO₂ na presença de ar atmosférico. A formação da fase Ca(OH)₂ e de carbonato na presença de ar também foi observada por outros autores (ANTZARA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015; CHEN et al., 2016; KOIRALA; REDDY; SMIRNIOTIS, 2012; LEE et al., 2015; NAEEM et al., 2018; WANG et al., 2015). Os picos característicos da alumina aparecem com baixa intensidade apenas no difratograma da amostra CaO50Al₂O₃.

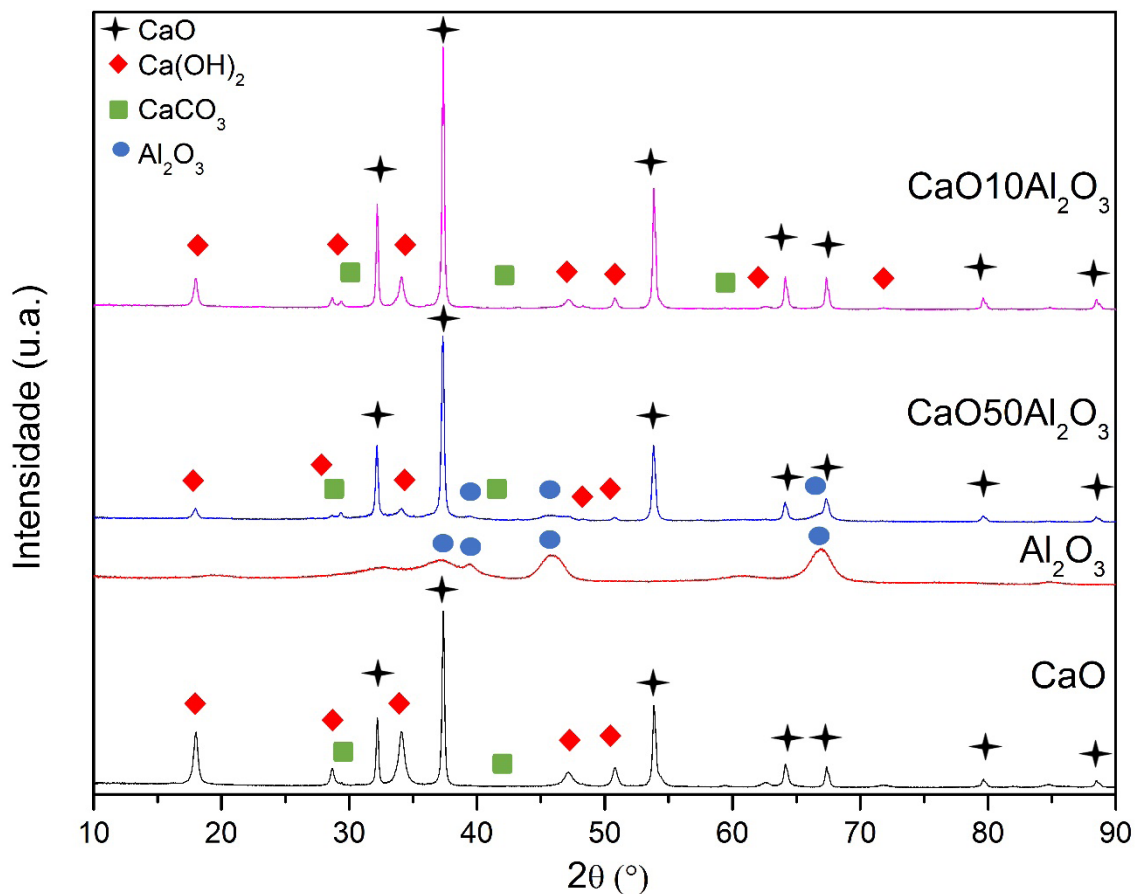


Figura 2. Difratograma de raios-x: CaO puro, Al_2O_3 , $\text{CaO}_{10}\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}_{50}\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.

As áreas superficiais específicas das amostras CaO puro, $\text{CaO}_{10}\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}_{50}\text{Al}_2\text{O}_3$, calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, foram iguais a 6, 21 e $75\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Houve um aumento significativo na área superficial específica dos materiais modificados com Al_2O_3 devido a elevada área da alumina ($155\text{ m}^2/\text{g}$), o que sugere que não houve obstrução dos poros da alumina durante a preparação dos materiais.

A morfologia do CaO e $\text{CaO}_{10}\text{Al}_2\text{O}_3$ foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados não mostraram diferenças morfológicas evidentes (Figura 3), ou seja, aparentemente, a adição de Al_2O_3 na estrutura de CaO puro não alterou a forma das partículas/grãos do material $\text{CaO}_{10}\text{Al}_2\text{O}_3$.

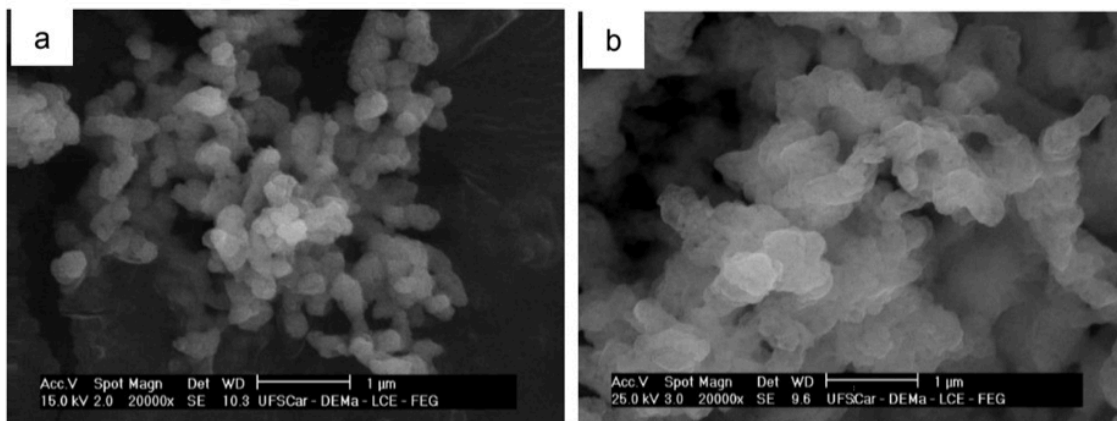


Figura 3. Micrografias de MEV das amostras calcinadas a 800 °C por 4 h: (a) CaO puro e (b) CaO10Al₂O₃

3.2 Processo Calcium-Looping

Os resultados da captura de CO₂ são apresentados na Figura 4. O CaO puro apresenta capacidade de captura de CO₂ de 0,73 g-CO₂/g-material no primeiro ciclo, que é muito próximo da capacidade de captura de CO₂ teórico (0,785 g-CO₂/g-material). Em seguida, ocorre a queda na capacidade de captura de CO₂ devido ao fechamento de poros e sinterização do CaO puro. A desativação do material também foi observada em outros trabalhos (SUN et al., 2016; WANG et al., 2014; WANG; BARRY; COSTA, 2010).

Pode-se observar na Figura 4 um comportamento semelhante entre o CaO puro e CaO-CaCO₃. Entretanto, a estabilidade e capacidade de captura inicial de CaO-CaCO₃ foi significativamente inferior ao CaO puro sintetizado, de apenas 0,52 g-CO₂/g-material no primeiro ciclo. Ambos materiais atingiram uma baixa capacidade de captura de CO₂ de aproximadamente 0,2 g-CO₂/g-material após 6 e 30 ciclos para CaO-CaCO₃ e CaO puro, respectivamente.

A Figura 4 mostra que os materiais modificados com Al₂O₃ apresentaram elevada capacidade de captura de CO₂ inicial de 0,73 e 0,38 g-CO₂/g-material para as amostras CaO10Al₂O₃ e CaO50Al₂O₃, respectivamente. Observa-se também elevada estabilidade para os materiais sintetizados com a adição de Al₂O₃ quando comparado ao CaO e CaO-CaCO₃, com capacidade de captura de 0,33 g-CO₂/g-material após 30 ciclos.

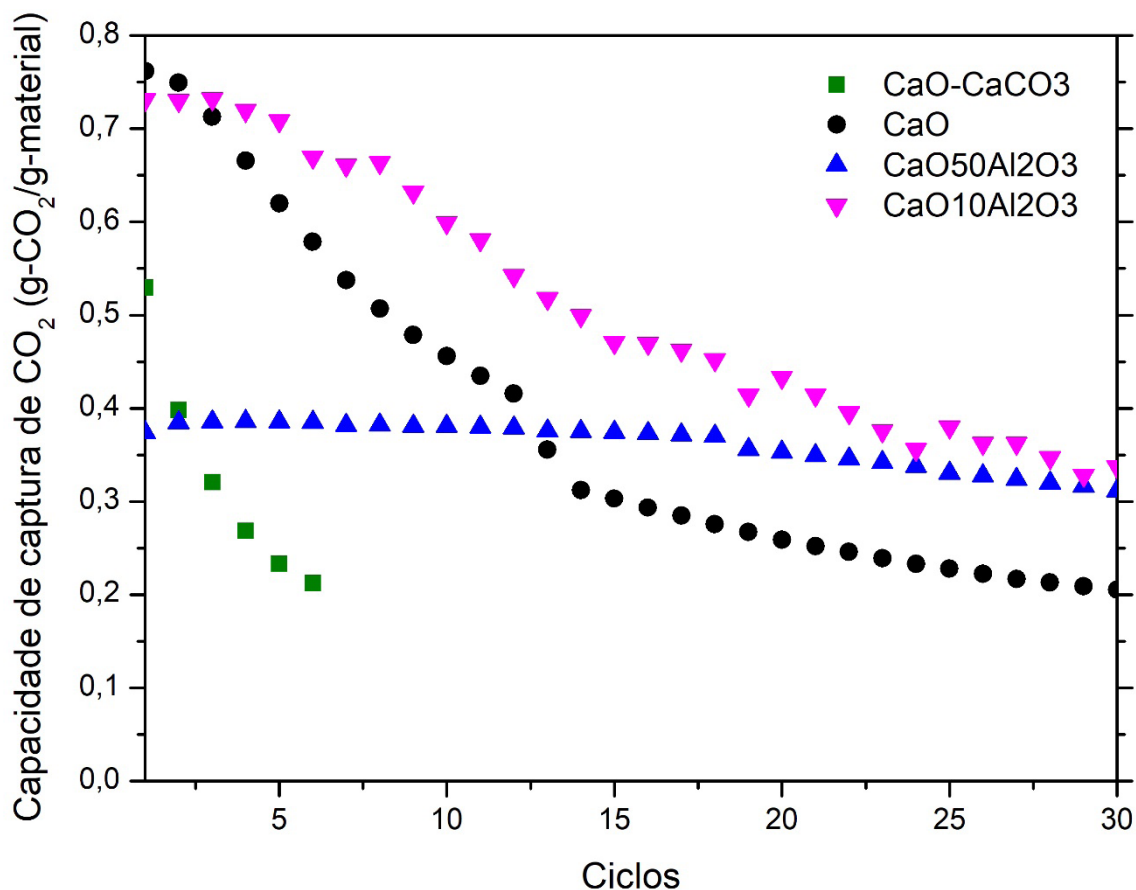


Figura 4. Capacidade de captura de CO₂ de materiais a base de CaO em função do número de ciclos reacionais.

A Figura 5 mostra os difratogramas de raios x das amostras CaO10Al₂O₃ e CaO50Al₂O₃ submetidas a trinta ciclos reacionais. Os resultados indicam apenas a presença das fases CaO, Ca(OH)₂ e Al₂O₃, sugerindo que não ocorreu modificações significativas na estrutura porosa dessas amostras (Figura 2). Além disso, não ocorreu a formação de aluminato de cálcio durante as trinta primeiras reações, o que pode explicar a alta estabilidade dos materiais CaO10Al₂O₃ e CaO50Al₂O₃, já que a fase ativa do CaO não foi transformada em fase inativa (aluminato de cálcio). Provavelmente, o uso do inerte minimizou ou impediu a aglomeração de partículas e/ou o crescimento de grãos do CaO/CaCO₃, conforme relatado em outros estudos (ANTZARA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015; HU et al., 2016; NAEEM et al., 2018).

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que a preparação do CaO pelo método sol-gel e a sua modificação com Al₂O₃ levam a materiais estáveis e com elevada capacidade de captura de CO₂. Entretanto, a quantidade de Al₂O₃ adicionado ao CaO ainda é elevada para ser utilizada em processos industriais. Portanto, novos materiais a base de CaO e modificados com inertes precisam ser preparados para serem empregados em processo Calcium-Looping.

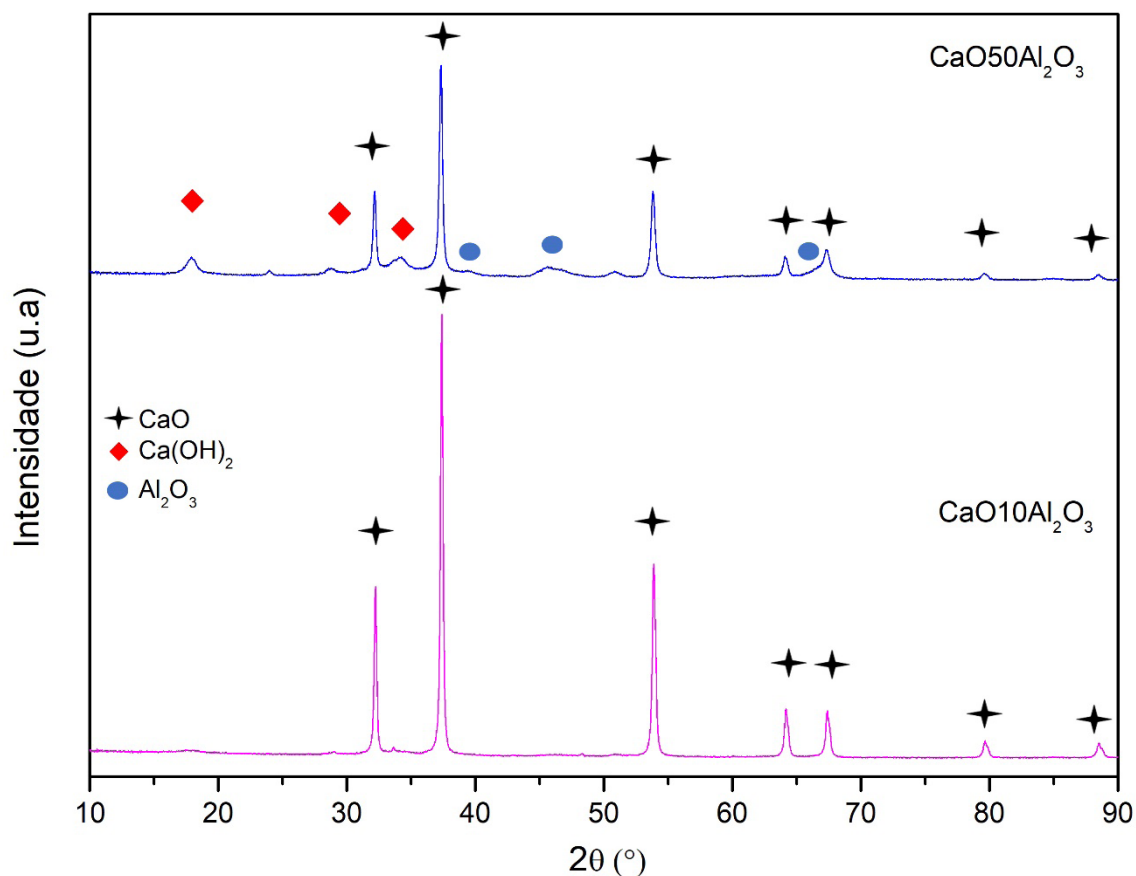


Figura 5. Difratograma de raios-x das amostras $\text{CaO}_{10}\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}_{50}\text{Al}_2\text{O}_3$ após o trigésimo ciclo reacional.

4 | CONCLUSÕES

Os materiais CaO puro e CaO-CaCO_3 (calcário) apresentaram baixa estabilidade devido a modificação na porosidade do material, causado pela sinterização. Enquanto que a adição de Al_2O_3 ao CaO puro, sintetizado pelo método de mistura úmida, produziu um material com alta estabilidade e elevada capacidade de captura de CO_2 . O material contendo 50% de Al_2O_3 apresentou alta estabilidade em todos os ciclos reacionais, indicando que esse material pode ser utilizado na captura de CO_2 .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro dado pela CNPq (Processo 141308/2018-4).

REFERÊNCIAS

ANTZARA, A.; HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A. A. **Improving the stability of synthetic CaO -based CO_2 sorbents by structural promoters**. *Applied Energy*, v. 156, p. 331–343, 2015.

BRODA, M.; KIERZKOWSKA, A. M.; MÜLLER, C. R. **Application of the sol-gel technique to develop synthetic calcium-based sorbents with excellent carbon dioxide capture**

characteristics. ChemSusChem, v. 5, n. 2, p. 411–418, 2012.

BUI, M. *et al.* **Carbon capture and storage (CCS): the way forward.** Energy & Environmental Science, v. 11, n. 5, p. 1062–1176, 2018.

CHEN, H. *et al.* **Reactivity enhancement of calcium based sorbents by doped with metal oxides through the sol-gel process.** Applied Energy, v. 162, p. 390–400, 2016.

COPPOLA, A.; SCALA, F.; SALATINO, P. **Characterization of calcium looping sorbents with a novel twin bed reactor.** Fuel Processing Technology, v. 172, p. 49–54, 2018.

DEAN, C. C. *et al.* **The calcium looping cycle for CO₂ capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production.** Chemical Engineering Research and Design, v. 9, n. May, p. 836–855, 2010.

FENG, B. *et al.* **Overcoming the problem of loss-in-capacity of calcium oxide in CO₂ capture.** Energy and Fuels, v. 20, n. 6, p. 2417–2420, 2006.

FENG, B.; AN, H.; TAN, E. **Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems.** Energy and Fuels, v. 21, n. 2, p. 426–434, 2007.

FENNEL, P.; ANTHONY, B. **Calcium and Chemical Looping Technology for Power Generation and Carbon Dioxide (CO₂) Capture.** Elsevier, p. 51–105, 2015.

GRUENE, P. *et al.* **Dispersed calcium oxide as a reversible and efficient CO₂ sorbent at intermediate temperatures.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 7, p. 4042–4049, 2011.

GUO, H. *et al.* **Incorporation of Zr into Calcium Oxide for CO₂ Capture by a Simple and Facile Sol-gel Method.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 55, p. 7873–7879, 2016.

HU, Y. *et al.* **Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO₂ capture.** Fuel, v. 181, p. 199–206, 2016.

IEA. **Energy and Climate Change.** World Energy Outlook Special Report, p. 1–200, 2015.

KOIRALA, R.; REDDY, G. K.; SMIRNIOTIS, P. G. **Single nozzle flame-made highly durable metal doped Ca-based sorbents for CO₂ capture at high temperature.** Energy and Fuels, v. 26, n. 5, p. 3103–3109, 2012.

LEE, Z. H. *et al.* **The role of nickel oxide additive in lowering the carbon dioxide sorption temperature of CaO.** Journal of Energy Chemistry, v. 24, n. 2, p. 225–231, 2015.

LEESON, D. *et al.* **A Techno-economic analysis and systematic review of carbon capture and storage (CCS) applied to the iron and steel, cement, oil refining and pulp and paper industries, as well as other high purity sources.** International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 61, p. 71–84, 2017.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. **An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies.** v. 39, p. 426–443, 2014.

LUIS, P.; VAN GERVEN, T.; VAN DER BRUGGEN, B. **Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 38, n. 3, p. 419–448, 2012.

LYSIKOV, A. I.; SALANOV, A. N.; OKUNEV, A. G. **Change of CO₂ carrying capacity of CaO in**

isothermal recarbonation-decomposition cycles. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 46, n. 13, p. 4633–4638, 2007.

Mauna Loa Observatory. **CO₂ Dairly.** Havaí. Disponível em: <https://www.co2.earth/daily-co2>. Acesso: 19 nov. de 2018

NAEEM, M. A. *et al.* **Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO₂ sorbents.** Nature Communications, v. 9, n. 1, p. 2408, 2018.

PEREJÓN, A. *et al.* **The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior.** Applied Energy, v. 162, p. 787–807, 2016.

RADFARNIA, H. R.; SAYARI, A. **A highly efficient CaO-based CO₂ sorbent prepared by a citrate-assisted sol-gel technique.** Chemical Engineering Journal, v. 262, p. 913–920, 2015.

STRÖHLE, J.; ORTH, M.; EPPLE, B. **Chemical looping combustion of hard coal in a 1MWth pilot plant using ilmenite as oxygen carrier.** Applied Energy, v. 157, p. 288–294, 2015.

SUN, Z. *et al.* **Improvements of CaO-based sorbents for cyclic CO₂ capture using a wet mixing process.** Chemical Engineering Journal, v. 286, p. 320–328, 2016.

VALVERDE, J. M.; SANCHEZ-JIMENEZ, P. E.; PEREZ-MAQUEDA, L. A. **Calcium-looping for post-combustion CO₂ capture. On the adverse effect of sorbent regeneration under CO₂.** Applied Energy, v. 126, p. 161–171, 2014.

WANG, C. *et al.* **Sintering of limestone in calcination/carbonation cycles.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 42, p. 16235–16244, 2014.

WANG, G.; BARRY, J.; COSTA, O. C. D. D. A. **Synthesis of Sintering-Resistant Sorbents for CO₂ Capture.** Environmental Science and Technology, v. 44, n. 8, p. 3093–3097, 2010.

WANG, S. *et al.* **Effect of cerium oxide doping on the performance of CaO-based sorbents during calcium looping cycles.** Environmental Science and Technology, v. 49, n. 8, p. 5021–5027, 2015.

XU, J.; LIN, W. **A CO₂ cryogenic capture system for flue gas of an LNG-fired power plant.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 29, p. 18674–18680, 2017.

XU, Y. *et al.* **Characteristics and performance of CaO-based high temperature CO₂ sorbents derived from a sol-gel process with different supports.** RSC Adv., v. 6, n. 83, p. 79285–79296, 2016.

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO QUÍMICO DE CAPTURA DE CO₂ UTILIZANDO A TECNOLOGIA HIGEE NA INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS PRODUTIVOS

Kaíque Souza Gonçalves Cordeiro Oliveira

Universidade Federal de São Carlos,
Departamento de Engenharia Química
São Carlos – São Paulo

José Renato Guimarães

Universidade Federal de São Carlos,
Departamento de Engenharia Química
São Carlos – São Paulo

Brenda Sedlmaier Costa Coelho

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Engenharia Química
Ouro Branco, Minas Gerais

Camila Ceravolo de Carvalho

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Engenharia Química
Ouro Branco, Minas Gerais

Francine Silveira Vieira

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Engenharia Química
Ouro Branco, Minas Gerais

Luiza Moreira Santos

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Engenharia Química
Ouro Branco, Minas Gerais

Jorge David Alguiar Bellido

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Engenharia Química
Ouro Branco, Minas Gerais

denominadas *Higee*, permitem o aumento da capacidade e eficiência de um processo, comparado a uma coluna convencional. Neste contexto, a principal proposta deste trabalho foi desenvolver uma coluna rotativa com leito estruturado para a absorção de gás carbônico por uma solução de NaOH 1 M, utilizando a tecnologia *Higee*. A avaliação do novo sistema desenvolvido foi realizada através da eficiência de captura de CO₂, da área interfacial efetiva (a_e) e do coeficiente volumétrico de transferência de massa em fase gasosa ($k_G A$). Também foram avaliados a influência dos parâmetros operacionais de velocidade de rotação e das vazões de gás e líquido no processo de absorção. A quantidade de CO₂ absorvido na solução de NaOH foi determinada a partir da titulação com HNO₃ 1 M. As variáveis investigadas foram a velocidade de rotação (300; 1050 e 1800 rpm), vazão de CO₂ (4; 6 e 8 L min⁻¹) e vazão de NaOH (0,5; 0,75 e 1,0 L min⁻¹). O aumento da velocidade de rotação levou a um aumento da eficiência, a_e , e $k_G A$, e, conseqüentemente, o contato entre as fases. Foi verificada a proporção direta entre a vazão de gás e os valores de a_e e $k_G A$. As maiores eficiências foram obtidas nas menores vazões de CO₂ e NaOH, 4 L min⁻¹ e 0,5 L min⁻¹ respectivamente, e na maior velocidade de rotação, 1800 rpm.

RESUMO: As colunas de recheio rotativo,

PALAVRA-CHAVE: *Higee*; área interfacial

efetiva; coeficiente volumétrico de transferência de massa em fase gasosa; velocidade de rotação.

ABSTRACT: Rotating Packed Bed, called Hige, allow the increase of the capacity and efficiency of a process, compared to a conventional column. In this context, the main proposal of this work was to develop a rotating column with structured bed for the absorption of carbon dioxide by 1 M NaOH solution, using *Hige* technology. The evaluation of the new system was performed through the CO₂ capture efficiency, the effective interfacial area (a_e) and the volumetric gas-phase mass transfer coefficient ($k_G A$). The influence of the operating parameters of rotational velocity and gas and liquid flow rates on the absorption process were also evaluated. The amount of CO₂ absorbed in the NaOH solution was determined from titration with 1 M HNO₃. The variables investigated were the rotational speed (300, 1050 and 1800 rpm), CO₂ flow rate (4, 6 and 8 L min⁻¹) and NaOH flow rate (0.5, 0.75 and 1.0 L min⁻¹). Increasing the speed of rotation led to an increase of the efficiency, a_e , and $k_G A$, and, consequently, the contact between the phases. The direct proportion between the gas flow rate and the a_e and $k_G A$ values was verified. The highest efficiencies were obtained at the lowest CO₂ and NaOH flow rates, 4 L min⁻¹ and 0.5 L min⁻¹ respectively, and at the highest rotation speed, 1800 rpm.

KEYWORDS: *Hige*; effective interfacial area; volumetric gas-phase mass transfer coefficient; rotation speed.

1 | INTRODUÇÃO

O conceito de Intensificação de Processos surgiu da possibilidade de reduzir os custos totais de operação em uma planta industrial por meio da redução de seu tamanho, com isso tem-se o aumento da produtividade e da qualidade dos produtos. Nesse contexto, associa-se a tecnologia *Hige*, oriunda do termo em inglês “*high g*”, que significa alta gravidade, desenvolvida por Ramshaw e Mallinson (1981). Ela utiliza a força centrífuga para intensificar a transferência de massa interfacial gás-líquido, reduzindo o volume do equipamento em até duas vezes em comparação com o modelo convencional (Joel *et al.*, 2014).

Durante as últimas três décadas, colunas de leito rotativa ou RPB (do inglês, *Rotating Packed Bed*) foram empregados para obter absorção (Zhang *et al.*, 2011), dessorção (Majeed *et al.*, 2007), destilação (Luo *et al.*, 2012), desvolatilização de polímeros (Chen *et al.*, 2010), precipitação reativa (Chen *et al.*, 2000), produção de nanopartículas (Sun *et al.*, 2011), entre outros.

A demanda de energia associada ao aumento do uso de combustíveis fósseis aumentou consideravelmente as concentrações de CO₂ na atmosfera. Muitos estudos avaliaram a viabilidade de captura de CO₂ utilizando o processo de absorção em colunas rotativas com soluções aquosas de MEA (Joel, 2014), etanolamina (Yeh e

Pennlie, 2001) ou NaOH (Liu, 2015), por exemplo.

De modo a trazer subsídios ao projeto de novas colunas de absorção ou de modificações de colunas já existentes, esse trabalho teve o objetivo de construir e analisar o desempenho da coluna de absorção com recheio estruturado e rotativo, atuando na mistura binária NaOH/CO₂. Para tanto, foram determinados o coeficiente de transferência de massa para a fase líquida, além da influência da velocidade de rotação, das vazões de gás e líquido na eficiência de remoção de CO₂.

2 | MATERIAIS E METODOLOGIA

2.1 Montagem e operação da coluna rotativa

A unidade *Higee* foi constituída por um rotor com recheio estruturado e estruturas auxiliares, como descrito na Figura 1. A solução de NaOH 1 M é alimentada através de um distribuidor pelo interior da coluna e flui radialmente para fora, como gotículas ou filetes através do recheio, por meio da força centrífuga. Enquanto isso, a mistura gasosa (ar e 10% de CO₂) entra no interior do rotor, pelo lado externo, e flui radialmente para dentro por um gradiente de pressão. A coleta do líquido é feita pela parte de baixo.

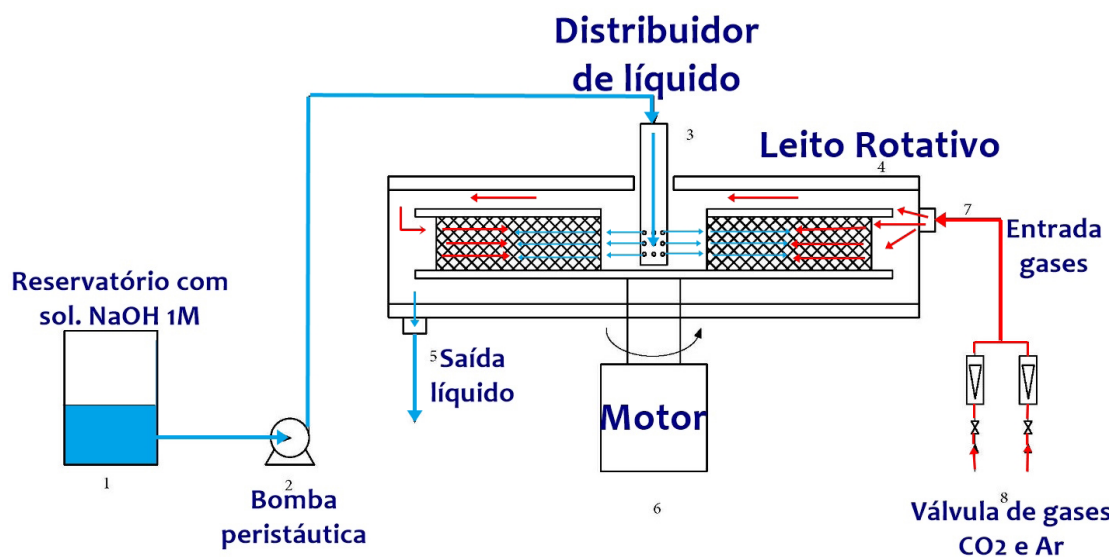


Figura 1. Representação esquemática do sistema experimental utilizando uma coluna de leito rotativo para a absorção de CO₂ com solução NaOH.

2.2 Planejamento Experimental

Utilizou-se o design de experimentos fracionado (Tabela 1) para avaliar a influência de três parâmetros no processo: vazão de solução de NaOH, rotação do motor e vazão da mistura gasosa, totalizando sete experimentos.

Níveis	Vazão de NaOH 1 M (L min ⁻¹)	Rotação do motor (rpm)	Vazão de CO ₂ (L min ⁻¹)
-1	0,50	300	4,0
0	0,75	1050	6,0
1	1,00	1800	8,0

Tabela 1. Variáveis e níveis de estudo.

2.3 Eficiência de captura de CO₂

A eficiência de captura do CO₂ foi calculada pela Equação 1. A concentração inicial de CO₂ (C_i) foi calculada por meio da vazão de mistura CO₂ e ar da alimentação. A concentração final (C_f) foi determinada indiretamente, por meio da titulação da solução de NaOH com HNO₃ 1 M, utilizando a fenolftaleína como indicador.

$$E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (1)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Principais efeitos das variáveis na eficiência

A Figura 2(a) apresenta o efeito da velocidade de rotação na eficiência de captura de CO₂, para cada vazão de CO₂ testada, na concentração de 10% v/v. Conforme esperado, o aumento da velocidade de rotação proporcionou um aumento na eficiência de captura de CO₂, pelo fato da aceleração centrífuga fornecer um filme estagnado de fina espessura junto à interface gás-líquido, conduzindo a uma maior transferência de massa, de acordo com a teoria da penetração, desenvolvida por Higbie (1935). Verificase também que na menor vazão de gás (4 L min⁻¹ de CO₂), obteve-se a maior eficiência na captura do CO₂. O aumento na vazão do gás resulta em um tempo menor de contato entre as fases gás-líquido, diminuindo assim a transferência de massa. Tendências semelhantes foram encontradas por Lin e Chen (2011) ao estudar a absorção de CO₂ pela solução de NaOH no RPB de fluxo cruzado com recheio estruturado.

Pela Figura 2(b), verificou-se que a melhor eficiência foi obtida trabalhando-se com a velocidade de rotação e vazão de NaOH inversamente proporcionais. É interessante prever, mesmo sem a realização dos testes, que é possível obter a mesma eficiência, para uma velocidade de rotação de aproximadamente 900 rpm, utilizando tanto a vazão 0,5 L min⁻¹ quanto de 1 L min⁻¹ de NaOH.

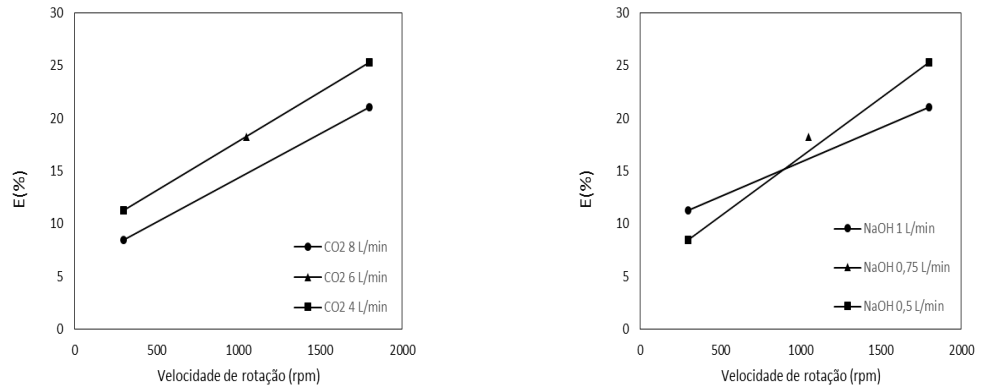


Figura 2. Efeito da velocidade de rotação na eficiência para cada vazão testada de: (a) CO₂ e (b) NaOH.

3.2 Efeito padronizado das variáveis na eficiência

A Figura 3 mostra o gráfico de Pareto para as variáveis de estudo. Através dos resultados, verifica-se que a rotação é a variável preditora mais significativa na eficiência da captura de CO₂ pela solução de NaOH 1 M, na coluna de leito rotativo.

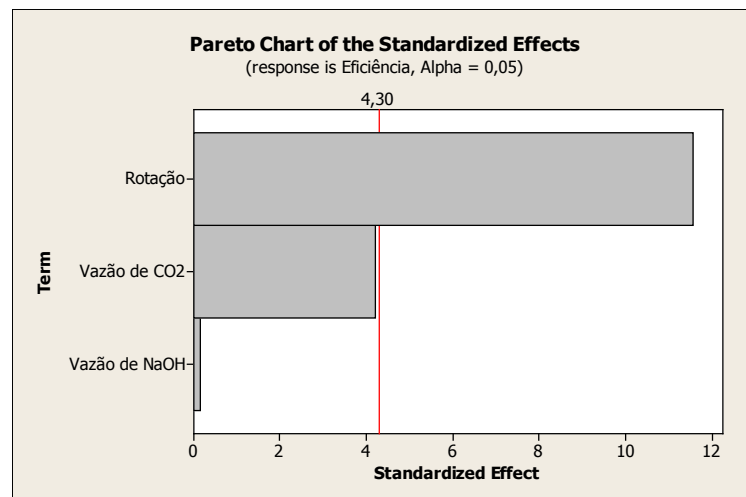


Figura 3. Efeito padronizado das variáveis na eficiência.

3.3 Efeito da velocidade de rotação e da vazão de CO₂ sobre o $k_G A$ e a_e

A Figura 4 mostra a relação entre a velocidade de rotação com a área interfacial efetiva (a_e) e o coeficiente volumétrico gasoso de transferência de massa ($k_G A$), variando-se a vazão de CO₂. Aumentando-se a velocidade de rotação, aumenta-se a força de cisalhamento do líquido pelo recheio, melhorando a dispersão do líquido e consequentemente aumentando a a_e e o $k_G A$. O aumento da vazão do CO₂ também provoca um aumento da a_e e do $k_G A$, devido ao aumento da velocidade radial do mesmo, conduzindo a uma maior perturbação das fases gás-líquido e com isso, uma melhor dispersão do líquido e um aumento da interface gás-líquido (Yang *et al.*, 2011).

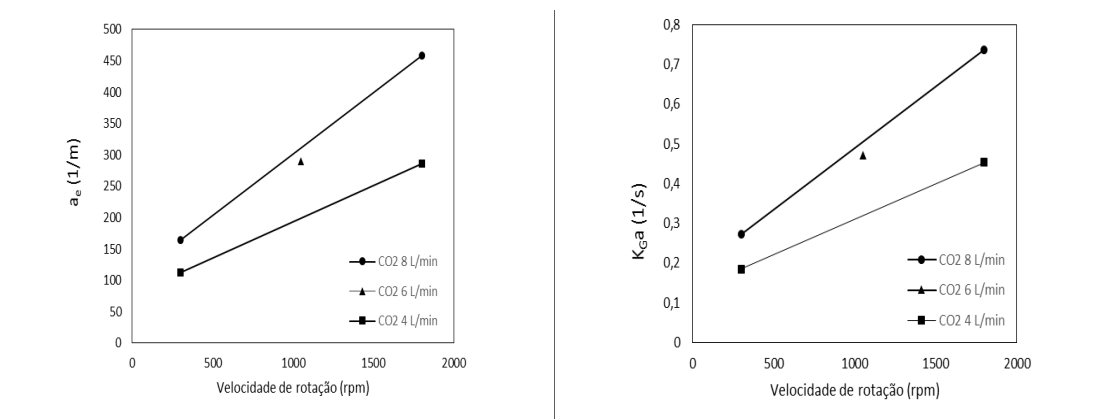


Figura 4. Efeito da velocidade de rotação (a) na a_e e (b) no k_{GA} , variando a vazão de CO₂.

A Figura 5 mostra a relação entre a velocidade de rotação com a a_e e o k_{GA} , variando-se a vazão de NaOH. Para a menor rotação são obtidos valores menores de a_e e k_{GA} , quando se utilizou a menor vazão de NaOH. Esse efeito pode ser explicado pela insuficiência da rotação em dispersar o líquido que entra no recheio, formando filmes líquidos mais espessos, dificultando a entrada do gás e diminuindo a interface gás-líquido. Já para a maior rotação, são obtidos valores maiores de a_e e k_{GA} , quando se tem a maior vazão de NaOH. Isso ocorre porque a velocidade de rotação consegue dispersar melhor o líquido e o aumento da velocidade do líquido promove a formação de filmes líquidos mais finos e a fração da embalagem molhada também aumenta (Rajan *et al.*, 2011).

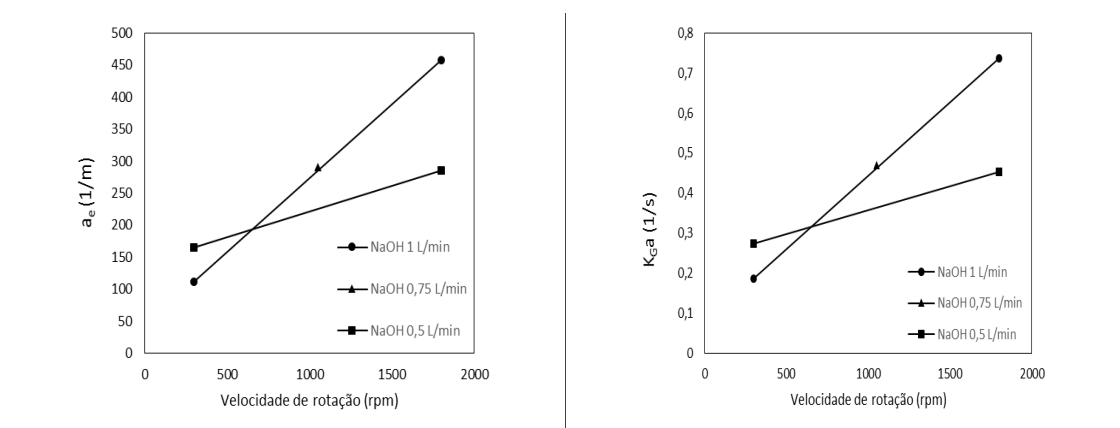


Figura 5. Efeito da velocidade de rotação (a) na a_e e (b) no k_{GA} , variando a vazão de CO₂, variando a vazão de NaOH.

4 | CONCLUSÃO

O uso da coluna rotativa com recheio estruturado mostra-se com uma importante aplicação industrial na redução do volume de equipamentos e a redução dos custos. Este trabalho propôs a construção e a avaliação de uma coluna de leito estruturado e rotativo para a absorção de gás carbônico por hidróxido de sódio. Os resultados foram avaliados em relação à eficiência de captura de CO₂, à área interfacial efetiva

(a_e), e ao coeficiente volumétrico gasoso de transferência de massa ($k_G A$), utilizando planejamento experimental. Os resultados indicaram que o aumento da velocidade de rotação acarretou no aumento da eficiência, da a_e e do $k_G A$. Além disso, houve uma proporcionalidade direta entre a vazão de gás e os valores de a_e e $k_G A$. As condições operacionais testadas que ofereceram a maior eficiência foram as menores vazões de CO_2 e NaOH , 4 L min^{-1} e $0,5 \text{ L min}^{-1}$, respectivamente, e a maior velocidade de rotação, 1800 rpm. Por isso, sugere-se modificações futuras no tipo de recheio visando aumentar a eficiência e possibilitando o uso de maiores vazões de CO_2 .

REFERÊNCIAS

CHEN, J. F.; GAO, H.; ZOU, H. K.; CHU, G. W.; ZHANG, L.; SHAO, L.; XIANG, Y.; WU, Y. X. **Cationic Polymerization in Rotating Packed Bed Reactor: Experimental and Modeling**. *AIChE Journal*. v. 56, p. 1053, 2010.

CHEN, J. F.; WANG, Y. H.; GUO, F.; WANG, X. M.; ZHENG, C. **Synthesis of Nanoparticles with Novel Technology: High-gravity Reactive Precipitation**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 948, 2000.

HIGBIE, R. **The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure**. *AIChE Journal*., v. 31, p. 365-390, 1935.

JOEL, A. S.; WANG, M.; RAMSHAW, C.; OKO, E. **Process analysis of intensified absorber for post-combustion CO_2 capture through modelling and simulation**. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 21, p. 91-100, 2014.

LIN, C. C.; CHEN, B. C. **Carbon dioxide absorption into NaOH solution in a cross-flow rotating packed bed**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 13, p. 1083–1090, 2011.

LIU, Y.; GU, D.; XU, C.; QI, G.; JIAO, W. **Mass transfer characteristics in a rotating packed bed with split packing**. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 23, p. 868–872, 2015.

LUO, Y.; CHU, G. W.; ZOU, H. K.; XIANG, Y.; SHAO, L.; CHEN, J. F. **Characteristics of a two-stage counter-current rotating packed bed for continuous distillation**. *Journal of Chemical and Process Engineering*, v. 52, p. 55, 2012.

MAJEED, S. J.; ROCHELLE, G.; EIMER, D.; RAMSHAW, C. **Carbon Dioxide Absorption and Desorption in Aqueous Mono Ethanol Amine Solutions in a Rotating Packed Bed**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 2823, 2007.

RAJAN S.; KUMAR M.; ANSARI M. J.; RAO D. P.; KAISTHA N. **Limiting gas–liquid flows and mass transfer in a novel rotating packed bed (HiGee)**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 986–997, 2011.

RAMSHAW, C.; MALIINSON, R. H. **Mass transfer process**. U.S. Patent 4.283.255, 1981.

SUN, B. C.; WANG, X. M.; CHEN, J. M.; CHU, G. W.; CHEN, J. F.; SHAO, L. **Synthesis of Nano- CaCO_3 by Simultaneous Absorption of CO_2 and NH_3 into CaCl_2 Solution in a Rotating Packed Bed**. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 731, 2011.

YANG, K.; CHU, G. W.; ZOU, H. K.; SUN, B. C.; SHAO, L.; CHEN, J. F. **Determination of the effective interfacial area in rotating packed bed**. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 1377–1382, 2011.

YEH, J. T., PENNLIN, H. W. **Study of CO₂ Absorption and Desorption in a Packed Column**. U.S. DOE/ NETL, Kevin P. Resnik, Parsons Infrastructure and Technology Group, Inc., USA, 2001.

ZHANG, L. L.; WANG, J. X.; XIANG, Y.; ZENG, X. F.; CHEN, J. F. **Absorption of Carbon Dioxide with Ionic Liquid in a Rotating Packed Bed Contactor: Mass Transfer Study**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, p. 6957, 2011.

ZN-ZIF EM TECIDO APLICADO NO PROCESSO DE CAPTURA DE CH₄

Guilherme Andreoli Gil

Engenharia Química, Universidade Tecnológica
Federal do Paraná
Apucarana – PR

Guilherme Otávio Lima

Engenharia Química, Universidade Tecnológica
Federal do Paraná
Apucarana – PR

Lucas Mendes Pedro

Engenharia Química, Universidade Tecnológica
Federal do Paraná
Apucarana – PR

Bianca Bastos Caruzi

Engenharia Têxtil, Universidade Tecnológica
Federal do Paraná
Apucarana – PR

Fabrcio Maestá Bezerra

Engenharia Têxtil, Universidade Tecnológica
Federal do Paraná
Apucarana – PR

Murilo Pereira Moisés

Licenciatura em Química, Universidade
Tecnológica Federal do Paraná
Apucarana – PR

RESUMO: O composto metalorgânico Zn-ZIF-8 foi sintetizado e impregnado em tecido de algodão para aplicação no processo de captura de metano (CH₄) devido sua capacidade de adsorção e armazenamento de gases. Como

o CH₄ aparece como um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa, reduzir sua emissão é de fundamental importância no controle dos problemas ambientais. A área específica da Zn-ZIF-8 impregnada no tecido foi de 574,3 m²g⁻¹ (BET) e área de microporos (t-Plot) de 553,9 m²g⁻¹. A fixação do material no tecido foi confirmada por DRX do tecido, da MOF e da MOF impregnada no tecido. Portanto neste trabalho foi avaliado a eficiência da Zn-ZIF em tecido, a 25 °C e 1 bar, no processo de captura de metano sendo adsorvido 680 cm³ do gás por área (m²) do tecido.

PALAVRAS-CHAVE: Composto metalorgânico; Zn-ZIF-8; Captura de metano.

ABSTRACT: The Zn-ZIF-8 metal-organic framework compound was synthesized and impregnated into cotton fabric for application in the process of methane (CH₄) capture due to its ability of adsorption and storage of gases. Since CH₄ appears as one of the main greenhouse gases, reducing its emission is fundamentally important in the control of environmental problems. The specific area of Zn-ZIF-8 impregnated in the fabric was of 574,3 m²g⁻¹ (BET) and the area of the micropores (Plot) was 553,9 m²g⁻¹. The fixation of the material in the fabric was confirmed by XRD of the fabric, MOF and MOF impregnated fabric. Therefore in this work the efficiency of the Zn-ZIF in fabric, at 25

°C and 1 bar, was evaluated in the process of capture of methane being adsorbed 680 cm³ of gas per area (m²) of the fabric.

KEYWORDS: Metal-organic framework; Zn-ZIF-8; Methane capture.

1 | INTRODUÇÃO

Os processos de acabamentos têxteis consistem em uma série de operações aplicadas em tecidos a fim de melhorar suas propriedades. Esta etapa pode ocorrer por três modos: físicos, químicos e biológicos. As técnicas utilizadas para os acabamentos vão depender basicamente da estrutura e do tipo de fibra (natural ou química) que será utilizada (Schindler E Hauser, 2004).

Os autores ainda afirmam que acabamentos químicos podem ser definidos como a utilização de produtos a fim de alcançar uma determinada propriedade, podendo alterar a composição química do têxtil a ser tratado. Este tipo de aplicação depende da interação entre os produtos e o substrato utilizado. Quando há uma maior afinidade entre os produtos e o artigo têxtil, o processo de acabamento pode ser aplicado por meio de processos de foulardagem. No entanto, quando há uma afinidade baixa, os processos de acabamentos podem ser realizados por imersão do têxtil em uma solução química ou por meios mecânicos.

Algumas das propriedades desejadas são adquiridas com acabamentos funcionais, como: propriedades bactericidas (Abbasi, Akhbari E Morsali, 2011), liberação de fármacos (Tavra *Et Al.*, 2016) e adsorção de gases (Ethiraj *et al.*, 2015). Segundo Machado (2008), os processos mais utilizados na área têxtil são: incorporação de aditivos funcionais na massa polimérica, na hora da extrusão, a fim de garantir a funcionalidade permanente, integração de aditivos funcionais na superfície têxtil por meio de métodos químicos ou físicos e revestimento funcional.

Conforme Paul (2015), a nanotecnologia é uma das áreas a serem exploradas para garantir a funcionalização de têxteis, tanto para aperfeiçoar métodos já existentes como para criar novas técnicas. A aplicação de acabamentos com base em nanopartículas tem como objetivo produzir artigos com desempenho aprimorado (Gowri *et al.*, 2010). Os autores Ventura, Carneiro e Souto (2011), também afirmam que os nanomateriais aplicados em têxteis são uma opção inovadora que permitem a produção de materiais multifuncionais. Dentro dos acabamentos químicos, as estruturas metal-orgânicas são nanopartículas que podem ser aplicadas em têxteis a fim de modificar superficialmente o material, promovendo um acabamento com capacidade de adsorção de gases (Rodenas *et al.*, 2015).

Ao longo das décadas, muitos sólidos que continham íons metálicos ligados por outros compostos moleculares receberam diversas nomenclaturas: estruturas metal-orgânicas, polímeros de coordenação e materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Para um sólido ser definido como estruturas metal-orgânicas, *metal-organic framework* (MOF), ele deve apresentar particularidades inerentes que este termo implica: ligações

fortes que promovem rigidez e unidades ligantes que podem ser modificadas por sínteses orgânicas (Rowse e Yaghi, 2014).

As MOFs são sólidos cristalinos compostos de ligantes orgânicos e aglomerados inorgânicos, como sais metálicos, que formam uma rede tridimensional altamente porosa. Segundo Rowsell e Yaghi (2014), essas MOFs ainda, por serem parte orgânica e parte inorgânica, apresentam uma alta adsorção proveniente de materiais porosos orgânicos, e estruturas altamente ordenadas, como os materiais porosos inorgânicos.

Os autores Centrone *et al.* (2010), afirmam que a área específica, estabilidade química e poros de tamanhos adaptáveis são características que fazem das MOFs materiais com promissoras aplicações em diversas áreas, como: armazenamento de hidrogênio, separação de gases, catálise e em artigos biomédicos. Abdelhameed *et al.* (2016) ainda complementam que essas características tornam as MOFs mais eficientes quando comparados com materiais compostos de carbono ativado ou sílica mesoporosa. De acordo com Rosseinsky (2003), as características estruturais desse material garantem potencial capacidade de adsorver e armazenar gases como, por exemplo, o CH₄.

Segundo Baldé *et al.* (2016), o potencial de poluição do metano (CH₄) faz desse gás um dos principais responsáveis pelo efeito estufa. Com isso pesquisadores de diferentes áreas buscam alternativas que visam diminuir a emissão desse gás e consequentemente os impactos ambientais gerados por ele. Os autores Anbia, Hoseini e Sheykhi (2012) apresentam as estruturas metalorgânicas como importante alternativa de controle ambiental devido sua excelente capacidade no processo de adsorção de metano, dentre os quais pode-se destacar a *zeolitic imidazolate frameworks* (ZIFs), que é um subgrupo das MOFs, que devido sua elevada estabilidade química e térmica é preferencialmente aplicada na captura de gases (Yin *et al.*, 2015).

De acordo com Wang *et al.* (2016), Zn-ZIF são ZIFs que possuem como centro metálico o metal zinco conectado a ligantes orgânicos imidazólicos, e apresentam um microcristal com tamanho médio de 172 nm, volume do microporo de 0,4 cm³g⁻¹ e área específica de 1200 cm²g⁻¹. Os autores Li *et al.* (2016) ainda afirmam que esta estrutura possui geometria dodecaédrica.

Portanto neste trabalho a Zn-ZIF-8 foi sintetizada utilizando nitrato de zinco e 2-metilimidazol com o objetivo de utilizá-la, quando fixada em tecido de algodão, no processo de captura de CH₄ a 25 °C, afim de observar sua alta eficiência na adsorção desse gás.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese do material Zn-ZIF@tecido

Para a síntese da estrutura metalorgânica Zn-ZIF-8 foi adicionado 2-metilimidazol em uma solução aquosa de nitrato de zinco. O material foi lavado com água e seco em

estufa por 6 horas a 80 °C. Após, foi preparado uma suspensão do material em água (0,5 g/10 mL) e esta suspensão foi adicionada ao tecido de 100% algodão (2 cm²). Por último o tecido com o material já em sua superfície foi seco em estufa com ventilação de ar a 60 °C.

2.2 Caracterização do material Zn-ZIF@tecido

A estrutura metalorgânica Zn-ZIF, o tecido de algodão e o material Zn-ZIF@tecido foram caracterizados por difração de raios X (Shimadzu 6000) e fisissorção de N₂ a 77 K (Micromeritics ASAP 2020C). O potencial de adsorção de metano foi avaliado usando 0,5 m² de tecido no intervalo de pressão entre 0,01 e 1 bar.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi feita a caracterização das propriedades texturais da Zn-ZIF-8, assim como sua área específica total e de seus microporos, por meio da fisissorção de N₂ (a), o DRX do tecido, da MOF e do tecido de algodão já com a MOF impregnada em sua superfície (b), a isoterma de adsorção/dessorção de CH₄ no tecido impregnado com MOF a 30 °C (c) e adsorção de CH₄ utilizando o tecido com MOF afim de determinar o volume de gás adsorvido por metro quadrado de tecido, conforme mostra a Figura 1.

Na Figura 1(a) é apresentada a isoterma de fisissorção de N₂ a 77 K para a Zn-ZIF-8. Esta isoterma é classificada segundo a IUPAC como do tipo I, característica de sólidos microporosos. A área específica calculada pelo método BET foi de 574,31 m²g⁻¹ e área de microporos (t-Plot) de 553,8936 m²g⁻¹. Estas propriedades texturais estão de acordo com os resultados reportados na literatura, como exemplo, Barbosa *et al.* (2015), que encontrou área de 843 m²g⁻¹ para a Zn-ZIF-8 sintetizada com razão molar Zn:IM 1:4. Vale a pena destacar que a área específica apresentada pelo material ZIF@tecido é extremamente relevante e inovadora, visto que esta medida é representada pela relação área/massa do material e no material ZIF@tecido a massa é maior do que nos materiais Zn-ZIF-8 reportados na literatura, pois considera-se a massa do tecido, subestimando a área da Zn-ZIF-8. A formação da estrutura cristalina Zn-ZIF e sua fixação no tecido pode ser confirmada na Figura 1(b) por comparação entre os difratogramas de raios X da amostra da MOF sintetizada com o do tecido com MOF impregnada, onde os sinais de difração se sobrepõem, indicando que há Zn-ZIF no tecido. Os planos cristalinos característicos da estrutura ZIF encontrados estão de acordo com o padrão reportado na literatura (Yo *et al.*, 2015). Na Figura 2(c), são mostrados os resultados de adsorção de CH₄, obtendo o volume adsorvido deste gás por massa do material Zn-ZIF, chegando a um valor de 3,4 cm³g⁻¹, quando a pressão é de 1,0 bar. Enquanto que na Figura 1(d) relaciona o volume adsorvido de CH₄ com a área (m²) de tecido, obtendo o valor de 680 cm³m⁻², também a 1,0 bar.

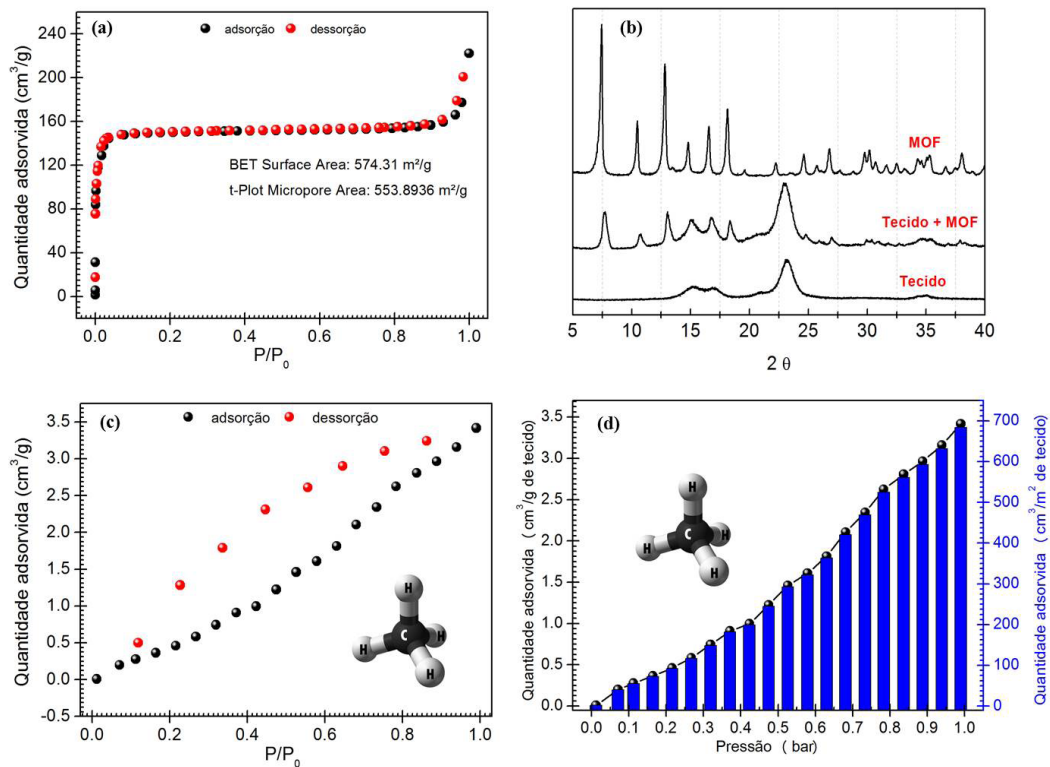


Figura 1 - Representação das propriedades texturais (a). DRX do tecido, da MOF e do tecido impregnado com MOF (b). Isotherma de adsorção/dessorção de CH_4 (c). Adsorção de CH_4 usando o tecido impregnado com MOF, destacando o volume de metano adsorvido por m^2 de tecido (d).

Portanto, o material desenvolvido neste trabalho pode ser aplicado ao processo de captura de CH_4 da atmosfera quando impregnado em um tecido. Este fato é comprovado observando a quantidade adsorvida do gás analisado em pressões relativas entre 0 (vácuo) e 1,0 bar.

4 | CONCLUSÃO

Com o avanço nas diferentes áreas da ciência e com o surgimento de materiais como as MOFs, criam-se novas maneiras de solucionar os problemas ambientais que tanto afetam o planeta Terra, como por exemplo a emissão de gás metano. Pelos resultados apresentados no presente trabalho, observou-se que a Zn-ZIF-8 em tecido de algodão apresenta potencial capacidade de aplicação no processo de adsorção de CH_4 fazendo desse material uma excelente alternativa no controle ambiental.

REFERÊNCIAS

ABBASI, A. R.; AKHBARI, K.; MORSALI, A., **Dense coating of surface mounted CuBTC Metal-Organic Framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity.** *Ultrasonics Sonochemistry*, p. 846-852, 2011

ABDELHAMEED, R. M.; GAWAD, H. A.; ELSHAHAT, M.; EMAM, H. E., **Cu-BTC@cotton composite: design and removal of ethion insecticide from water.** *RSC Advances*, 2016

- ANBIA, M.; HOSEINI, V.; SHEYKHI, S. **Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, p. 1149-1152, 2012.
- BALDÉ, H.; VANDERZAAG, A. C.; BURTT, S. D.; RIDDLE, C. W.; CROLLA, A.; DESJARDINS, R. L.; MACDONALD, D. J. **Methane emissions from digestate at an agricultural biogas plant.** *Bioresource Technology*, p. 914-922, 2016.
- BARBOSA, P.; ROSETO-NAVARRO, N. C.; SHI, F.; FIGUEIREDO, F. M. L. **Protonic Conductivity of Nanocrystalline Zeolitic Imidazolate Framework 8.** *Eletochimica Acta*, 2015, 19-27.
- CENTRONE, A.; YANG, Y.; SPEAKMAN, S.; BROMBERG, L.; RUTLEDGE, G. C.; HATTON, T. A., **Growth of Metal-Organic Frameworks on Polymer Surfaces.** *Journal of the American Chemical Society*, 2010
- ETHIRAJ, J.; BONINO, F.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S., **H₂S interaction with HKUST-1 and ZIF-8 MOFs: A multitechnique study.** *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015
- CLIFFE, M. J.; WAN, W.; ZOU, X.; CHATER, P. A.; KLEPPE, A. K.; TUCKER, M. G.; WILHELM, H.; FUNNELL, N. P.; COUDERT, F. X.; GOODWIN, A. L. *Nature Communications*, 2014, 5 (4176), 1-9.
- GOWRI, V. S.; ALMEIDA, L.; AMORIM, M. T. P.; PACHECO, N. C.; SOUTO, A. P.; ESTEVES, M. F.; SANGHI, S. K., **Functional finishing of polyamide fabrics using ZnO-PMMA nanocomposites.** Springer Science, 2010
- LI, Y.; ZHOU, K.; HE, M.; YAO, J. **Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption.** *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 287-292, 2016.
- MACHADO, M. J. S., **Ativação e Funcionalização de Superfícies Têxteis através de Descargas Plasmáticas.** *Dissertação de mestrado.* Universidade do Porto, 2008.
- PAUL, R., **Functional Finishes for Textiles: Improving Comfort, Performance and Protection.** Woodhead Publishing, 2015
- RODENAS, T.; LUZ, I.; PRIESTO, G.; SEOANE B.; MIRO, H.; CORMA, A.; KAPTEJIN, F.; XAMENA, F. X. L. X.; GASCON, J., **Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation.** Europe PMC Funders Group, 2015
- ROSSEINSKY, M. J. **Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility.** *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 15-30, 2003
- ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M., **Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials.** *Coordination Chemistry Reviews*, 2014
- SCHINDLER, W. D.; HAUSER, P. J., **Chemical finishing of textiles.** Cambridge, 2004
- TAVRA, C. O.; MARSHALL, R. J.; BAXTER, E. F.; LÁZARO, I. A.; TAO, A.; CHEETHAM, A. K.; FORGAN, R. S.; JIMENEZ, D.F., **Drug delivery controlled release from biocompatible metal-organic frameworks using amorphization.** *Journal of Materials Chemistry B*, 2016
- VENTURA, S.; CARNEIRO, N.; SOUTO, A. P., **Acabamento de têxteis multifuncionais com nanocompósitos poliméricos.** *Nova Têxtil*, 2011

YIN, H.; LEE, T.; CHOI, J.; YIP, A. C. K. **On the zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membrane for hydrogen separation from simulated biomass-derived syngas.** *Microporous and mesoporous materials*.

WANG, C.; YANG, F.; SHENG, L.; YU, J.; YAO, K.; ZHANG, L.; PAN, Y. **Zinc-substituted ZIF-67 nanocrystals and polycrystalline membranes for propylene/propane separation.** *Chem. Communications*, p. 12578-12581, 2016

INIBIDOR DE CORROSÃO OBTIDO POR LIXIVIAÇÃO DE CIGARRO APÓS SEU CONSUMO

Lauren Marcilene Maciel Machado

Universidade Federal de Santa Maria,
Departamento em Engenharia Química
Santa Maria - RS

Luciana Rodrigues Machado

Universidade Federal do Pampa
Bagé - RS

RESUMO: O cigarro apresenta diferentes componentes químicos em sua composição. Após seu consumo, gera um resíduo sólido que sem o correto descarte, torna-se um poluente ao meio ambiente. A corrosão é um processo espontâneo de degradação de materiais, geralmente metálicos, ocasionando riscos de rupturas de estruturas, explosões ou contaminações. Como alternativa viável para o combate à corrosão surgem os inibidores naturais. O objetivo deste trabalho foi buscar um destino adequado aos resíduos de cigarros, após seu consumo, como inibidores de corrosão em aço carbono e Fe. A metodologia compreendeu a lixiviação aquo-solúvel dos filtros, medidas de pH das lixívia, exposição direta dos metais aos extratos, análise morfológica por microscopia óptica e experimentos eletroquímicos por potenciometria. Os resultados obtidos apresentaram o caráter inibidor dos extratos obtidos sobre o aço. Os componentes extraídos a partir da lixiviação de filtros amarelo, os quais

ocorrem em cigarros com maiores teores de nicotina, representaram maior nível de proteção contra a corrosão, comparando-se com a lixívia de filtros branco. Isto evidencia a relevância deste estudo, tanto na questão ambiental, quanto na proteção de metais.

PALAVRAS-CHAVES: Cigarro. Inibidor natural. Corrosão.

ABSTRAT: The cigarette has different chemical components in its composition. After its consumption, it generates a solid residue that without the correct discard, it becomes a pollutant to the environment. Corrosion is a spontaneous process of degradation of materials, usually metallic, causing risks of rupture of structures, explosions or contaminations. As a viable alternative to the fight against corrosion arise the natural inhibitors. The objective of this work was to find a suitable destination for cigarette waste, after its consumption, as corrosion inhibitors in carbon steel and Fe. The methodology included the leach-soluble leaching of the filters, pH measurements of bleach, direct exposure of the metals to the extracts, morphological analysis by optical microscopy and electrochemical experiments by potentiometry. The results showed the inhibitory character of the extracts obtained on the steel. The components extracted from yellow filter leaching, which occur in cigarettes with higher nicotine contents,

represented a higher level of protection against corrosion, compared to white filter liquor. This highlights the relevance of this study, both in the environmental issue and in the protection of metals.

KEYWORDS: Cigarette. Natural Inhibitor. Corrosion.

1 | INTRODUÇÃO

O tabaco é originário das Américas, sendo conhecido há cerca de oito mil anos por praticamente todas as culturas que habitavam o continente antes dos grandes descobrimentos luso-espanhóis. Cerca de 12,3 bilhões de pontas de cigarros, geradas após o seu consumo, chamadas de “bitucas”, são descartadas diariamente, sendo o seu tempo de decomposição de até cinco anos (PENNA, 2012). O descarte inadequado de resíduos de cigarros compõe uma série de problemas ambientais. Trilhões de cigarros são produzidos a cada ano em todo o mundo, resultando em milhões de toneladas de resíduos tóxicos sendo despejados no ambiente, sem o correto tratamento (MOHAJERANI et al., 2016). A preocupação com o meio ambiente tem contribuído para o desenvolvimento de estratégias para o reaproveitamento de resíduos. Algumas formas de reciclagem do resíduo sólido gerado pelo consumo do cigarro são adotadas em países desenvolvidos. Não existe no Brasil legislação específica para gerenciamento de “bitucas” de cigarro. No entanto, empresas e instituições vem tomando iniciativa no sentido de monitoramento desse resíduo a partir da coleta seletiva. A existência de coletores seletivos para “bitucas”, com posterior processamento e aproveitamento do resíduo de cigarro é uma alternativa viável de gerenciamento (RIOS e OLIVEIRA, 2018).

Pesquisas desenvolvidas para o reaproveitamento de resíduo sólido gerado pelo consumo de cigarro utilizam-no em processos de hidrossemeadura (TONON et al., 2012). Chen et al. (2014) reportam que o carvão extraído dos resíduos de cigarros, resultado da combustão incompleta do tabaco, foi combinado à alumina para a preparação do compósito Al_2O_3/CSC (*cigarette carbon soot*), capaz de remover, via adsorção, sais de arsênio oriundos de águas contaminadas. Resíduos de cigarros foram submetidos ao processo de síntese de *hidrochars* para aplicação em processo de adsorção do corante azul de metileno de corpos hídricos (LIMA et al., 2018). Joly e Coulis (2018) frente aos elevados níveis de descartes de resíduos de cigarros gerados avaliaram a rapidez com que os filtros de celulose se decompõem em comparação aos seus equivalentes plásticos, para o conhecimento sobre o seu tempo de degradação no meio ambiente. Em outro estudo, as substâncias extraídas dos filtros de resíduos de cigarros foram utilizadas como inibidores de corrosão sobre o aço J55, em meio ácido, a 105°C e 30°C, com eficiências de 61 e 99%, respectivamente (VAHIDHABANU et al., 2014).

A corrosão é um processo resultante da ação química ou eletroquímica do meio sobre um material, podendo ainda estar aliada ou não a esforços mecânicos. O

efeito da corrosão influencia a durabilidade e o desempenho dos materiais, podendo ocasionar graves acidentes e gastos diretos ou indiretos (GENTIL, 2011). Os inibidores de corrosão podem ser substâncias puras (inorgânicas ou orgânicas) ou misturas. Tais substâncias promovem uma acentuada diminuição nos processos corrosivos (BRETT e BRETT, 1996). Os inibidores naturais de corrosão são obtidos a partir de extratos de plantas, de material biodegradável, de resíduos industriais ou domésticos, e acarretam a redução da intensidade de dissolução dos metais, diminuindo a sua taxa de corrosão (ROCHA e GOMES, 2017).

O presente trabalho tem por objetivo investigar as substâncias aquo-solúveis presentes nos filtros branco e amarelo de cigarros, após seu consumo, como inibidor de corrosão do aço API 5L Grau B e Ferro Armco (comercialmente puro).

2 | MATERIAS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As amostras metálicas utilizadas foram aço API 5L Grau B e Fe comercial puro (Fe Armco). Os resíduos sólidos de cigarros após o consumo, filtros brancos e amarelos, são apresentados na Figura 1.



Figura 1. Resíduos de cigarros, (a) filtros brancos e (b) filtros amarelos

Os equipamentos utilizados foram medidor digital de pH, microscópio estereoscópico, multímetro, balança analítica, potenciostato *Autolab*. Nos testes eletroquímicos empregou-se célula eletroquímica a três eletrodos, com eletrodo de referência saturado de calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), como contra eletrodo um fio de platina, e aço ou Fe como eletrodos de trabalho.

2.2 Procedimento experimental

A metodologia desenvolvida associa a coleta e preparo dos resíduos de cigarros, sendo manualmente removido o papel de rolamento dos filtros. As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os procedimentos de lixiviação dos compostos aquo-solúveis, preparo das amostras metálicas e exposição das amostras nas soluções, respectivamente.

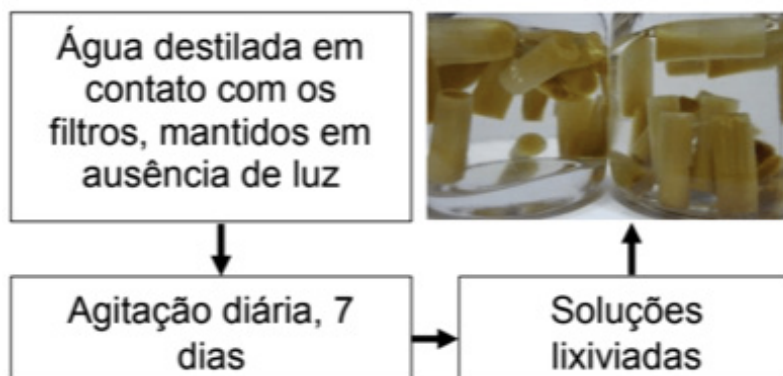


Figura 2. Processo de lixiviação dos compostos aquo-solúveis dos filtros de cigarros

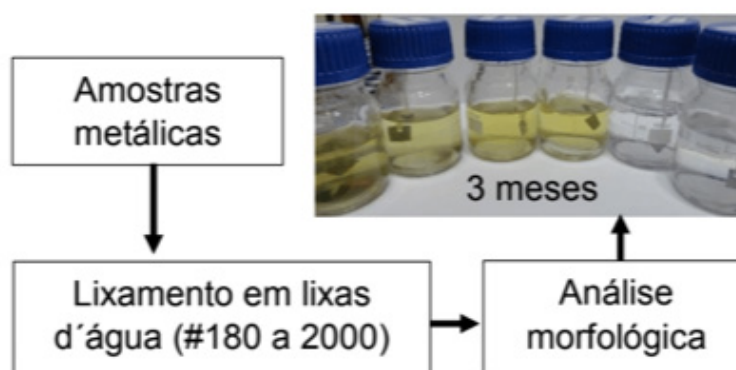
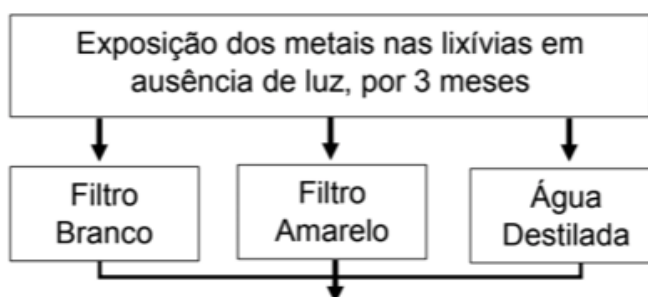


Figura 3. Preparo das amostras metálicas



Monitoramento dos parâmetros:

- pH das soluções;
- Peso das amostras metálicas;
- Morfologia da superfície dos metais.

Figura 4: Exposição das amostras

Foram realizados testes eletroquímicos para determinação de potencial e taxa de corrosão, e para o conhecimento do comportamento dos metais nas respectivas lixívia, por potenciometria. O método de voltametria cíclica foi aplicado a uma velocidade de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, no intervalo de potenciais +172 a +342 mV. Os resultados foram expressos em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH) e obtidos na presença de oxigênio.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia das amostras metálicas foi observada por microscopia antes e após sua exposição nas lixívia. Na Figura 5 são apresentadas as amostras de aço e Fe preparadas por lixamento, antes da exposição às lixívia. Observam-se apenas as marcas relativas ao lixamento das amostras, com a ausência de defeitos ou ataques prévios aos metais.

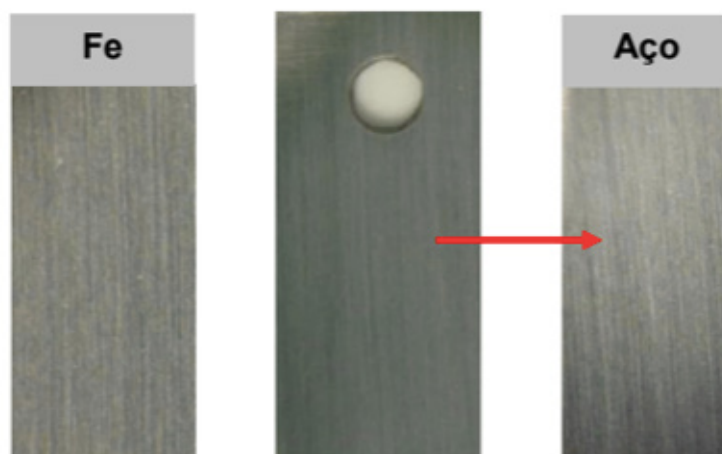


Figura 5. Morfologia das amostras metálicas anterior à exposição

A morfologia dos resíduos sólidos dos filtros de cigarro após o seu consumo pode ser visualizada na Figura 6.

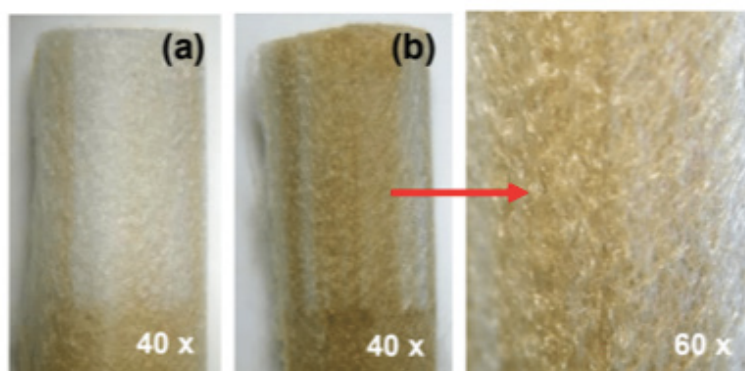


Figura 6. Morfologia dos filtros de cigarros, (a) filtro branco e (b) filtro amarelo

A caracterização dos extratos obtidos foi dada pelos valores de pH, apresentados na Tabela 1, bem como, os valores para a água destilada, para comparação.

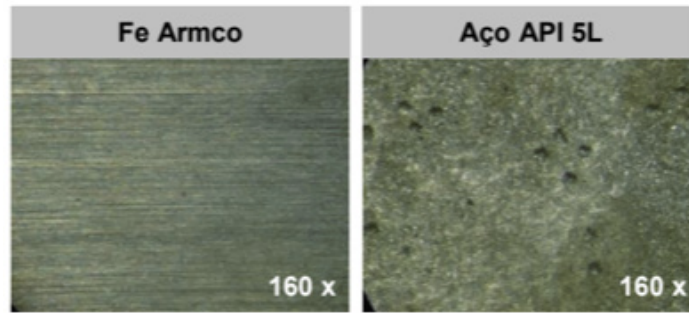
Solução	pH inicial	pH 3 meses Fe	pH 3 meses Aço
Lixívia do filtro branco	5,0	7,2	8,8
Lixívia do filtro amarelo	5,2	4,0	4,8
Água destilada	7,2	6,8	4,0

Tabela 1. Características do pH inicial e final dos extratos.

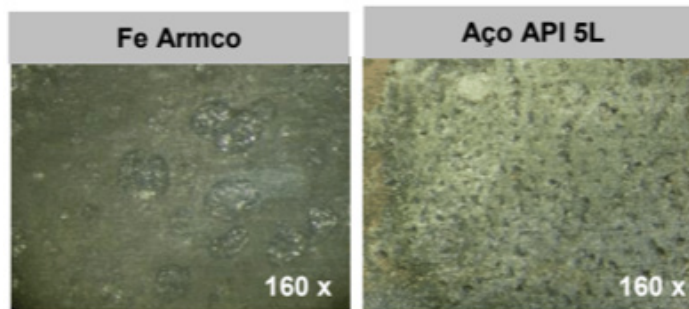
Observou-se que em presença do Fe os valores de pH alteraram-se menos em comparação aos extratos contendo o aço. Em geral ocorreu uma acidificação do valor de pH da água destilada, praticamente a manutenção dos valores de pH na lixívia do filtro amarelo e o aumento de pH na solução extraída do filtro branco. A diminuição do valor de pH provavelmente tenha ocorrido pela grande quantidade de produtos de corrosão liberados na amostra de água, possivelmente óxidos de ferro, provenientes do ataque, no caso do aço. Os valores de pH quase inalterados, nos extratos do filtro amarelo, talvez sejam um indicativo do seu caráter inibidor da corrosão metálica. E a alcalinidade dos extratos de filtros brancos provavelmente ocorreu devido à natureza dos compostos formados na superfície do metal.

A Figura 7 apresenta a morfologia dos metais, observada por microscopia, após os 3 meses de exposição, e isentas dos produtos de corrosão acumulados: Em água, o Fe não sofreu ataque corrosivo, mas o aço apresentou ataque localizado, sob a forma de pites, na sua superfície. Destaca-se que os ataques localizados são a forma mais severa de corrosão metálica, podendo ocasionar a perfuração do material em pouco tempo (GENTIL, 2011). Em extrato do filtro branco de cigarro, o Fe apresentou um leve ataque superficial, com a forma alveolar, enquanto o aço foi atacado de maneira uniforme na sua superfície. Em extrato do filtro amarelo de cigarro, observou-se um ataque superficial no Fe, com a forma transgranular, ao passo que o aço apresentou a sua forma de ataque mais superficial e leve, dentre as observadas para todos os meios de exposição.

- Água destilada



- Extrato (Filtro branco)



- Extrato (Filtro amarelo)

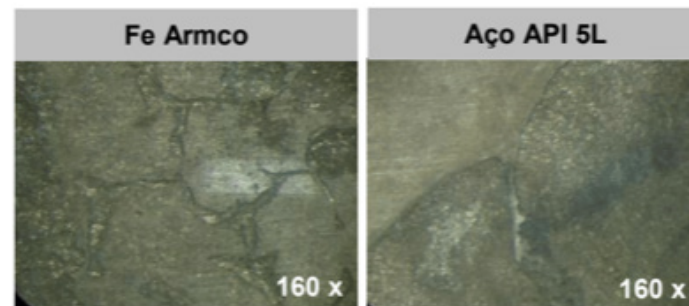


Figura 7. Morfologia do ataque ao metal após remoção dos produtos de corrosão

Os valores de taxa de corrosão em (mm/ano) são apresentados na Tabela 2. Os resultados apontaram que para o Fe os extratos não inibiram o processo corrosivo, tendo sido verificada a menor taxa de corrosão em água. No entanto, para o aço, o extrato de filtro amarelo foi o meio com maior caráter inibidor da corrosão, comparativamente.

Solução	Fe	Aço
Lixívia do filtro branco	$9,55 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-4}$
Lixívia do filtro amarelo	$3,48 \times 10^{-4}$	$2,16 \times 10^{-5}$
Água destilada	$3,68 \times 10^{-6}$	$1,42 \times 10^{-3}$

Tabela 2. Taxas de corrosão.

Os resultados obtidos nos testes eletroquímicos indicam o potencial de corrosão medido na interface metal-meio, para cada uma das amostras metálicas nos respectivos meios expostos, apresentados na Tabela 3. Comprovando o maior caráter inibidor para a lixívia do filtro amarelo sobre o aço, comparativamente à lixívia de filtro branco e água destilada. Para o Fe, ambas as lixívias, não representaram a inibição do ataque corrosivo.

Solução	Ec Fe	Ec Aço
Lixívia do filtro branco	110	200
Lixívia do filtro amarelo	142	155
Água destilada	70	220

Tabela 3. Potenciais de corrosão (mV) em relação ao ENH.

Na Figura 8 apresentam-se as voltametrias cíclicas medidas, onde é possível observar que para o Aço a água destilada foi o meio mais agressivo. Quando comparado com os extratos dos filtros, sendo o filtro amarelo o que representou o maior caráter inibidor, com as menores densidades de correntes medidas em um mesmo intervalo de varredura de potencial. Para o Fe observaram-se as menores densidades de correntes para a varredura de potencial realizada, devido a possuir maior resistência a corrosão. Neste caso, foi verificado um comportamento contrário ao aço, ou seja, a água pura foi o meio menos corrosivo dentre os analisados, e os extratos não apresentaram caráter inibidor da corrosão.

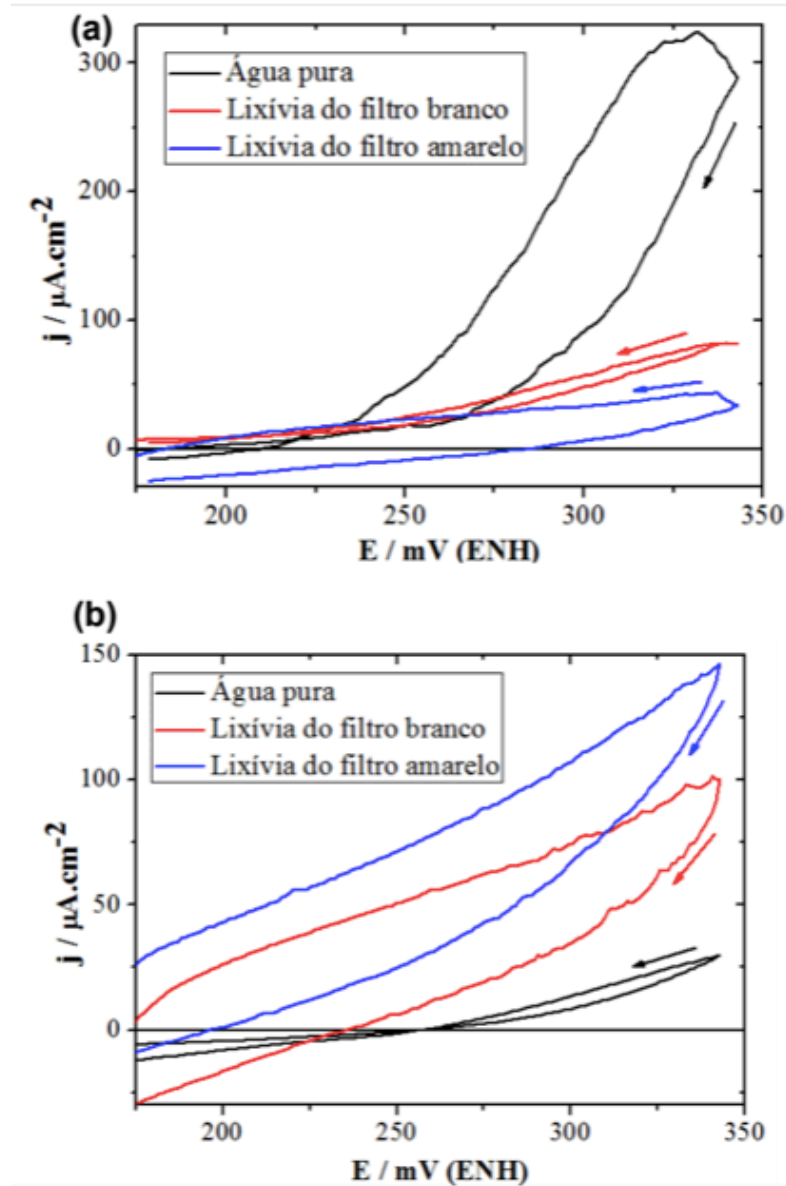


Figura 8. Voltametrias (a) aço e (b) Fe

4 | CONCLUSÃO

Constatou-se a capacidade de inibição da corrosão dos extratos aquo-solúveis, apresentando diferente comportamento frente ao tipo de metal analisado. Na exposição do aço os extratos foram inibidores da corrosão, em relação à água pura. E para o Fe, os extratos promoveram a corrosão, comparando à exposição em água pura, mesmo que o ataque tenha sido considerado leve e superficial. O extrato de filtro amarelo apresentou o maior nível de proteção ao aço, comparando-se com o extrato de filtro branco, o que provavelmente está relacionado aos seus maiores teores de substâncias químicas presentes, conforme o fabricante. Este caráter inibidor da corrosão foi confirmado pelos valores de taxa de corrosão, potencial e densidade de corrente observados nos testes eletroquímicos para o aço. Este trabalho comprova a relevância deste estudo, tanto na questão da preservação ambiental, quanto na proteção de materiais, tendo-se alcançado a inibição do ataque corrosivo ao aço,

empregando-se um resíduo comum na sociedade.

REFERÊNCIAS

- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., **Eletroquímica: Princípios, métodos e aplicações**. Coimbra, Portugal: *Oxford University Press*, 1996.
- CHEN, H.; LI, J.; WU, X.; WANG, X. **Synthesis of alumina-modified cigarette soot carbon as an adsorbent for efficient arsenate removal**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, n.41, p.1605-16060, set. 2014.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- JOLY, F. X.; COILUS, M. **Comparison of cellulose vs. plastic cigarette filter decomposition under distinct disposal environments**. *Waste Management*, v. 72, p. 349-353, feb. 2018.
- LIMA, H. H.C.; Maniezzo, R. S.; Kupfer, V. L.; Guilherme, M. R.; Moises, M. P.; Arroyo, P. A.; Rinaldi, W. R. **Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 7054-7061, dec. 2018.
- MOHAJERANI, A.; KADIR, A. A.; LAROBINA, L. **A practical proposal for solving the world's cigarette butt problem: Recycling in fired clay bricks**. *Waste Management*, v. 52, p. 228-244, jun. 2016.
- PENNA, C. **Bituca de cigarro: uma grande vilã ambiental**, 2012.
- RIOS, D. A. M.; OLIVEIRA, F. D. S. **Resíduo de Cigarro: Uma Proposta de Manejo Ambiental**. In: 1º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade. Gramado-RS. p.1-5. 2018
- ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P. **Inibidores de corrosão naturais - Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais**. *Matéria (Rio J.) [online]* v. 22, p.1517-7076, 2017.
- TONON, F. A. L.; VALENTE, J. G. P.; CAROLO, L. C.; BERALDO, P. N. **A utilização de bitucas de cigarro reciclados em projetos de hidrossemeadura**. *Revista Ciências do Ambiente (online)*, UNICAMP, 2012.
- VAHIDHABANUL, S.; RAMESHBALU, B.; BADU, P. S.; RAHMAN, H. A., **Study of cigarette butts extract as corrosiveinhibitiing agent in J55 steel material**. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, v.3, n.1, p. 444-452, jan. 2014.

ENRIQUECIMENTO DE BACTÉRIAS REDUTORAS DE SULFATO AUTÓCTONES E SUA ADESÃO EM ESPUMA DE POLIURETANO EM REATOR ANAERÓBIO NO TRATAMENTO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA

Alessandra Giordani

Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental
São Paulo – São Paulo

Renata Piacentini Rodriguez

Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciência e Tecnologia
Poços de Caldas – Minas Gerais

Leonardo Henrique Soares Damasceno

Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciência e Tecnologia
Poços de Caldas – Minas Gerais

Gunther Brucha

Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciência e Tecnologia
Poços de Caldas – Minas Gerais

RESUMO: Neste trabalho objetivou-se avaliar o processo de enriquecimento de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) autóctones provenientes de sedimento da cava da mina da Indústria Nucleares Brasileira (INB) e a processo de imobilização destes microorganismos em espuma de poliuretano para aplicação no tratamento de drenagem ácida de mina (DAM). Para isto, enriqueceu-se as BRS em meio Postgate C e reatores tipo batelada. Constatado o crescimento destes microorganismos, foi realizado ensaio de adesão desta biomassa autóctone em espuma de poliuretano, utilizando

reatores diferenciais. Como resultados, obteve-se uma eficiência de remoção de sulfato de 34% e uma taxa de adesão de 60 mg SVT/g espuma de poliuretano, em 14 dias de ensaio, demonstrando o potencial deste grupo de BRS autóctones para aplicação no tratamento de DAM.

PALAVRAS-CHAVE: Drenagem Ácida de Mina, Bactéria Redutora de Sulfato, autóctone, espuma de poliuretano.

1 | INTRODUÇÃO

A Drenagem Ácida de Minas (DAM) pode ser formada através da interação do ar e da água com minerais sulfetados, como por exemplo a pirita (FeS_2). Estas águas residuárias caracterizam-se por apresentar baixo pH, altas de concentrações de sulfato e metais e, outros compostos tóxicos (Luptakova e Kusnierova, 2005). Uma possibilidade para o tratamento da DAM é a utilização de bactérias redutoras de sulfato (BRS), que por via biológica promovem a biorremediação desta água ácida através da remoção de sulfato, metais e elevação do pH.

De maneira geral, prefere-se o uso de microorganismos autóctones para o processo de biorremediação devido a questões de segurança ambiental e adaptação destes microorganismos ao meio (Azubuike et al.

2016). Apesar da sobrevivência de BRS em condições de pH extremo, como DAM, ter sido relatada, é difícil o crescimento de BRS neste ambiente (Singh et al. 2011). Portanto, a utilização de meios seletivos para o cultivo e crescimento de BRS torna-se imprescindível para o estabelecimento de uma população sulfetogênica autóctone que seja capaz de tratar a DAM em condições ácidas. Neste contexto, utilizou-se o meio Postgate C (Postgate, 1979), já empregado em diversos trabalhos para o enriquecimento de BRS e tratamento de águas residuárias contendo sulfato (Luptakova e Kusnierova, 2005, Singh et al. 2011). Entretanto, pouco se sabe sobre o processo de adesão destas biomassas autóctones em espuma de poliuretano para aplicação em reatores anaeróbios para tratamento da DAM.

A imobilização de células é empregada em reatores anaeróbios com o intuito de elevar a concentração de biomassa e o tempo de retenção celular. Entretanto, a escolha do material suporte é um fator determinante para a seleção da comunidade microbiana do reator (Rodriguez e Zaiat, 2011). Diante disto, a utilização de espuma de poliuretano como material suporte possibilita condições ambientais adequadas para o crescimento e a adesão da biomassa, como já relatado por Ribeiro et al. (2005). Além disso, Silva et al. (2006) relatou que a espuma de poliuretano é um material suporte adequado quando o objetivo do tratamento é a redução de sulfato, promovendo uma melhor imobilização de BRS quando comparada a outros meios de adesão, como a cerâmica de alumina.

Portanto, este trabalho objetivou estudar o processo de enriquecimento de BRS autóctones proveniente de sedimento de mina ácida e o processo de imobilização destes microorganismos em espuma de poliuretano para aplicação como biomassa de reatores anaeróbios de leito fixo, com o intuito de tratamento da DAM.

2 | METODOLOGIA

2.1 Enriquecimento de BRS autóctone

Os ensaios realizados para ativação e enriquecimento das BRS foram realizados sob assepsia e fluxo constante de nitrogênio (100%). Foi utilizado como meio de cultura Postgate C (Postgate, 1979). O inóculo utilizado consistiu de 45 ± 4 mg de sólidos voláteis totais (SVT) de cultura autóctone, proveniente de sedimento da cava da mina da INB (Caldas/MG, Brasil), previamente enriquecida para favorecer o crescimento das BRS (biomassa AUT). A biomassa AUT foi adicionada em reator batelada anaeróbio de 1000 mL contendo 500 mL de meio Postgate C (Reator AUT). O sistema foi incubado a 30°C e mantido sob agitação constante de 100 rpm durante 47 dias consecutivos. O reator foi monitorado por meio da determinação de sulfeto, sulfato, Demanda Química de Oxigênio (DQO), medição do pH e Sólidos Voláteis Totais (SVT) de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

2.2 Teste de adesão da biomassa AUT

Um estudo do processo de adesão da biomassa AUT em espuma de poliuretano foi realizado usando quatro reatores diferenciais com 5 cm de largura, 2,6 cm de diâmetro e capacidade de 27 mL. Em cada reator foi adicionado 0,40 g de partículas cúbicas de espuma de poliuretano como material suporte. Os reatores diferenciais foram operados a 30°C com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 24 horas e vazão de 0,37 cm³/min. Um volume de 500mL da biomassa AUT foi recirculada no sistema durante 28 dias, e a cada 7 dias um reator diferencial foi separado do sistema para que fosse realizada análise de SVT de acordo com APHA, 2005.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Enriquecimento de BRS autóctone

O Reator AUT apresentou remoção de sulfato de 34%, consumo de DQO de 14% e uma produção de sulfeto 364 mg/L. O desempenho do reator durante o experimento pode ser observado na Tabela 1. Singh et al. (2011) encontrou valores de remoção de sulfato e consumo de DQO inferior ao observado neste experimento ao utilizar também meio de cultura Postgate C e reatores tipo batelada, obtendo um pH final de 8,13, remoção de sulfato de 20,5% e consumo de DQO de 12%.

Parâmetros	pH Inicial	pH Final	Consumo de DQO (%)	Remoção de Sulfato (%)	Produção de Sulfeto (mg/L)	SVT (mg/L)
Reator AUT	7,12±0.10	7,98±0.10	14±3	34±9	364±17	1688±35

Tabela 1 – Parâmetros obtidos por meio de análises físico-químicas durante o experimento.

Pode-se constatar a existência de dois estágios de crescimento da biomassa AUT: um período de adaptação ao meio de cultura (fase lag) com duração de 11 dias e, um estágio de crescimento exponencial (Figura 1). Vainshtein et al. (2003) também observou a presença de dois estágios de crescimento e redução de sulfato para consórcio bacteriano enriquecido contendo BRS. A presença de uma fase lag em amostras de biomassa autóctone também foi constatada por Martins et al. (2009), durante o estudo de BRS para o tratamento de DAM.

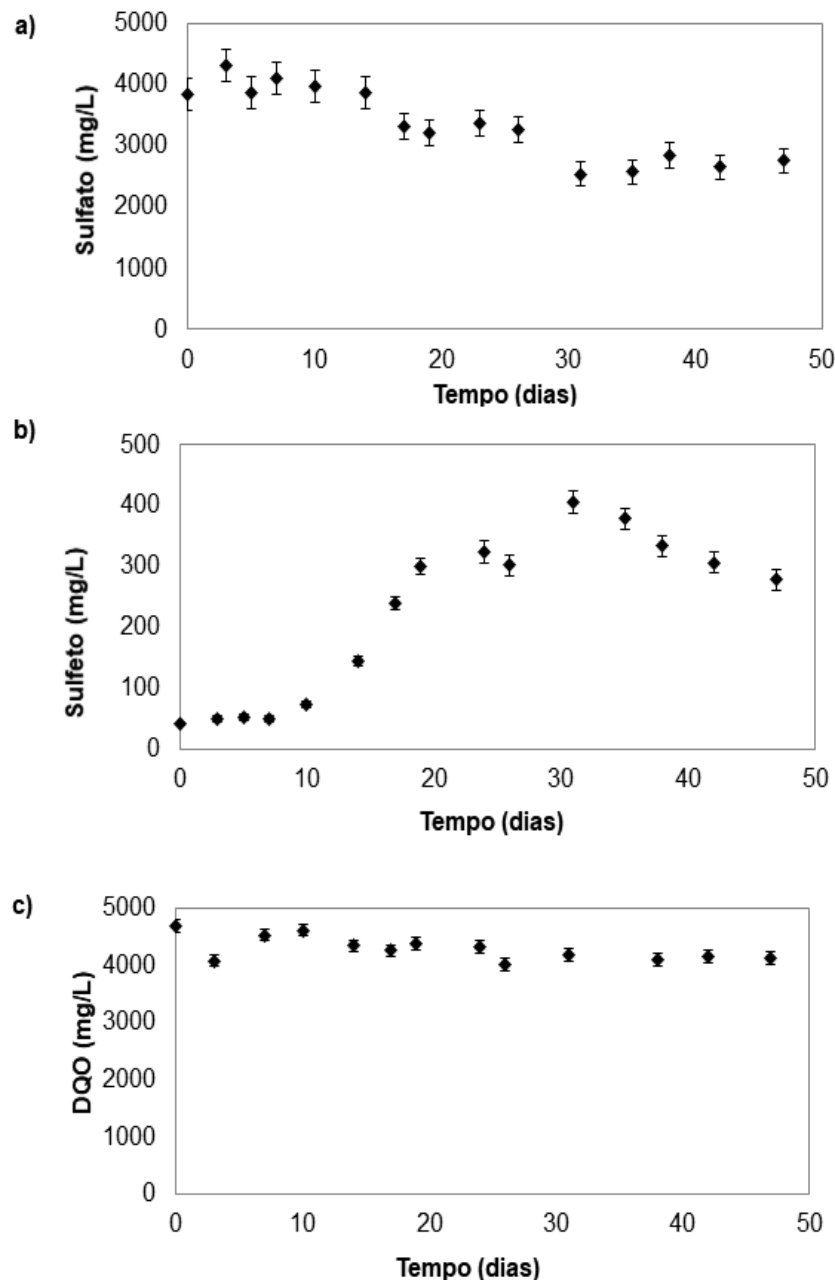


Figura 1 - Desempenho do reator AUT durante o experimento: (a) Remoção de Sulfato, (b) Produção de Sulfeto, (c) Consumo de DQO.

3.2 Avaliação da adesão da biomassa em espuma de poliuretano

A máxima adesão da biomassa AUT no material suporte foi de 60,5 mg SVT/g espuma, após 14 dias de experimento, como demonstrado na Figura 2, que resume os resultados de adesão da cultura AUT em espuma de poliuretano. Após este período, observa-se a estabilização da imobilização. Um taxa de adesão similar foi encontrada por Rodriguez e Zaiat (2011) durante ensaio com reatores diferenciais utilizando amostras de sedimento de mina de urânio da INB (Caldas/MG, Brasil), relatando uma máxima concentração de SVT usando ácido láctico como doador de elétrons de 100 mg SVT/ g espuma após 7 dias de experimento.

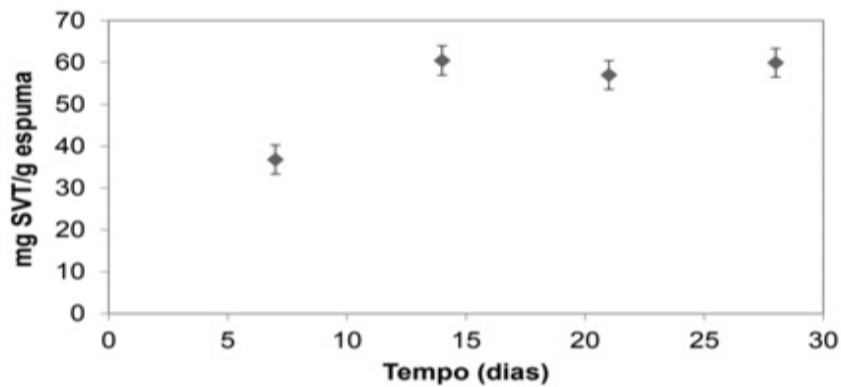


Figura 2 - Teste de adesão da biomassa AUT em espuma de poliuretano em Sólidos Voláteis Totais (mg) por massa de material suporte (g).

4 | CONCLUSÃO

Foi possível obter o enriquecimento de BRS através do meio de cultura Postgate C, bem como constatar a capacidade de adesão da biomassa autóctone à espuma de poliuretano, demonstrando o potencial desse grupo autóctone para aplicação no tratamento de DAM e a viabilidade da utilização desta como inóculo de reatores que utilizam biomassa aderida.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas (FAPEMIG), processo TEC - APQ-02894-14.

REFERÊNCIAS

- AZUBUIKE, C. C.; CHIKERE, C. B.; OKPOKWASILI, G.C. **Bioremediation techniques—classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects.** *World J Microbiol Biotechnol*: v.32, p.180, 2016.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** Washington: American Public Health Association, 2005.
- LUPTAKOVA, A.; KUSNIEROVA, M. **Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB.** *Hydrometall*: v.77, p.97–102, 2005.
- MARTINS, M.; FALEIRO, M. L.; BARROS, J.R.; VERÍSSIMO, A. R.; BARREIROS, M. A.; COSTA, M. C. **Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination.** *J Hazard Mater*: v.166, p.706–713, 2009.
- POSTGATE, J.R. **The sulphate reducing bacteria.** Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
- RODRIGUEZ, R. P.; ZAIAT, M. **Influence of carbon source and inoculum type on anaerobic biomass adhesion on polyurethane foam in reactors fed with acid mine drainage.** *Bioresour Technology*: v.102, p.5060–5065, 2011.

SINGH, R.; KUMAR, A.; KIRROLIA, A.; KUMAR, R.; YADAV, N.; BISHNOI, N. R.; LOHCHAB, R. K. **Removal of sulphate, Chemical oxygen demand and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study.** *Bioresour Technol.* v.102, p.677–682, 2011.

VAINSHTEIN, M.; KUSCHK, P.; MATTUSCH, J.; VATSOURINA, A.; WIESSNER, A.; **Model experiments on the microbial removal of chromium from contaminated groundwater.** *Water Res:* v.37, p.1401–1405, 2003.

BIODEGRADAÇÃO DO SURFACTANTE LINEAR ALQUILBENZENO SULFONATO DE SÓDIO EM DOIS DETERGENTES LÍQUIDOS COMERCIAIS UTILIZANDO FUNGO FILAMENTOSO *PENICILLIUM CRUSTOSUM*

Sulamita Aparecida Ambrosia dos santos

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Química, Biotecnologia e
Engenharia de Bioprocessos.
Ouro Branco-MG.

Luiza Maria Amaral Frossard de Paula

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Química, Biotecnologia e
Engenharia de Bioprocessos.
Ouro Branco-MG.

Mayara Costa Franco

Universidade Federal de São João del-Rei,
Programa de Pós-graduação em Tecnologias para
o Desenvolvimento Sustentável.
Ouro Branco-MG.

Karen Sartori Jeunon Gontijo

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Química, Biotecnologia e
Engenharia de Bioprocessos.
Ouro Branco-MG.

Ana Maria de Oliveira

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Química, Biotecnologia e
Engenharia de Bioprocessos.
Ouro Branco-MG.

Enio Nazaré de Oliveira Junior

Universidade Federal de São João del-Rei,
Departamento de Química, Biotecnologia e
Engenharia de Bioprocessos.
Ouro Branco-MG.

RESUMO: Os detergentes são compostos que reduzem a tensão superficial de outras substâncias, sendo assim considerados tensoativos, por sua formulação conter o surfactante alquilbenzeno linear sulfonado (LAS). Este surfactante é indispensável na formulação de detergentes comerciais, que não são completamente biodegradáveis, podendo ser tóxicos para o ambiente aquático. O objetivo desse trabalho foi analisar a eficiência do fungo filamentoso *Penicillium crustosum* na biodegradação do LAS em dois detergentes líquidos comerciais. Para isso, foi realizado um planejamento estatístico DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional) 2^2 com 4 pontos axiais e triplicata no ponto central com duas variáveis independentes (concentrações de sulfato de amônio e LAS) e a variável resposta analisada foi remoção de detergente (%). Os fungos foram inoculados em meios de cultivo líquidos em frascos cônicos de 125 mL e incubados em shaker a 25°C e 180 rpm durante cinco dias. A determinação de surfactante foi realizada por meio do método de azul de metileno (MBAS). As remoções de surfactantes nos meios contendo o detergente A variaram de 67 a 96% e nos meios contendo o detergente B variaram de 76 a 100%. Tais resultados mostram que o fungo *Penicillium crustosum*, foi muito eficiente na biodegradação de LAS, podendo ser uma alternativa interessante para futuras

aplicações em tratamentos de águas residuárias contendo LAS em suas composições.

PALAVRAS-CHAVE: Biodegradação, Detergente, Fungo Filamentoso.

ABSTRACT: Detergents are compounds that reduce the surface tension of other substances, being thus considered tensoactives, by its formulation containing the sulfonated linear alkylbenzene surfactant (LAS). This surfactant is indispensable in the formulation of commercial detergents, which are not completely biodegradable and may be toxic to the aquatic environment. The objective of this work was to analyze the efficiency of the filamentous fungus *Penicillium crustosum* in the biodegradation of LAS in two commercial liquid detergents. For this, a DCCR (Compound Central Rotational Compound Design) 2^2 plot with 4 axial points and triplicate at the central point was performed with two independent variables (concentrations of ammonium sulphate and LAS) and the response variable analyzed was detergent removal (%). The fungi were inoculated into liquid culture media in 125 ml conical flasks and incubated in shaker at 25°C and 180 rpm for five days. The determination of surfactant was performed by means of the methylene blue method (MBAS). Removal of surfactants in the detergente containing media A ranged from 67 to 96% and in media containing detergent B ranged from 76 to 100%. These results show that the fungus *Penicillium crustosum*, was very effective in the biodegradation of LAS and could be an interesting alternative for future applications in wastewater treatments containing LAS in its compositions.

KEYWORDS: Biodegradation, Detergent, Filamentous Fungus.

1 | INTRODUÇÃO

A água é um bem natural de valor inestimável que em muito precede não apenas o aparecimento do homem como também o surgimento de qualquer forma de vida. Porém, para que possa cumprir seu papel de mantenedora das formas de vida, dentre as quais se inclui a humana, a água deve apresentar-se em condições de potabilidade, de modo a poder ser consumida seguramente, sem prejuízos para aquele que a ingere (HERCULIN *et al.*, 2014).

Seus múltiplos usos são indispensáveis a um largo espectro das atividades humanas onde se destacam, entre outros, o abastecimento público municipal e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica, as atividades de lazer e recreação e a preservação da vida aquática. Todavia, os modelos de desenvolvimento adotados pelo homem para a agricultura, a pecuária, a indústria e os centros urbanos não têm levado em conta, há muito tempo, o meio ambiente (MONTAGNER *et al.*, 2007). Com a conseqüente utilização dos recursos disponíveis na natureza, a poluição ambiental vem causando alterações que prejudicam a integridade do ar, do solo e da água, e nesse sentido, a poluição compromete a saúde e o bem estar da população. A contaminação dos recursos ambientais subterrâneos e superficiais por compostos orgânicos tóxicos é um dos maiores impasses enfrentados pela geração atual. Ainda

que, há uma grande variedade de produtos químicos e processos físicos de tratamento de resíduos tóxicos, a maior parte destes somente se dilui ou são transferidos para outra fase, não ocorrendo a degradação (SILVA, 2013).

Na década de 70, o interesse da comunidade acadêmica e a criação de órgãos de proteção ambiental, como a USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), promoveram um aumento no número de pesquisas no mundo todo envolvendo monitoramento dos compostos, definidos como xenobióticos, em diversos ambientes. Inúmeros trabalhos foram publicados alertando para a possibilidade de que muitos fármacos e seus metabólitos poderiam estar presentes no ambiente em concentrações-traço (DAUGHTON *et al.*, 2002).

Dentre esses compostos classificados como contaminantes emergentes estão incluídos alguns fármacos de diferentes classes como: analgésicos, anti-inflamatórios, drogas psiquiátricas, antipênicos, antibióticos (de uso humano e veterinário), contrastes de raios X, hormônios e esteróides, além de componentes presentes em protetores solares, produtos de higiene pessoal como fragrâncias contendo grupos nitro, inseticidas repelentes e anti-sépticos, bem como os surfactantes amplamente utilizados no consumo doméstico (MONTAGNER *et al.*, 2007).

Dentre os representantes dos surfactantes aniônicos, o linear alquilbenzeno sulfonato de sódio (LAS) é um surfactante formado por uma cadeia alquílica, composta por 10 a 14 carbonos, e um grupo sulfonado. Encontra-se amplamente em produtos de limpeza devido às suas propriedades tensoativas e baixo custo relativo (OKADA *et al.*, 2009).

Segundo Holt *et al.* apud Esteves (2010), em esgotos domésticos, a concentração de LAS pode variar entre 1 a 22 mg/L. Uma vez utilizados em detergentes ou outros produtos de limpeza, o LAS pode atingir o meio ambiente como um componente dos efluentes de estações de tratamento, ou como ingredientes de descargas de esgotos não tratados. O LAS é considerado biodegradável nos rótulos de muitos produtos de limpeza. Apesar de sua fácil assimilação em meio aeróbio, sob condições anaeróbias, possui vias metabólicas restritas e conseqüentemente pode ser bioacumulado, podendo ser tóxico para o ambiente aquático (MONTAGNER *et al.*, 2007).

Esse efeito pôde ser observado em estudos toxicológicos em peixes, os quais podem sentir a presença de surfactantes em concentrações muito baixas (0,001 mg/L). Um dos efeitos tóxicos notados foi a alteração patológica nas brânquias: diminuição do crescimento e atividade de natação prejudicada (MELO, 2013).

Diversos estudos sobre a biodegradação do LAS mostraram que o surfactante sofre maior biodegradação sob uma grande variedade de condições aeróbias e que a dificuldade na sua degradação está ligada ao tamanho da cadeia (GARCÍA *et al.*, 2005).

A biodegradação aeróbia do surfactante pode ser dividida em duas etapas. Durante a primeira etapa, ocorre a quebra da cadeia hidrofóbica do tensoativo, essa quebra diminui alguns de seus efeitos indesejáveis no meio ambiente, tais como a

formação de espumas. Na segunda etapa, os produtos resultantes são transformados em CO₂, água e sais minerais. O principal mecanismo de biodegradação do LAS envolve a quebra da cadeia alquílica, seguida do grupo sulfonato e, por fim, do anel benzênico (PENTEADO *et al.*, 2006).

2 | METODOLOGIA

2.1 Reativação dos fungos

Para reativação, foi preparado meio de cultura Batata dextrose ágar 39 g/L. E em um béquer adicionou-se 5,85 g do meio em 150 mL de água destilada. A solução foi adicionada a um *Erlenmeyer* de 250 mL. Em seguida, o meio de cultura juntamente com as placas de Petri foram autoclavados.

Utilizou-se o fluxo laminar onde preparou-se 3 placas de Petri para o fungo *P. crustosum* em análise. Pequenos pedaços de ágar contendo os fungos foram retirados dos recipientes de óleo mineral, nos quais os micro-organismos encontravam-se inativos, e inseridos nas respectivas placas de Petri previamente preparadas. Posteriormente as placas de Petri foram deixadas em temperatura ambiente por cinco dias.

2.2 Coleta dos esporos

Preparou-se a solução salina 0,85% (m/v), utilizando 0,85 g de cloreto de sódio em 100 mL de água destilada. Esta solução juntamente com os tubos Falcon, funil de vidro e gase foram autoclavados.

A solução salina foi adicionada na placa de Petri para retirada dos esporos. Com o uso da alça de Drigalski, os micélios e esporos fúngicos foram moderadamente raspados para que os mesmos se soltassem. Após se desprenderem a solução foi vertida em um funil de vidro com gase, apoiado em um *Erlenmeyer*, promovendo assim a passagem da solução contendo os esporos e retenção de hifas e pedaços de ágar. A solução salina contendo os esporos foi armazenada em tubos do tipo Falcon de 50 mL, os quais foram incubados a 4°C. Este procedimento foi realizado em capela de fluxo laminar.

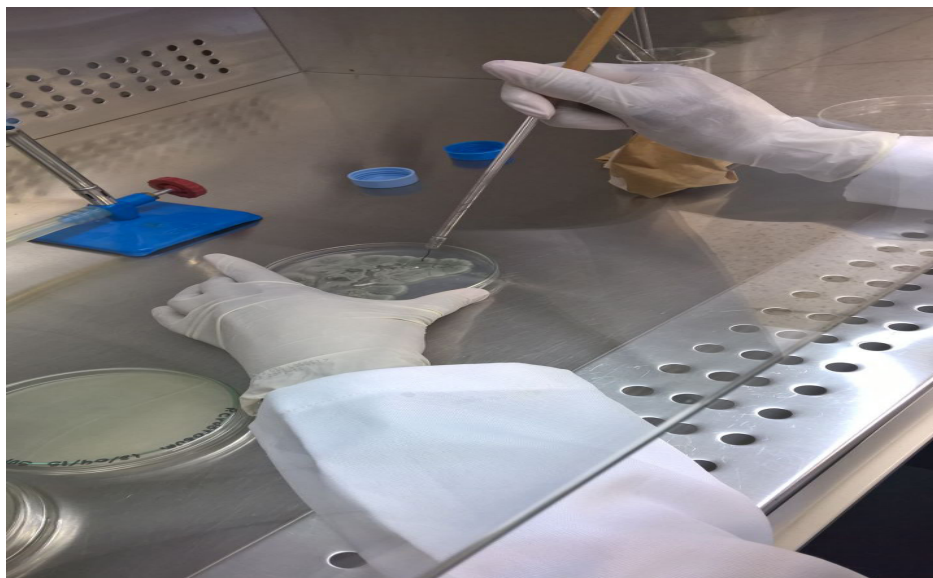


Figura1: Fluxo laminar laboratório biotecnológico/UFSJ.

Fonte: Autor

2.3 Contagem de esporos

A solução de esporos foi diluída 10 vezes em água destilada. Em seguida utilizou-se uma Câmara de *Neubauer* para contagem dos esporos, na qual foi vertida uma gota da solução diluída, aproximadamente 10 μ L.

Após a contagem dos esporos presentes em cada uma das cinco áreas de 0,04 mm², calculou-se a média dos valores encontrados. Para o cálculo do volume foi considerada a altura de 0,1 mm indicada na lâmina. Sendo assim foi possível calcular o número de células presentes em 1 mL.

2.4 Curva de crescimento

O meio mínimo para o crescimento dos micro-organismos foi preparado de acordo com as concentrações apresentadas na Tabela 1.

Componente	C ₆ H ₁₂ O ₆	MgSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	KH ₂ PO ₄	K ₂ HPO ₄	CuSO ₄
1L	10g	1,1g	1,0g	5,44g	6,98g	0,01g
0,4L	4g	0,44g	0,4g	2,176g	2,792g	0,004g

Tabela 1. Composição do meio mínimo para crescimento dos micro-organismos.

Fonte: COSTA(2014)

O meio mínimo foi autoclavado com os demais materiais necessários para o procedimento, 15 tubos Falcon e uma pipeta de 10 mL. Após esfriar, foi colocado 10 mL de meio de cultura em cada tubo. Posteriormente adicionou-se em cada tubo Falcon 20 μ L da solução de esporos. Os tubos foram nomeados e incubados no *shaker* a 25°C e 180 rpm. Desta forma o crescimento dos fungos foi determinado seguindo o método da massa seca. Para isto 15 filtros foram previamente secos em estufas a

40°C, pesados e tarados para posterior secagem e pesagem das massas obtidas a cada dia de análise.

2.5 Cultivo do fungo

Para preparação do meio de cultivo utilizou o planejamento experimental axial variando as concentrações de LAS e glicose observados na Tabela 4. Os demais componentes do meio de cultura foram empregados nas concentrações indicadas na Tabela 4. Todos os ensaios foram preparados em amostras com volume total de 70 mL em 12 *Erlenmeyers* respectivamente, sendo o ensaio 12 utilizado como controle, isto é, sem adição de micro-organismos.

As amostras listadas na Tabela 2 foram autoclavadas e após resfriamento foram inoculados 100µL da solução de esporos do fungo *P. crustosum*. Em seguida os *Erlenmeyers* foram incubados em *shaker* a 25°C e 180 rpm durante um período de cinco dias.

Ensaio	Detergente (g/L)	Volume de detergente da solução estoque (mL)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (g/L)
1	-1 (0,0063)	0,34	-1 (1,6)
2	-1 (0,0063)	0,34	+1 (4,4)
3	+1 (0,0177)	0,96	-1 (1,6)
4	+1 (0,0177)	0,96	+1 (4,4)
5	-1,41 (0,004)	0,21	0 (3,0)
6	+1,41 (0,020)	1,10	0 (3,0)
7	0 (0,012)	0,65	-1,41 (1,0)
8	0 (0,012)	0,65	+1,41 (5,0)
9*	0 (0,012)	0,65	0 (3,0)
10*	0 (0,012)	0,65	0 (3,0)
11*	0 (0,012)	0,65	0 (3,0)

Tabela 2 – Planejamento experimental variando as concentrações de LAS como fonte de carbono e sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄ como fonte de nitrogênio.

*PONTOS CENTRAIS DO PLANEJAMENTO

2.6 Análise do surfactante total

A análise de surfactantes totais realizada em laboratórios químicos especializados para análise de água, se baseia no método de azul de metileno, conhecido como método de MBAS (APHA, 1998). Neste método o efluente é analisado por meio de um sistema aquoso de duas fases, sendo uma fase polar, composta pela amostra e azul de metileno, e outra apolar, o solvente (clorofórmio). A Figura 11 ilustra o sistema composto pelas duas fases.

Inicialmente, a curva analítica para quantificação foi construída e as concentrações estipuladas em 0,4 mgL⁻¹; 0,8 mgL⁻¹; 1,2 mgL⁻¹; 1,6 mgL⁻¹ e 2,0 mgL⁻¹, sendo o

branco da curva constituído por uma amostra de clorofórmio. Todo procedimento para a realização das análises foi retirado do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 1998).

Ressalta-se que o detergente, objeto de estudo, é extraído com a ajuda do clorofórmio durante o processo da seguinte forma: um complexo é formado entre o azul de metileno (catiônico) e o surfactante (aniônico), pelo fato de o azul de metileno ser sensível a compostos aniônicos que contenham uma parte hidrofóbica na sua constituição. Em consequência dessa interação, o par surfactante azul de metileno migra para a fase orgânica e é facilmente extraído no clorofórmio (fase orgânica). O corante não associado tem uma solubilidade em clorofórmio extremamente pequena.

As soluções empregadas no presente trabalho para o método de MBAS tiveram seus volumes reduzidos em 50% por se tratarem de substâncias nocivas à biota do ambiente (Tabela 3).

Solução	Volume (mL)	Volume empregado (mL)
Amostra	100	50,0
Azul de metileno	25	12,5
Clorofórmio (0,03 mgL ⁻¹)	30	15
Álcool Isopropílico*	5	2,5
Lavagem	50	25

Tabela 3: Soluções empregadas no método.

*Adicionado caso necessário, para que evite a formação de emulsão.

Fonte: APHA, 1998.

Para a quantificação do surfactante após a reação de biodegradação, a amostra foi inserida juntamente com o azul de metileno e o clorofórmio em um funil de separação. A mistura foi vigorosamente agitada por 30 vezes para homogeneização. Após a separação das fases retirou-se a mais densa. Este procedimento foi realizado três vezes (COSTA, 2014).

Depois do processo a porção orgânica extraída passou para a última etapa exigida pelo método e o restante da mistura contida no funil de separação foi armazenada para descarte correto. A porção extraída foi vertida no funil juntamente com uma solução de lavagem, e a mistura foi novamente agitada. Essa etapa é empregada para a retirada da fase polar, que por ventura tenha sido extraída juntamente com o solvente (COSTA, 2014).

Após o repouso e separação das fases, retirou-se a fase mais densa, a qual foi levada análise espectrofotométrica a 652 nm (espectrofotômetro “Biospectro” SP-220), sendo o branco da metodologia composto pelo solvente clorofórmio (COSTA, 2014).

O método de análise MBAS propõe a utilização de álcool isopropílico (conforme mencionado na metodologia), todavia, o composto não foi utilizado para que se

evitasse a formação de efluentes ainda mais tóxicos (COSTA, 2014).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Contagem dos esporos

Após o período de incubação de cinco dias do *P. crustosum*, o mesmo havia produzido esporos e apresentava uma coloração “esbranquiçada”, ou seja, não apresentava contaminação. Assim os esporos foram armazenados em solução salina para evitar que ocorresse o processo de osmose e, conseqüentemente, rompimento dos mesmos, apesar da estrutura e resistência da parede dos esporos. A osmose pode acontecer devido a diferença de íons entre o meio interno do esporo e o meio externo, caso não fosse utilizada a solução salina (SILVA, 2014).

Os esporos do fungo *P. crustosum* apresentou 17,6 esporos em 0,04 mm². A câmara possuía profundidade equivalente a 0,1 mm, logo seu volume é equivalente a 0,004 mm³. Desta forma é possível encontrar a quantidade de esporos presentes em um mL de solução.

$$\begin{aligned} \frac{17,6 \text{ esporos}}{0,004 \text{ mm}^3} &= \frac{17,6 \text{ esporos}}{0,004 \times 10^{-9} \text{ m}^3} = \left(\frac{17,6 \times 10^9 \text{ esporos}}{0,004 \text{ m}^3} \right) \times \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ mL}} \right) \\ &= \frac{4,40 \times 10^6 \text{ esporos}}{\text{mL}} \end{aligned}$$

Considerando o fator de diluição, tem-se:

$$\left(\frac{4,40 \times 10^6 \text{ esporos}}{\text{mL}} \right) \times 10 = \frac{4,40 \times 10^7 \text{ esporos}}{\text{mL}}$$

3.2 Curva de crescimento

O comportamento do crescimento foi avaliado por meio da produção de massa seca em presença de glicose como fonte de carbono para o metabolismo e em presença de sulfato de amônio e detergente, estando esse último disponível como fonte alternativa para crescimento e a permanência das atividades celulares.

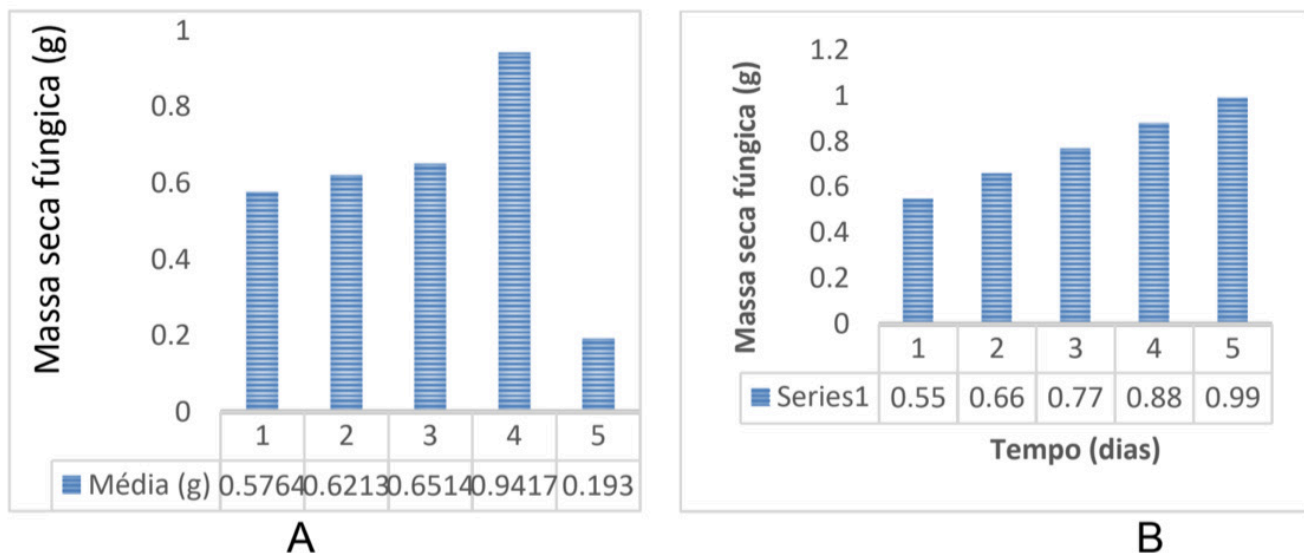


Figura 2: Curva de crescimento do *P. crustosum* durante cinco dias na presença do Detergente A e B.

Fonte: STATISTIC Spreadsheet

Por meio da figura da 1, é possível observa-se como acontece o crescimento nutricional, porém entre as quatro fases, que consideramos fase de “lag”, onde nesta fase os microrganismos não revelam um aumento de número em determinações de massa. Percebe-se que em ambos os casos os microrganismos nos dias 1, obtiveram um menor crescimento devido a fase de adaptação ao meio nutricional. Ambos (A e B) cresceram de forma diferentes como observado nos gráficos, esse fato pode estar relacionado a outras substâncias não analisadas na composição dos detergentes.

3.3 Curva de calibração do método MBAS

A curva de calibração é fundamental para determinar a concentração final do surfactante após os processos de cultivo e extração, uma vez que ela fornece a equação linear para a realização do cálculo (SILVA, 2014).

A metodologia utilizada para construção da curva requer o uso de reagentes tóxicos, desta forma a fim de reduzir o volume de efluentes contaminantes foi empregada a curva de calibração do método determinada em estudos anteriores, a qual apresenta alto grau de confiança ($R^2 = 0,9939$). A curva é exibida na Figura 2.

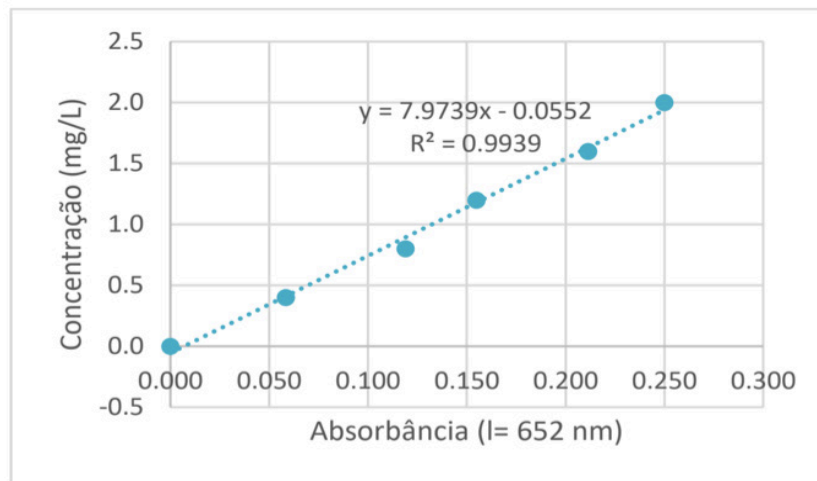


Figura 3: Curva de calibração do método MBAS aplicada na análise da biodegradação de surfactantes.

Fonte: SILVA, 2014.

3.4 Cultivo do fungo *P. crustosum*

O resultado do cultivo do fungo nos detergentes A e B utilizando o fungo *P. crustosum* foi empregado no planejamento experimental, demonstrado na Tabela 2. Pode-se notar que houve crescimento dos fungos nas 11 amostras, o crescimento foi variado de acordo com o meio. Em algumas amostras os fungos obtiveram um maior desenvolvimento do que em outros. Isso pode ser devido a variação de sulfato de amônio, que foi adicionada em cada meio de acordo com o planejamento apresentado. Na amostra 12 não houve nenhum crescimento devido não ter sido inoculado o fungo, tendo sido esta amostra um controle para avaliar a possível degradação do surfactante sem a presença de fungo.

Analisando a Tabela 4, é notório que o índice de remoção do detergente B foi maior que o detergente A, uma vez que o A possui um teor de remoção do surfactante que variam entre 69,44-96,11 e o B nas mesmas condições obteve uma variância de redução entre 77,34-99,97. O segundo (B) se destacou na biodegradação do LAS principalmente nos pontos centrais do planejamento (experimentos 9, 10 e 11), alcançando quase 100% de remoção do meio. Os detergentes A, embora em condições diferentes, possuíram seus valores máximos em torno de 96,0%, para *P. crustosum*.

Ensaio	Detergente A (%)	Detergente B (%)
Amostra 1	69,449028	79,968248
Amostra 2	71,056246	81,35909
Amostra 3	89,68584	90,805316
Amostra 4	89,559346	82,078636
Amostra 5	67,595145	76,571261
Amostra 6	93,427237	85,80152
Amostra 7	82,89856	77,34673
Amostra 8	87,102054	91,870519

Amostra 9	92,706712	96,458274
Amostra 10	96,119829	99,978405
Amostra 11	92,706712	97,835939
Amostra 12	0	0

Tabela 4- Resultado da remoção dos detergentes (A e B) de acordo com planejamento experimental.

Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

Ambos detergentes foram submetidos ao mesmo planejamento experimental, assim pode-se inferir que, os micro-organismos apresentam diferentes condições favoráveis à biodegradação dos detergentes, mas o fato das marcas dos detergentes serem diferentes acredita-se que substâncias não avaliadas no presente trabalho pode ter influenciado no resultado.

Por meio do diagrama de Pareto (Figura 3) e da ANOVA (Tabela 5), avaliou-se o comportamento da porcentagem de remoção do meio em relação à concentração de LAS e de fonte de nitrogênio, sendo possível observar que para o Detergente A. A concentração de LAS (tanto para parâmetro linear quanto para o quadrático) e de fonte de nitrogênio apresentaram valores estatisticamente significativos ($p < 0,05$) nos ensaios realizados com o fungo *P. crustosum* (Figura 3). Os parâmetros lineares do sulfato de amônio, bem como a interação entre eles, são significativos nas condições estudadas.

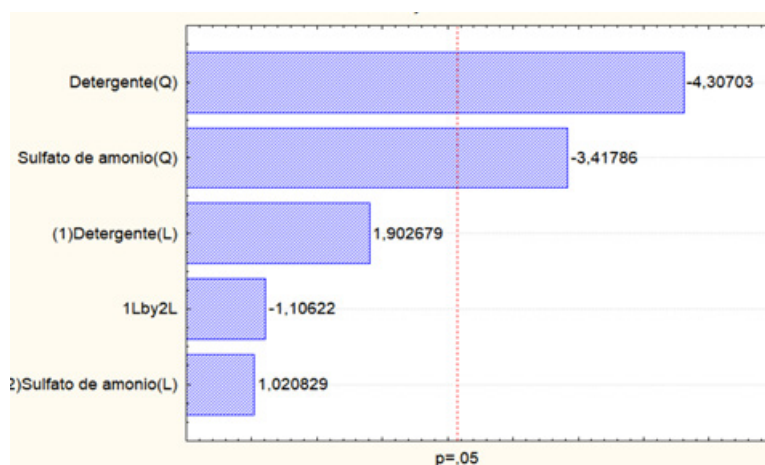


Figura 4: Diagrama de Pareto para a remoção do LAS para o *P. crustosum*.

Fonte: Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

	Soma dos quadrados (SQ)	Grau de liberdade (GL)	Quadrado médio (QM)	F _{cal}
Regressão	1,171.11	5	161,9415	
Resíduo	26,750	5	5,35	30,2694
TOTAL	1103,563	10		

Tabela 5: ANOVA para a biodegradação do LAS do *P. crustosum*

Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

Por meio da tabela ANOVA o valor de $F_{\text{cal } 30,2694}$ foi obtido, sendo maior que o valor tabelado de 5,05. Desta forma, o modelo matemático é estatisticamente significativo e preditivo, a partir disso, a Equação 2 pôde ser gerada pelo software.

$$\% \text{ Remoção} = 93,844 + 9,409x_1 - 7,37x_1^2 + 0,9281x_2 - 5,1265x_2^2 - 0,433x_2$$

(Equação 2)

Onde x_1 é a concentração do detergente e x_2 é concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (fonte de nitrogênio). A confiabilidade da equação pode ser posta a prova substituindo os parâmetros normalizados de qualquer um dos ensaios. Utilizando ensaio 1 tem-se:

$$\% \text{ Remoção} = 93,84 + 9,40(-1) - 7,37(-1)^2 + 0,92(-1) - 5,12(-1)^2 - 0,43(-1)(-1)$$

$$\% \text{ Remoção} = 71,41$$

Ao relacionar o valor predito (71,46%) com o valor observado (69,44%), percebe-se a diferença mínima (2,02%). Desta forma, tem-se um modelo estatisticamente confiável. Na Figura 4, pode-se ver a correlação entre os valores preditos e os observados, onde percebe-se que os valores experimentais se encontram próximos à reta dos valores preditos pelo modelo matemático.

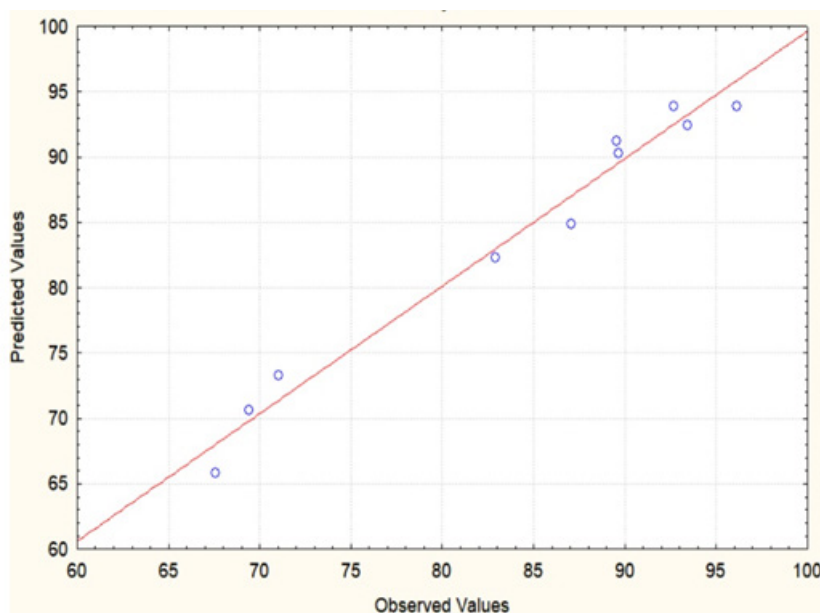
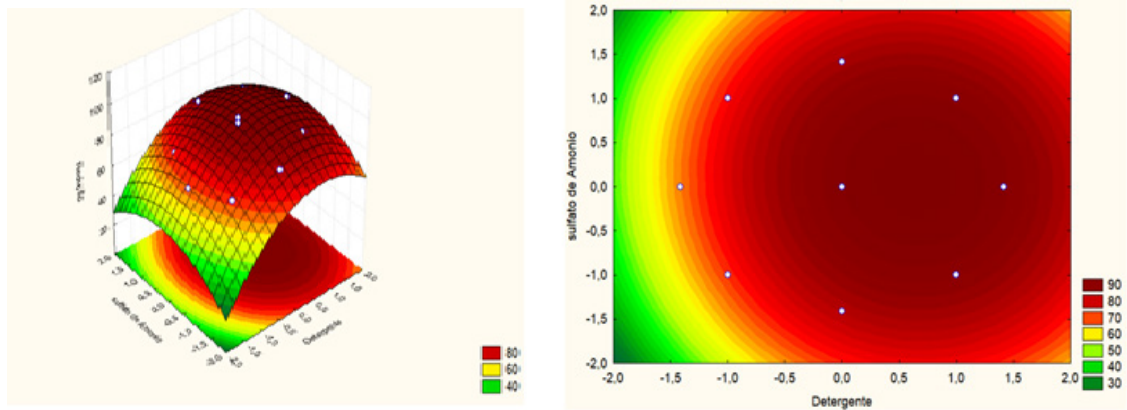


Figura 5: Valores preditos versus valores observados em relação à variável biodegradação para o *P. crustosum*.

Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

Na Figura 6, são apresentadas as curvas de contorno e superfície de resposta relacionadas ao *P. crustosum*, em relação ao **Detergente A**.



A

B

Figura 6: Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) respectivamente para a redução (%) em função das concentrações de sulfato de amônio (g/L) e Detergente (A) (mg/L) para o micro-organismo *P. crustosum*.

Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

Na Figura 6, pode-se inferir que as condições estudadas propiciaram bons resultados, principalmente em relação aos pontos centrais, sendo os ensaios onde se obtiveram as maiores porcentagens de remoção do LAS, estando em acordo com os valores mostrados pela Tabela 6.

É possível observar que as variáveis do detergente (L) e detergente (Q) e sulfonato de amônio (Q) possuem valores estatisticamente significativos de acordo com o diagrama de pareto apresentado na Figura 7.

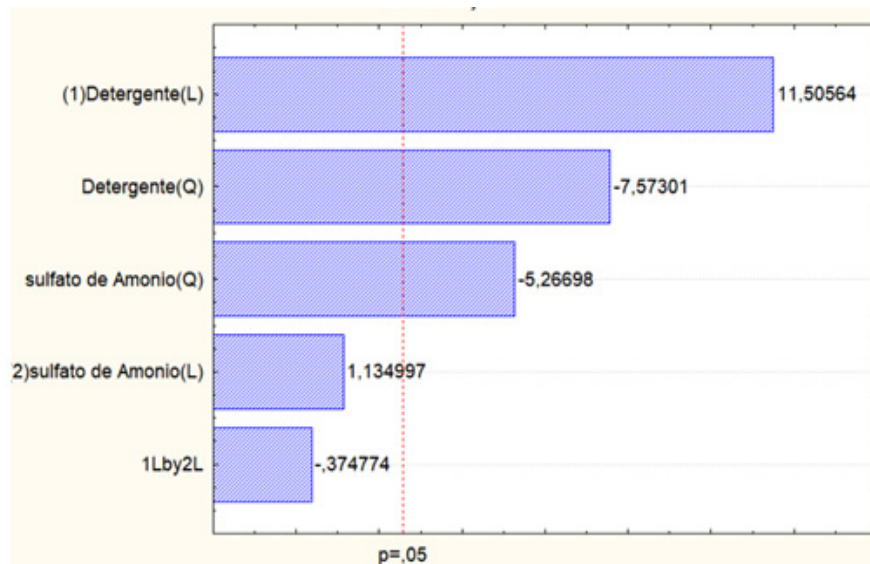


Figura 7: Diagrama de Pareto para a remoção do LAS para o *P. crustosum*.

Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

	Soma dos quadrados (SQ)	Grau de liberdade (GL)	Quadrado médio (QM)	F _{cal}
Regressão	755,32284	5	123,3923	
Resíduo	104,5631	5	20,91262	5,900376
TOTAL	721,5247	10		

Tabela 6: ANOVA para a biodegradação do detergente do *P. Crustosum*.

Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

Por meio da tabela ANOVA o valor de F_{cal} foi obtido, sendo maior que o valor tabelado. Desta forma, o modelo matemático é estatisticamente significativo e preditivo, a partir disso, a Equação 2 (mostrada abaixo) pôde ser gerada pelo software.

$$\% \text{ Remoção} = 98,0909 + 6,1525x_1 - 16,5768x_1^2 + 3,3010x_2 - 13,1546x_2^2 - 5,0588x_1x_2$$

(Equação 2)

Onde x_1 é a concentração do detergente e x_2 é concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (fonte de nitrogênio). A confiabilidade da equação pode ser posta a prova substituindo os parâmetros normalizados de qualquer um dos ensaios. Utilizando ensaio 1 tem-se:

$$\% \text{ Remoção} = 98,0909 + 6,1525(-1) - 16,5768(-1)^2 + 3,3010(-1) - 13,1546(-1)^2 - 5,0588(-1)(-1)$$

$$\% \text{ Remoção} = 80,1564$$

Ao relacionar o valor predito (80,1564%) com o valor observado (79,9682%), percebe-se a diferença mínima (0,188%). Desta forma, tem-se um modelo estatisticamente confiável. Na Figura 18, pode-se ver a correlação entre os valores preditos e os observados, onde percebe-se que os valores experimentais se encontram próximos à reta dos valores preditos pelo modelo matemático.

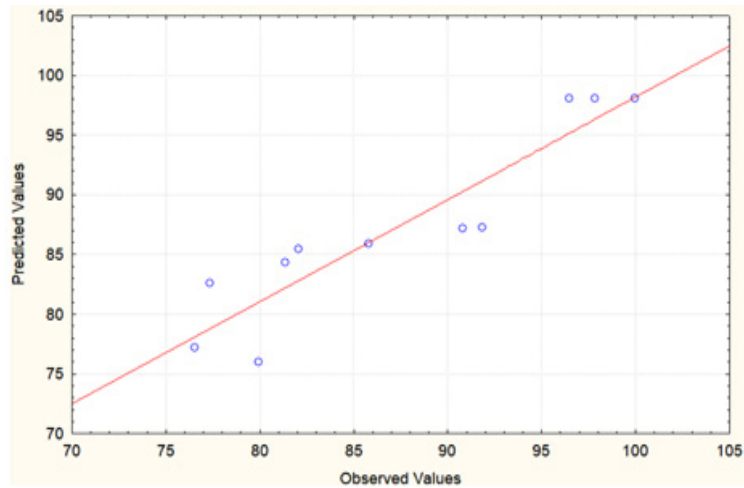


Figura 7: Gráfico de valores preditos por valores observados em relação à variável biodegradação para o *P. crustosum*.

Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

Na Figura 8, são apresentadas as curvas de contorno e superfície de resposta relacionadas ao *P. crustosum*, em relação ao **Detergente**.

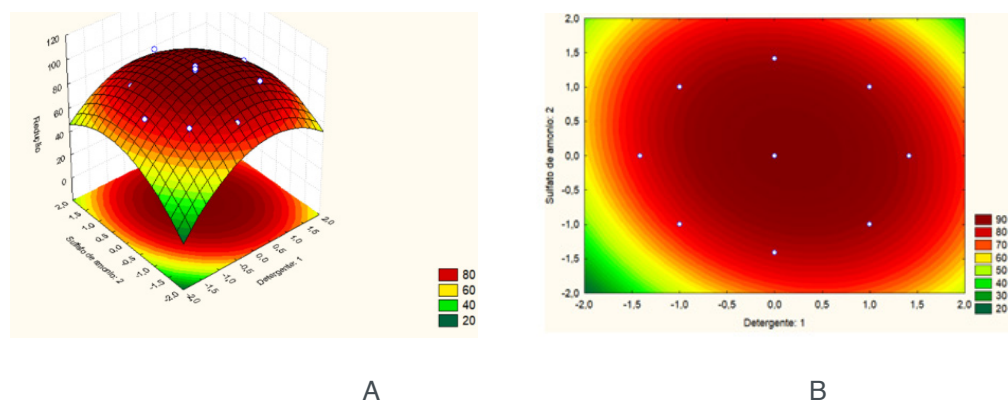


Figura 8: Superfície de resposta (A) e curva de contorno (B) respectivamente para a redução (%) em função das concentrações de sulfato de amônio (g/L) e Detergente (B) (mg/L) para o micro-organismo *P. crustosum*.

Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

Pode-se notar que a máxima degradação do detergente foi obtida no ponto central do planejamento, cuja redução média foi de 93,85% para o detergente A, já o detergente B, obteve-se uma média no ponto central de 98,10%, sendo este o mesmo a atingir o ponto ótimo de redução.

Visto que o presente experimento é uma otimização de outros trabalhos utilizando fungos filamentosos, onde se pôde obter redução de até 96%. O experimento apresentado mostrou-se satisfatório uma vez que os resultados apresentaram redução de até 98%, superando os valores anteriores e comprovando a eficiência dos parâmetros utilizados. Ressalta-se que nos trabalhos anteriores foi utilizado o LAS na íntegra, já no presente trabalho o LAS estava inserido ao produto (detergente) que

possivelmente continham outras substâncias capazes de influenciar o resultado, e mesmo com possíveis substâncias observa-se uma ótima remoção (LAS) nos produtos (A e B), confirmando a eficácia do método utilizado.

3.5 Crescimento fúngico

	Soma dos quadrados (SQ)	Grau de liberdade (GL)	Quadrado médio (QM)	F_{cal}
Regressão	0,329759	5	0,052056	
Resíduo	0,184382	5	0,036876	1,411635
TOTAL	0,444662	10		

Tabela 7: ANOVA para produção de massa seca na presença do detergente A.

Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

Sabendo-se que o valor do $F_{tabelado}$ é 5,05 e o valor do $F_{calculado}$ é igual a 1,411635. Pode-se dizer que o cálculo vai de encontro com o diagrama de Pareto, e desta forma pode-se dizer que o modelo matemático não é estatisticamente significativo e preditivo em relação a massa seca.

	Soma dos quadrados (SQ)	Grau de liberdade (GL)	Quadrado médio (QM)	F_{cal}
Regressão	0,349091	5	0,057854	
Resíduo	0,409660	5	0,081932	0,706122
TOTAL	0,698930	10		

Tabela 8: ANOVA para produção de massa seca na presença do detergente B.

Fonte: STATISTIC Spreadsheet.

Sabendo-se que o valor do $F_{tabelado}$ é 5,05 e o valor do $F_{calculado}$ é igual a 0,706122. Pode-se dizer que o cálculo vai de encontro com o diagrama de Pareto, e desta forma pode-se dizer que o modelo matemático não é estatisticamente significativo e preditivo em relação a massa seca.

Visto que o presente experimento é uma otimização de outros trabalhos utilizando fungos filamentosos onde se obteve uma redução de até 95%, os resultados do presente experimento foram muito bons, uma vez que os resultados apresentaram redução de até 99% superando os valores anteriores e comprovando a eficiência dos paramentos utilizados.

Desta forma, o fungo filamentoso *Penicillium crustosum*, utilizado neste estudo mostrou-se capaz de biodegradar surfactantes aniônicos amplamente usados em ambos detergentes líquidos testados no presente trabalho e que são lançados diariamente nos esgotos domésticos e que apesar de serem biodegradáveis, os processos de tratamento anaeróbicos utilizados no Brasil removem até 70% de surfactantes.

4 | CONCLUSÃO

O emprego de micro-organismos no tratamento de efluentes se mostra uma alternativa sustentável e eficiente. Os resultados deste estudo mostraram que o fungo *Penicillium crustosum* alcançou altos índices de biodegradação de surfactantes totais no detergente “A” chegando a 96% e no detergente “B” chegando a quase 100%, mostrando-se uma alternativa interessante na remoção de surfactantes em efluentes.

REFERÊNCIAS

- COSTA, M. F. **Biodegradação do surfactante linear alquilbenzeno sulfonato de sódio utilizando fungos filamentosos**. Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de São João del Rei – UFSJ, Ouro Branco, MG. 2014.
- GARCÍA, M.T.; CAMPOS, E.; RIBOSA, I.; LATORRE, A.; SÁNCHEZ-LEAL, L. **Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis**. *Chemosphere*, v. 60, p. 1636–1643, 2005.
- GONTIJO, K. S. J. **Biodegradação do surfactante linear alquilbenzeno sulfonato de sódio utilizando os fungos filamentosos *Penicillium chrysogenum* e *Penicillium crustosum* em um efluente sintético contendo ureia como fonte de nitrogênio**. Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de São João del Rei – UFSJ, Ouro Branco, MG. 2016.
- MELO, T. N. T. F. **Utilização dos tensoativos na indústria de petróleo. Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido**. Campus Angicos. UFERSA. Angicos, RN. 49 p. 2013.
- ZAGO NETO, Odone Gino; DEL PINO, José Cláudio. **Trabalhando a Química dos Sabões**, 2002. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS - Instituto de Química.
- OKADA, D. Y., et al. **Otimização de Linear alquilbenzenosulfonato (LAS) degradação em reatores UASB, variando biodisponibilidade de LAS, tempo de retenção hidráulica e taxa de carga orgânica específica**. *Bioresource Tecnologia*, 2013, vol. 128, p. 125-133.
- SILVA, A. C. A. A. **Otimização do processo de biodegradação do surfactante linear alquilbenzeno sulfonato de sódio utilizando fungos filamentosos**. Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de São João del Rei – UFSJ, Ouro Branco, MG. 2014.
- SILVA, K. C. da. **Estudo do potencial de degradação do corante reativo preto intenso por fungos filamentosos isolados de efluente industrial têxtil**. Dissertação (Tese de mestrado) – Biotecnologia, Universidade Federal de São João del Rei. Divinópolis, 2013.

DEGRADAÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS UTILIZANDO LaFeO_3 COMO CATALISADOR EM REAÇÃO FOTO-FENTON SOLAR

Patrícia Grassi

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria
Santa Maria-Rio Grande do Sul

Fernanda Caroline Drumm

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria
Santa Maria-Rio Grande do Sul

Siara Silvestri

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria
Santa Maria-Rio Grande do Sul

Sérgio Luiz Jahn

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria
Santa Maria-Rio Grande do Sul

Edson Luiz Foletto

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria
Santa Maria-Rio Grande do Sul

RESUMO: Nesse trabalho foram sintetizadas partículas de LaFeO_3 pela rota solvotérmica. O material obtido foi caracterizado através de difração de raios-X (DRX) e isotermas de adsorção-desorção de N_2 . A atividade catalítica deste material foi avaliada através da degradação de dois corantes tipo azo, frequentemente usados pela indústria de alimentos, o amarelo tartrazina e vermelho

amaranto, em reação foto-Fenton sob luz solar. Os resultados de caracterização confirmam a formação da ferrita de lantânio, com estrutura cristalina e área superficial de $5,04 \text{ m}^2/\text{g}$. A LaFeO_3 apresentou boa atividade fotocatalítica na reação foto-Fenton, solar removendo 100% da cor da solução com amarelo tartazina após 75 minutos, e após 30 min para o corante vermelho amaranto. As quantidades utilizadas na reação foram de $0,3 \text{ g/L}$ de catalizador e $2,8 \text{ mmol/L}$ de H_2O_2 . Ambas as reações apresentaram baixa lixiviação de ferro do catalisador nas soluções. **PALAVRAS-CHAVE:** Ferrita de lantânio. Corantes. foto-Fenton solar.

ABSTRACT: In this work, LaFeO_3 particles were synthesized by the solvothermic route. The material obtained was characterized by X-ray diffraction (XRD) and adsorption-desorption isotherms of N_2 . The catalytic activity of this material was evaluated by the degradation of two azo dyes, frequently used by the food industry, tartrazine yellow and amaranth red, by Photo-Fenton reaction under sunlight. The characterization results confirm the formation of lanthanum ferrite, with crystalline structure and surface area of $5.04 \text{ m}^2/\text{g}$. LaFeO_3 presented good photocatalytic activity in the photo-fenton reaction, solar removing 100% of the solution color with yellow tartazin after 75 minutes, and after 30 min for the amaranth red dye. The

amounts used in the reaction were 0.5 g / L of catalyst and 2,8 mmol / L of H_2O_2 . Both reactions presented low iron leaching of the catalyst in the solutions.

KEYWORDS: Lanthanum ferrite. Dyes. Photo-Fenton solar.

1 | INTRODUÇÃO

As indústrias alimentícias utilizam em seus processos produtivos grandes quantidades de corantes, com a finalidade de atribuir cor a seus produtos. Esses corantes possuem baixa degradabilidade frente aos métodos tradicionais utilizados em seu tratamento (SILVA et al., 2008). A presença desses corantes nas águas residuárias, principalmente do tipo azo, trazem danos ao ambiente aquático, colorindo a água e impedindo a penetração da luz. Além disso, eles podem causar efeitos cancerígenos, reações de hipersensibilidade e efeitos genotóxicos à fauna, flora e à saúde humana (VAIANO et al., 2015). Os corantes, amarelo tartrazina e vermelho amaranço são classificados como azos (Figura 1). Esse grupo de corantes é caracterizado por possuir duplas ligações entre as moléculas de nitrogênio ($N=N$) entre os anéis aromáticos. Essas ligações conferem cor aos corantes e são as mais reativas nessas moléculas. Podem ser oxidadas por radicais hidroxilas ou reduzidas por elétrons na banda de condução (YAGUB et al., 2014).

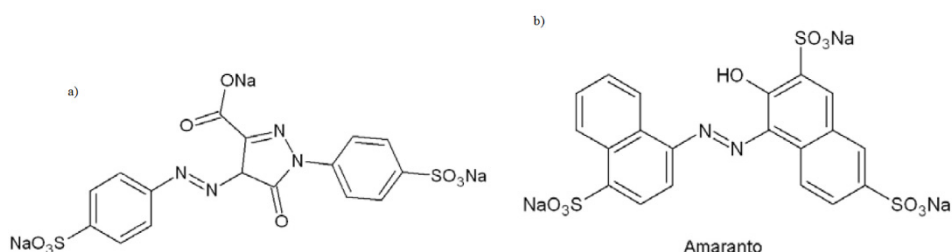


Figura 1: Estrutura química (a) Amarelo Tartrazina. e (b) Vermelho Amaranço

Fonte: MARMITT; PIROTTA; STÜLP (2010)

Para o tratamento de efluentes contendo esses contaminantes, os processos oxidativos avançados (POAs) são métodos bastante utilizados e efetivos, pois estas tecnologias utilizam principalmente o radical hidroxila ($\cdot OH$) para a oxidação dos poluentes, o qual se destaca por apresentar forte poder oxidante (ARAÚJO et al, 2016).

Dentre os POAs, as reações Fenton têm se apresentado como promissoras para degradação de grande variedade de compostos orgânicos. Estas reações consistem na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por íons ferrosos, em meio ácido, gerando o radical hidroxila ($\cdot OH$). A eficiência do processo pode ser melhorada pela incidência de radiação, uv-visível em um processo denominado foto-Fenton, devido à geração adicional desses radicais (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J et al 2014).

O foto-Fenton solar, processo aplicado neste trabalho, é uma das mais inovadoras variações desse sistema e possibilita a utilização da irradiação solar como uma alternativa de baixo custo, principalmente no Brasil, por ser um país com energia solar abundante. Apesar do grande potencial de utilização dessa tecnologia em nosso país, ainda são poucos os estudos que utilizam este sistema (MARCELINO et al., 2015).

Uma desvantagem apresentada pelo processo foto-Fenton homogêneo, o qual utiliza o ferro dissolvido em solução, consiste na necessidade de remoção destes íons ferrosos através de sua precipitação, formando grandes quantidades de lodos com hidróxido férricos, gerando um novo resíduo ((BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; SOUZA; ZAMORA; ZAWADZKI, 2008). Para resolver esses problemas tem sido bastante utilizado a imobilização de íons ferrosos em suportes sólidos, ou ainda a utilização de óxidos de ferro ou ferritas, as quais podem ser removidos da solução após a reação, permitindo sua reutilização no processo (MACDONALD et al., 2014).

Entre as ferritas conhecidas, a ferrita de lantânio do tipo perovskita, possui uma ampla aplicação, sendo utilizada como materiais eletrodos (SEKHARA et al. 2013), sensores químicos (MORI; ITAGAKI; SADAOKA, 2014) e catalisadores heterogêneos em reações industriais (ARANDIYAN, 2013) devido as suas vantagens de não toxicidade e alta estabilidade térmica (NIE et al., 2015), podendo ser aplicada também em reações do tipo Fenton. Desta forma este trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência da LaFeO_3 como catalisador na degradação de corantes alimentícios, através da reação foto-Fenton sob irradiação solar.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese do catalisador

A síntese da ferrita de lantânio seguiu a metodologia proposta por Kuma; Thangappan; Jayavel (2017). Como precursores de lantânio e ferro foram utilizados nitrato de lantânio hexahidrato [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Vetec] e de nitrato de ferro III [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Vetec] nas proporções 1:1, colocados em 50 ml de água destilada sob agitação magnética. Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ -Vetec) foi adicionado na solução, na mesma quantidade molar do nitrato metálico. A solução foi agitada durante 5 horas à temperatura ambiente. Utilizou-se uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH -Vetec) para ajustar o pH em 9,2 e estabilizar o nitrato na solução. Após agitação durante 3 horas à temperatura ambiente, a mistura foi transferida para autoclaves de aço inox revestidas com teflon e mantidas a 180 °C durante 20 horas e depois resfriada à temperatura ambiente.

O produto final foi obtido após a lavagem com água deionizada e etanol, seguido de filtragem do pó que, subsequentemente foi seco à 100 °C e calcinado a 800 °C por 6 horas.

2.2 Caracterização do catalisador

A ferrita de lantânio (LaFeO_3) foi caracterizada através de um difratômetro de raios-X (Rigaku Miniflex 300), com fonte de radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, grau de avanço de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 0,5 s. A superfície específica foi determinada através da análise das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (ASAP 2020 Micromeritics), pelo método Brunauer, Emmett & Teller (BET). A degradação do corante orgânico foi medida através da absorbância com o uso de um espectrofotômetro (Bel Photonics, SP 1105). A quantidade de ferro dissolvido presente no fim da reação foi medida através da análise de um espectrofotômetro de absorção atômica de chama (Agilent Technologies, 200 series AA).

2.3 Degradação fotocatalítica

As atividades fotocatalíticas da ferrita de lantânio (LaFeO_3) foram avaliadas pela degradação dos corantes alimentícios amarelo tartrazina ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$ - Duas rodas) e vermelho amaranto ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ - Duas rodas). Os ensaios foram realizados em um foto-reator de vidro de (250 mL) com 150 mL de solução aquosa dos corantes e concentração de 50 mg/L, sob agitação magnética e irradiação de luz solar à temperatura ambiente. Antes de iniciar a reação, o pH de cada solução foi ajustado para 3 com ácido sulfúrico (0,2 M). A solução foi agitada no escuro durante 30 min para alcançar o equilíbrio de adsorção dos corantes com o catalisador. Após, foram adicionados aos foto-reatores 2,8 mmol/L peróxido de hidrogênio (H_2O_2 -50% - Exodo) e os mesmos mantidos sob luz solar. Alíquotas de 3 ml foram coletadas em intervalos de tempo de 10 min, centrifugadas para remover o fotocatalisador e realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro de UV-vis (Bel Photonics, SP1105).

A porcentagem da eficiência de descoloração (ED%) dos corantes ao longo do tempo foi calculada de acordo com a equação 1:

$$ED(\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde A_0 é a absorbância inicial da solução e a A_t é a absorbância no tempo de reação t.

Os ensaios foram realizados na cidade de Santa Maria – RS ($29^\circ 41' 03'' \text{ S}$ e $53^\circ 48' 25'' \text{ W}$) entre às 11:15h e 12:30h para o corante amarelo tartrazina e entre às 11:15 e 11:45 para o corante vermelho amaranto do dia 12 do mês de novembro de 2017.

3 | RESULTADOS

3.1 Caracterização do catalisador

A Figura 2 apresenta o difratograma da ferrita de lantânio (LaFeO_3) em que se pode verificar os picos de difração característicos mais intensos a 2θ de $22,45^\circ$, $32,01^\circ$, $39,54^\circ$, $45,97^\circ$, $57,21^\circ$, $67,18^\circ$, $76,45^\circ$, confirmando a formação da estrutura cristalina correspondente ao arquivo do padrão de DRX (JCDPS 15-0148). Considerando-se assim que houve a formação das partículas de ferrita de lantânio nas condições empregadas neste trabalho, assim como o encontrado em outros trabalhos da literatura (NIE et al., 2015).

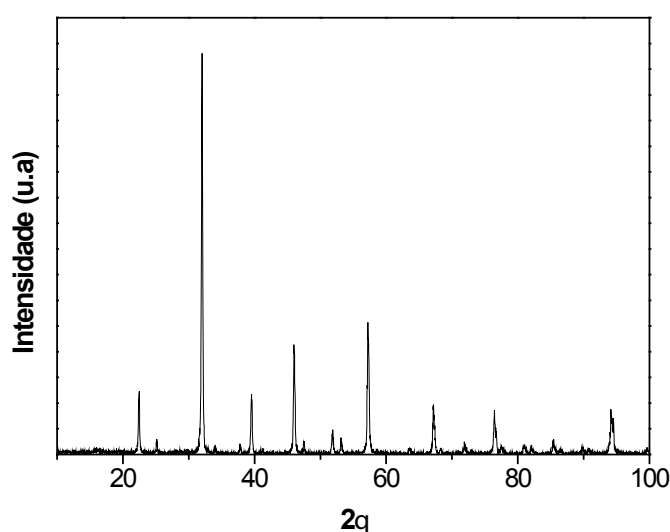


Figura 2: Difratograma do catalisador LaFeO_3 .

Os resultados indicaram que LaFeO_3 tem uma estrutura com área superficial de $5,04 \text{ m}^2/\text{g}$. De acordo com as normas da IUPAC, as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio apresentadas na Figura 3 são do tipo IV, representando predominantemente estrutura característica mesoporosa da LaFeO_3 , com um *loop* de histerese observado na faixa de $0,75-1,0 \text{ p/p}_0$.

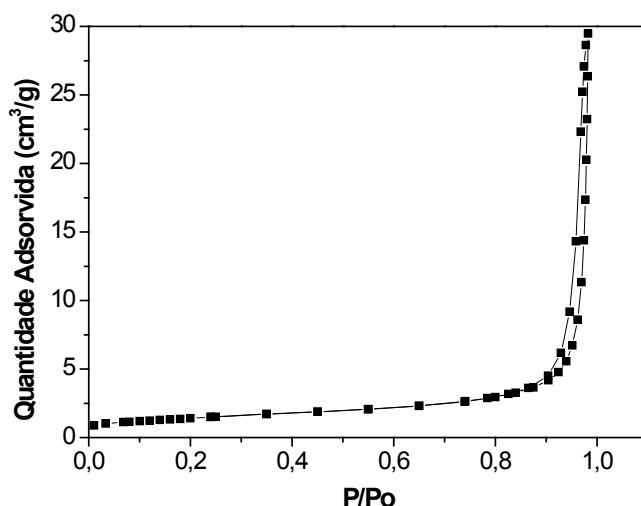


Figura 3: Isotherma adsorção/dessorção de nitrogênio.

3.2 atividade fotocatalítica do catalisador LaFeO_3

As reações para determinar a atividade catalítica da ferrita de lantânio (LaFeO_3) foram realizadas conforme as variações apresentadas na tabela 1. Todas as reações foram realizadas em pH 3 e tempo de experimento de 75 minutos para o amarelo tartrazina e 30 minutos para o vermelho amaranto.

Reação	H_2O_2 (2,8 mmol/L)	Radiação solar	Catalisador (0,3 g/L)
A		X	X
B			X
C	X		
D	X	X	
E(Fenton)	X		X
F(foto-Fenton)	X	X	X

Tabela 1: Variações nas reações de atividade catalítica da ferrita de lantânio.

As reações A, B e C não apresentaram degradação significativa. As Figuras 4 e 5 mostram os resultados da atividade catalítica da ferrita de lantânio na degradação dos corantes amarelo tartrazina e vermelho amaranto para as reações D, E e F, respectivamente.

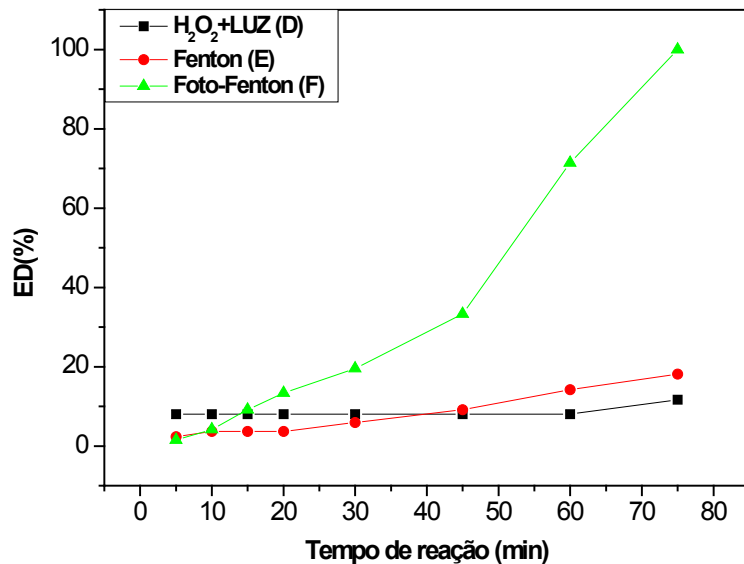


Figura 4 Comparação da eficiência de descoloração do amarelo tartrazina nos ensaios D (H₂O₂ + Luz solar), E (Fenton), F (foto-Fenton).

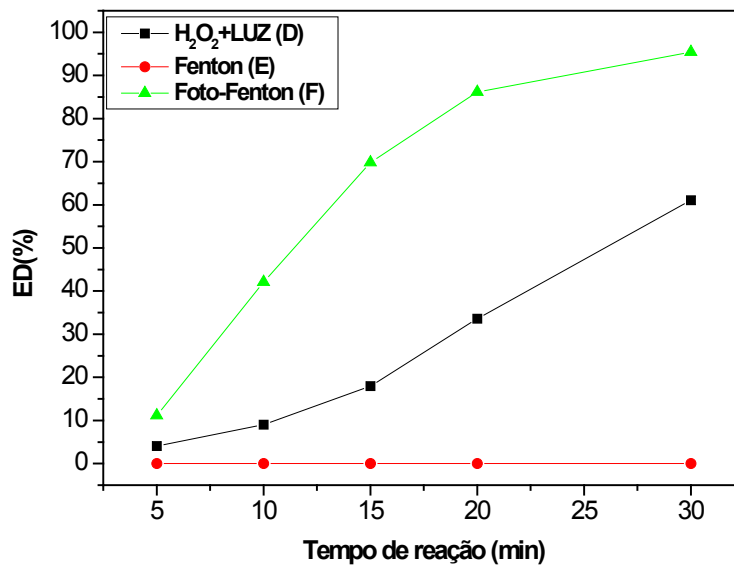


Figura 5: Comparação da eficiência de descoloração do vermelho amaranto nos ensaios D (H₂O₂ + Luz solar), E (Fenton), F (foto-Fenton).

A intensidade da radiação solar do início dos experimentos foi de 2877 KJ/m² (INMET,2017). Pode-se observar que para o corante amarelo tartrazina e vermelho amaranto na ausência do catalisador (D), na presença de H₂O₂ e luz solar, as eficiências de remoções dos corantes foram de 11,68% e 61,07%, respectivamente. Já na reação Fenton, na ausência da radiação solar, na presença do catalisador (LaFeO₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (E), a degradação ocorreu apenas para o corante amarelo tartrazina (18%), e na reação foto-Fenton (F), na presença do catalisador (LaFeO₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e luz solar, a degradação atingiu aproximadamente 100% para ambos corantes, em 75 minutos de reação para o corante amarelo tartrazina e 30

minutos para o corante vermelho amaranço.

O amarelo tartrazina possui um número maior de duplas ligações que o corante vermelho amaranço (figura 1), necessitando de maior tempo para realizar a sua degradação.

Ao término do tempo de reação, foi realizado espectrometria de absorção atômica para verificar a quantidade de ferro dissolvido na solução aquosa. Os resultados demonstraram uma concentração de 2,8 e 2,4 mg/L de Ferro para o amarelo tartrazina e o vermelho amaranço, respectivamente. Estes valores estão dentro dos padrões de lançamento de efluentes permitidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 430/2011, onde o máximo permitido é 15 mg/L.

4 | CONCLUSÃO

As partículas de ferrita de lantânio (LaFeO_3) foram sintetizadas pela rota solvotérmica e as caracterizações mostram que foram obtidas com sucesso. Na reação foto-Fenton (F) a eficiência catalítica da LaFeO_3 foi eficaz para ambos corantes, 100% em 75 minutos de reação para o corante amarelo tartrazina e 30 minutos para o corante vermelho amaranço. Já nas reações somente com peróxido e luz solar (D) e Fenton (E) a eficiência foi aproximada 11,68% e 18%, respectivamente, para o amarelo tartrazina. Nessas condições, não se observou atividade na reação (E) para o vermelho amaranço, apenas para a reação (D) (61,07%). Conforme os resultados obtidos, a LaFeO_3 mostra-se um promissor catalisador em reações de degradação de corantes tipo azo sob radiação solar.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ANDOULSI, Refka; HORCHANI-NAIFER, Karima; FÉRID, Mokhtar. **Structural and electrical properties of calcium substituted lanthanum ferrite powders**. Powder technology, v. 230, p. 183-187, 2012.

ARANDIYAN, Hamidreza et al. **Three-dimensionally ordered macroporous $\text{La}_0.6\text{Sr}_0.4\text{MnO}_3$ with high surface areas: active catalysts for the combustion of methane**. Journal of catalysis, v. 307, p. 327-339, 2013.

BRASIL. Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA**. Diário Oficial da União, 2011.

BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. **A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewatertreatment**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

- GUPTA, Vinod Kumar; JAIN, Rajeev; VARSHNEY, Shaily. **Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 312, n. 2, p. 292-296, 2007.
- HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J. et al. **Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 2, n. 1, p. 163-171, 2014.
- INMET, In. Instituto nacional de meteorologia. 2017. **Dados on line da Estação Automática: Santa Maria (RS).** Disponível em: www.inmet.gov.br. Acesso em: 12/11/2017.
- KUMAR, R. Dhinesh; THANGAPPAN, R.; JAYAVEL, R. **Synthesis and characterization of LaFeO₃/TiO₂ nanocomposites for visible light photocatalytic activity.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 101, p. 25-33, 2017.
- MARCELINO, R. B. P. et al. **Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil.** Environmental Science and Pollution Research, v. 22, n. 2, p. 762-773, 2015.
- MARMITT, Sandro; PIROTTA, Lilian V.; STÜLP, Simone. **Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios.** Química Nova, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.
- MORI, Masami; ITAGAKI, Yoshiteru; SADAOKA, Yoshihiko. **Effect of VOC on ozone detection using semiconducting sensor with SmFe_{1-x}CoxO₃ perovskite-type oxides.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 163, n. 1, p. 44-50, 2012.
- NIE, Yulun et al. **Enhanced Fenton-like degradation of refractory organic compounds by surface complex formation of LaFeO₃ and H₂O₂.** Journal of hazardous materials, v. 294, p. 195-200, 2015.
- SANTOS DE ARAÚJO, Karla et al. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science, v. 11, n. 2, 2016.
- SEKHAR, Praveen Kumar et al. **Effect of perovskite electrode composition on mixed potential sensor response.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 183, p. 20-24, 2013.
- SOUZA, Kely V.; PERALTA-ZAMORA, Patricio; ZAWADZKI, Sônia Faria. **Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton.** Química Nova, v. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.
- VAIANO, V. et al. **Food azo-dyes removal from water by heterogeneous photo-Fenton with LaFeO₃ supported on honeycomb corundum monoliths.** Journal of Environmental Engineering, v. 141, n. 12, p. 04015038, 2015.
- WANG, Kaixuan et al. **Immobilizing LaFeO₃ nanoparticles on carbon spheres for enhanced heterogeneous photo-Fenton like performance.** Applied Surface Science, v. 404, p. 138-145, 2017.
- YAGUB, Mustafa T. et al. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review.** Advances in colloid and interface science, v. 209, p. 172-184, 2014.

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE RODAMINA B COM UM CATALISADOR À BASE DA BIOMASSA PORONGO: EFEITO DA DOPAGEM COM FERRO

William Leonardo da Silva

Universidade Franciscana, Curso de Engenharia
Química

Santa Maria, Rio Grande do Sul

Mariéle Schaedler Nascimento

Universidade Franciscana, Curso de Engenharia
Química

Santa Maria, Rio Grande do Sul

Matheus Severo Schalenberger

Universidade Franciscana, Curso de Engenharia
Química

Santa Maria, Rio Grande do Sul

Joana Bratz Lourenço

Universidade Franciscana, Curso de Engenharia
Química

Santa Maria, Rio Grande do Sul

RESUMO: O presente trabalho tem por objetivo avaliar a atividade fotocatalítica da biomassa residual de porongo (*Langenatia siceraria*) in natura e o efeito da dopagem com Fe⁺³. As amostras foram caracterizadas por porosimetria de nitrogênio, potencial zeta, análise elementar, DRS e PCS. O corante rodamina B foi a molécula-alvo escolhida para avaliar a atividade fotocatalítica sob radiação UVA (365 nm) e visível. O catalisador Fe-porongo apresentou melhor atividade fotocatalítica, com uma degradação de 50,33 % ($k = 0,0059 \text{ min}^{-1}$, sob radiação ultravioleta) e de 43,23 % ($k = 0,0046$

min^{-1} , sob radiação visível) após 120 min de reação, enquanto o TiO₂ comercial obteve uma degradação de 50,02 % ($k = 0,0057 \text{ min}^{-1}$) e 42,14 % ($k = 0,0043 \text{ min}^{-1}$) nas mesmas condições e radiação UV e visível, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVES: *Lagenaria siceraria*; corantes; fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT: The work aims to evaluate the photocatalytic activity of the residual biomass of porongo (*Langenatia siceraria*) in nature and the effect of doping with Fe⁺³. The samples were characterized by nitrogen porosimetry, zeta potential, elemental analysis, DRS and PCS. Rhodamine dye B was the target molecule chosen to evaluate the photocatalytic activity under UVA (365 nm) and visible radiation. The Fe-porongo catalyst showed better photocatalytic activity, with a degradation of 50.33% ($k = 0.0059 \text{ min}^{-1}$, under ultraviolet radiation) and 43.23% ($k = 0.0046 \text{ min}^{-1}$, under irradiation visible) after 120 min of reaction, while commercial TiO₂ showed a degradation of 50.02% ($k = 0.0057 \text{ min}^{-1}$) and 42.14% ($k = 0.0043 \text{ min}^{-1}$) under the same conditions and UV and visible radiation, respectively.

KEYWORDS: *Lagenaria siceraria*; dyes; heterogeneous photocatalysis.

1 | INTRODUÇÃO

O porongo (*Lagenaria siceraria*) é uma biomassa que se caracteriza pela fácil adaptação climática e elevada produção de material orgânico durante seu ciclo produtivo. Assim, destaca-se como uma importante cultura agrícola, entretanto durante o seu processamento quantidades significativas de resíduos são geradas, tornando-se um possível passivo ambiental (LANGE *et al.*, 2006).

Assim, esta biomassa tem despertado o interesse para aplicação em processos oxidativos avançados (POAs), com destaque para fotocatalise heterogênea, visto que estes podem ser reaproveitados como possíveis precursores de fotocatalisadores heterogêneos na degradação de poluentes orgânicos (DA SILVA *et al.*, 2016), como suportes catalíticos, sendo uma alternativa sustentável para o tratamento de efluentes.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a potencialidade e aplicabilidade de fotocatalisador heterogêneo preparados a partir do porongo, como suporte, avaliando o efeito da dopagem com FeCl_3 (Fe^{+3}) na fotodegradação do corante rodamina B (RhB), sob radiação ultravioleta e visível. Destaca-se que este corante foi selecionado visto que é uma classe de corante utilizado industrialmente, principalmente no ramo têxtil, por exemplo, sendo que seu descarte incorreto no meio ambiente deriva alta nocividade à saúde pública. Para fins de comparação, titânio comercial (Evonil Aeroxide P25) foi utilizado.

2 | METODOLOGIA

2.1 Síntese do catalisador dopado

Para a síntese do catalisador dopado utilizou-se o método de impregnação do porongo com FeCl_3 (Vetec, P.A.), conforme adaptação da literatura (Da Silva *et al.*, 2016). Assim, a biomassa ficou sob agitação contínua (90 min) em uma solução aquosa contendo FeCl_3 (25 % m/m), seguido de calcinação (450 °C por 4 h). As nomenclaturas das amostras dopada e *in natura* foram Fe-porongo e porongo, respectivamente.

2.2 Técnicas de caracterização

Para a determinação da energia de *band-gap* (E_g) utilizou-se a espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis (DRS) pelo espectrofotômetro UV-Visível (Cary 100 Scan Spectrophotometers, Varian, Estados Unidos). A determinação da área específica (S_{BET}), diâmetro de poros (D_p) e volume de poros (V_p) das amostras foram possíveis por meio das isotermas de absorção e dessorção de nitrogênio (grau ultrapuro 99,99 %, White Martins) medidas a -196 °C em um equipamento Gemini 2375 Micromeritics (Micromeritics Gemini VII 2375 Series, Estados Unidos). Para a carga superficial das amostras utilizou-se o potencial zeta (PZ) em um equipamento da marca Malvern-Zetasizer® modelo nanoZS (ZEN3600, Reino Unido). Para determinar a análise

elementar das amostras com relação aos teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), utilizou-se o analisador Perkin Elmer M-CHNS/O modelo 2400 (Wellesley, MA, Estados Unidos). Baseado na análise CHN foi possível a determinação do poder calorífico superior (PCS) conforme literatura (TILLMANN, 1978).

2.3 Sistema catalítico

Para avaliação da atividade fotocatalítica utilizou-se um reator batelada (*slurry*), conforme adaptação da literatura (Da Silva *et al.*, 2016). Assim, para os ensaios fotocatalíticos, o catalisador ($0,7 \text{ g L}^{-1}$) foi adicionado em 50 mL da solução contendo o corante rodamina B (20 mg L^{-1} e $\lambda = 553 \text{ nm}$). O acompanhamento da fotodegradação foi realizado por meio de amostragem, nos tempos de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 min. Todos os ensaios fotocatalíticos foram realizados em duplicata (com erro menor que 5 %) e a radiação ajustada para $61,8 \text{ W m}^{-2}$ para ultravioleta (Radiômetro Cole-Parmer Instrument, Radiometer Series 9811, Estados Unidos).

2.4 Cinética heterogênea da reação fotocatalítica

Resultados experimentais indicam que a oxidação fotocatalítica de degradação de contaminantes se ajusta ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para reações unimoleculares (KONSTANTINO; ALBANIS, 2003; GAYA; ABDULLAH, 2008). A Equação (1), proposta por L-H, modela um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros: pré-equilíbrio de adsorção e reação superficial lenta. Matematicamente, a taxa de reação observada apresenta uma dependência com as concentrações do soluto pela expressão.

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{\kappa_s \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \quad (1)$$

Para sistemas onde o reagente encontra-se suficientemente diluído o termo $K C_i$ no denominador da Equação (1) é muito menor que 1, podendo ser desprezado. Desta maneira obtêm-se a Equação (2) que, quando integrada gera a Equação (3).

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \kappa_s \cdot K \cdot C_i \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{C_{io}}{C_i}\right) = \kappa_s \cdot K \cdot t = \kappa \cdot t \quad \text{ou} \quad C_i = C_{io} \cdot e^{-\kappa t} \quad (3)$$

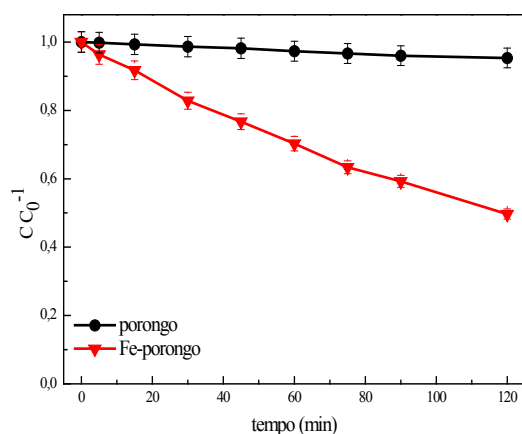
3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises de caracterização das amostras. A respeito dos valores de energia de band gap (E_g), a amostra Fe-porongo apresentou o menor valor de E_g (3,05 eV), enquanto para a biomassa residual de porongo não foi possível a sua determinação devido à não aplicação da função Kubelka-Munk. Sobre a carga superficial (PZ), a presença do dopante promoveu uma alteração de +13,8 mV para -6,90 mV, ajudando na atividade fotocatalítica, visto que o corante RhB é de natureza catiônica (SALLEH et al., 2011). O poder calorífico superior (PCS) foi determinado pela análise elementar, onde para a biomassa de porogo os teores foram de 46,86 %C, 5,98 %H e 0,16 %N, e a Fe-porongo com 4,58 %C, 5,15 %H e 0,41 %N, conferindo um PCS de 20,19 e 1,697 MJ kg⁻¹, respectivamente. Sobre as propriedades texturais, a presença do dopante Fe⁺³ proporcionou um aumento significativo na área superficial (7,33 para 70,80 m² g⁻¹), associado com a interação do Fe⁺³ com a biomassa residual, evitando a aglomeração e a sinterização das partículas do catalisador. Assim, destaca-se que a amostra Fe-porongo, pela sua compatibilidade de cargas com a RhB, considerável área específica e baixa energia E_g , apresenta características favoráveis para aplicação em fotocatalise heterogênea, como fotocatalisador.

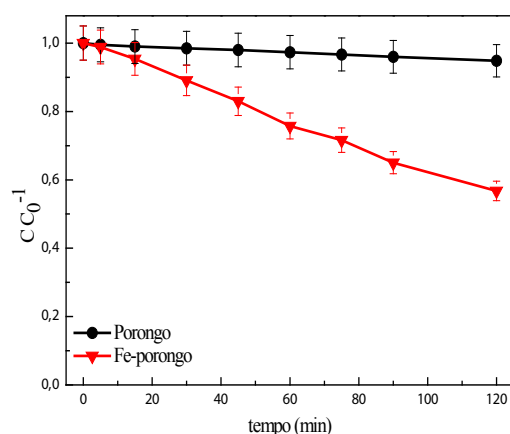
Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	Dp (nm)	Vp (cm ³ g ⁻¹)	λ (nm)	E_g (eV)	PZ (mV)
TiO ₂ (P25)	56	4,8	0,07	371,25	3,34	-24,0 ± 0,20
porongo	7,33	10,96	0,020	-	-	+13,8 ± 0,35
Fe-porongo	70,80	5,40	0,017	406,56	3,05	-6,90 ± 0,26

Tabela 1. Resultados das análises de caracterização da biomassa residual e Fe-porongo

A Figura 1a mostra a atividade fotocatalítica, sob radiação ultravioleta e a Figura 1b, sob radiação visível, após 120 minutos de reação de degradação do corante RhB. A amostra Fe-porongo apresentou a desempenho fotocatalítico maior, sob radiação UV (50,33 % e $k = 0,0059 \text{ min}^{-1}$) e visível (43,23 % e $k = 0,0046 \text{ min}^{-1}$), enquanto que o TiO₂ comercial apresentou 50,02 % ($k = 0,0057 \text{ min}^{-1}$, sob radiação UV) e 42,14 % ($k = 0,0043 \text{ min}^{-1}$, sob radiação visível), sob as mesmas condições. Este desempenho satisfatório do catalisador dopado pode ser justificado através das suas características texturais e estruturais, como maior área superficial (S_{BET}), menor energia da *band gap* (E_g) e potencial zera, proporcionando uma melhor difusão das moléculas de RhB e, assim uma melhor atividade fotocatalítica.



(a)



(b)

Figura 1. Atividade fotocatalítica de degradação corante sob (a) radiação UV e (b) radiação visível, após 120 minutos de reação

Além disso, ensaios preliminares de fotólise e adsorção foram realizados. Para os ensaios de fotólise, avaliou-se a degradação da RhB (na ausência do fotocatalisador) indicando que 14% e 4% de degradação por fotólise UV e visível, respectivamente, após 60 minutos de reação. Enquanto, testes de adsorção foram realizados com amostra dopada e porongo, sob as mesmas condições da reação fotocatalítica e sem a presença de radiação. Assim, 7,6 % e 11,6% foram os resultados de adsorção para as amostras porongo e Fe-porongo, respectivamente, indicando que não atuariam somente com adsorvente.

REFERÊNCIAS

DA SILVA, W.L.; *et al.* Photocatalytic degradation of rhodamine B, paracetamol and diclofenac sodium by supported titania-based catalysts from petrochemical residue: effect of doping with magnesium. *Water Science & Technology*, v. 74, n. 10, p. 2370-2383, 2016.

GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.** Journal of Photochemistry and Photobiology C, v. 9, p. 1-12, 2008.

LANGE, L.C.; *et al.* **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente fenton.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

KONSTANTINOOU, L.; ALBANIS, T. **Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 42, n. 4, p. 319-335, 2003.

SALLEH, M.A.M.; *et al.* **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural and solid wastes: A comprehensive review.** Desalination, v. 280, p. 1-13, 2011.

TILLMAN, D.A. **Wood as an energy resource.** Nova Iorque: Academic Press, 1978.

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA, UTILIZANDO TiO_2 E ZnO , DO ANTIOTIÓTICO METRONIDAZOL (MTZ) A PARTIR DA ESPECTROFOTOMETRIA

Luiza Barbosa Petersen Mendes

Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense
Niterói - Rio de Janeiro

Luciane Pimentel Costa Monteiro

Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense
Niterói - Rio de Janeiro

Leandro Vahia Pontual

Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense
Niterói - Rio de Janeiro

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação do Metronidazol (MTZ) a partir da fotocatalise, utilizando diferentes doses dos catalisadores ZnO e TiO_2 ($1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g L}^{-1}$), tempo de contato e concentração inicial de MTZ. O estudo foi realizado com soluções padrões considerando duas concentrações do MTZ, 6 mg L^{-1} e 24 mg L^{-1} . Os experimentos foram conduzidos em foto-reatores em escala laboratorial utilizando fonte artificial de UV em um período de 120 minutos. A avaliação da presença e concentração do MTZ, bem como os resultados após a fotocatalise, foi realizada através da técnica de espectrofotometria UV-vis. A atividade catalítica de ambos os catalisadores indica que o ZnO apresenta maiores taxas de oxidação que o TiO_2 quando

ambos os catalisadores foram comparados nas mesmas condições. Além disso, foi possível verificar que as concentrações do catalisador e do MTZ influenciam diretamente no resultado, sendo necessário utilizar uma quantidade ótima dos dois para que não haja diminuição na degradação do MTZ. Por fim, o UV/ ZnO foi identificado como uma técnica promissora para a remoção de antibióticos com alta eficiência em um tempo de reação relativamente curto e o melhor resultado foi encontrado no experimento com MTZ 6 mg L^{-1} e $\text{ZnO } 1,0 \text{ g L}^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVES: Antibióticos, metronidazol, fotocatalise heterogênea, espectrofotometria UV-Vis

ABSTRACT: The aim of this study was to evaluate the degradation of Metronidazole (MTZ) from photocatalysis using different catalyst dosage of TiO_2 and ZnO ($1,0 \text{ g L}^{-1}$ and $1,5 \text{ g L}^{-1}$), contact time and initial MTZ concentration. The degradation of MTZ was performed from standard solutions with a concentration 6 mg L^{-1} and 24 mg L^{-1} of antibiotic. The experiments were conducted in laboratory scale photo-reactors using artificial source of UV in a period of 120 minutes. An evaluation of the presence and concentration of metronidazole, as well as the results after photocatalysis, was performed through the UV-vis spectrophotometry technique. The catalytic activity of

both catalysts indicates that ZnO presents a higher oxidation rates than TiO₂ when both catalysts were compared under the same conditions. In addition, it was possible to verify that the concentrations of the catalyst and the MTZ directly influence the result, being necessary to use an optimum amount so that there is no decrease in the degradation of MTZ. Finally, UV/ZnO is identified as a promising technique for the removal of antibiotic with high efficiency in a relatively short reaction time and the best result was found in the experiment with MTZ 6 mg L⁻¹ and ZnO 1.0 g L⁻¹.

KEYWORDS: Antibiotics, metronidazole, heterogeneous photocatalysis, UV-vis spectrophotometry

1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, crescente atenção tem sido dada a compostos farmacêuticos, já que os mesmos são considerados como uma classe emergente de contaminantes aquáticos que vem sendo detectados em águas subterrâneas e superficiais. (Arias, 2013). A periculosidade ou a toxicidade no ambiente se dá justamente pelas substâncias que geralmente são desenvolvidas com o objetivo de combater determinadas doenças em seres humanos, mas que também podem afetar outros organismos vivos de uma forma ainda pouco estudada.

Estes compostos podem entrar no ambiente aquático após a sua ingestão e subsequente excreção sob a forma de compostos não metabolizados ou sem modificações. Várias pesquisas demonstraram que alguns compostos farmacêuticos não são eliminados durante os tratamentos de águas residuais e também não são biodegradados no ambiente (Kummerer, 2009). De fato, uma grande variedade de compostos farmacêuticos tem sido frequentemente encontrada em estações de tratamento de esgoto e rios em baixas concentrações (Fornazari, 2015; Silva, 2013). A disposição inadequada, como descarte de fármacos indesejados ou em excesso nos sanitários e pias e em lixo comum, acontece com frequência e geralmente contribui de forma significativa para presença dessas drogas em águas residuais, em águas superficiais e em lixiviados de aterros sanitários. Por isso, também se faz necessário tratar adequadamente os efluentes que contem produtos farmacêuticos antes de serem lançados ou tratar águas de admissão para estações de tratamento de água.

Os produtos farmacêuticos contem ingredientes ativos que foram projetados para ter efeitos farmacológicos e conferir benefícios significativos à sociedade. A ocorrência de produtos farmacêuticos no meio ambiente e água potável em níveis de traços (na faixa de nanogramas a baixos microgramas por litro) tem sido amplamente discutida e publicada na literatura na última década. Muitas pesquisas e estudos confirmaram a presença de produtos farmacêuticos em efluentes e águas residuais municipais, e estes foram identificados como uma fonte importante de fármacos na água potável. (Ternes, 1998)

A maioria dos antibióticos administrados entra nas matrizes ambientais por

diferentes maneiras, tais como: escoamento direto e excreção de fezes ou urina como drogas originais não metabolizadas ou metabólitos ativos e produtos de degradação. A ocorrência dos antibióticos acumulados nos ambientes naturais causa adversidades irreversíveis, ameaçando diretamente a função do ecossistema e diminuindo a taxa de degradação de poluentes. Isso também aumenta a resistência de bactérias contra drogas, espalhando os genes de resistência a antibióticos entre populações bacterianas. Esses fenômenos ameaçam a saúde do ser humano. (Ajoudanian, 2015; Nezamzadeh-Ejhieh, 2014).

O metronidazol (MTZ), de nome químico 1-(β - hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol (Figura 1), pertence à família dos nitroimidazóis e é usado no tratamento de infecções causadas pela bactéria anaeróbia e protozoários tais como: *Trichomonas vaginalis* e *Giardia lamblia* (Freeman et al, 1994). Esse composto é o principal fármaco do grupo do nitroimidazóis, possuindo atividade tóxica contra microorganismos, atacando a molécula de DNA dos mesmos (Bendesky et al, 2002). MTZ tem alta toxicidade, potencial mutagenicidade e efeitos carcinogênicos e, por isso, a sua eliminação das amostras de água/águas residuais é uma questão importante a ser pesquisada. Em geral, muitos antibióticos e outros poluentes orgânicos são não biodegradáveis e difíceis de serem completamente removidos da água/águas residuais por diferentes métodos como adsorção, ozonização, etc. Conseqüentemente, tais compostos podem acumular no meio aquático e causar algumas infecções consideráveis para os seres humanos (Derikvandi, 2017).

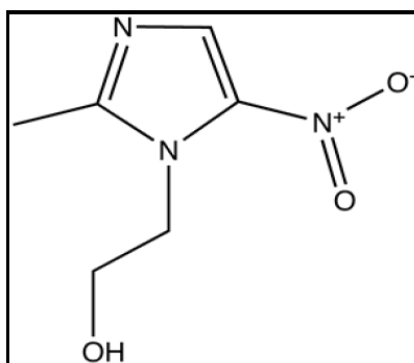


Figura 1: Fórmula estrutural do metronidazol

Os métodos empregados atualmente nas estações de tratamento de esgoto (ETE) e de água (ETA), tais como processos físicos, químicos e biológicos, não são suficientes para a remover totalmente estas substâncias. No Brasil, assim como em diversos países em desenvolvimento, existe uma expectativa maior de aparecimento de moléculas orgânicas complexas nas águas naturais por consequência da falta de sistemas públicos de coleta de esgoto. Segundo os dados mais recentes do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), divulgados em janeiro de 2017 e referentes a 2015, apenas 50,3% dos brasileiros têm acesso à coleta de esgoto, o

que significa que mais de 100 milhões de pessoas utilizam medidas alternativas para lidar com os dejetos – seja através de uma fossa, seja jogando o esgoto diretamente em rios.

Uma das alternativas disponíveis, com grande potencial de aplicabilidade para contornar os problemas ambientais provenientes da poluição causada por compostos farmacêuticos, são os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes processos se baseiam na geração de radicais livres (radical hidroxila – OH[•]) que possuem elevado potencial de oxidação e rápida cinética de reação que acarretam grande capacidade de mineralizar completamente os microcontaminantes e não somente a sua transferência de fase.

A fotocatalise recebeu grande importância nos últimos anos devido ao seu potencial para destruir uma ampla gama de poluentes inorgânicos em condições ambientais, sem a produção de produtos nocivos (Nezamzadeh-Ejhi, 2014). Além disso, a fotocatalise baseada em materiais semicondutores é um método bem sucedido de fotodegradação de poluentes orgânicos presentes na água e nas águas residuais. Neste método, os pares de elétrons foto-gerados (e⁻/h⁺) durante a irradiação de um material semicondutor por UV ou fóton visível reagem com oxigênio dissolvido e moléculas de água para produzir radicais superóxido e hidroxila, respectivamente, como oxidantes poderosos para destruir as moléculas orgânicas em fragmentos menores e, finalmente, em água e dióxido de carbono (Esmaili-Hafshejani, 2016; Derikvandi, 2017).

Entre vários semicondutores, o TiO₂ e ZnO tem sido utilizados como opções eficazes, baratas e não tóxicas para produção de fotocatalisadores para a degradação de uma ampla gama de diferentes poluentes nos últimos anos (Nezamzadeh-Ejhi, 2014). O TiO₂ (como composto estável para foto corrosão e corrosão química) provou ser o mais adequado para aplicações ambientais generalizadas. A banda de valência (E_{VB}) e as energias da banda de condução (E_{CB}) do TiO₂ são, respectivamente, estimado cerca de +3,1 e 0,1 V, o que significa que a sua energia de gap é de 3,2 eV, que pode absorver na região UV (comprimento de onda λ < 387 nm) (Zabihi-Mobarakeh, 2015). Embora o ZnO seja menos estudado, apresenta resultados promissores devido a sua atividade eletrônica semelhante ao TiO₂. Além disso, o ZnO recebeu recentemente mais atenção devido a sua boa estabilidade ambiental, ao seu baixo custo e alta atividade em diversos processos fotoquímicos, apresentando uma energia de band gap semelhante à do TiO₂ (3,2 eV) (Esmaili-Hafshejani, 2016). Alguns trabalhos publicados mostraram que o ZnO apresenta maior eficiência que o TiO₂ na degradação de alguns contaminantes. (Machado, 2011).

O processo fotocatalítico é iniciado quando um semicondutor absorve fótons com uma energia igual ou superior à sua banda, promovendo os elétrons da banda de valência ao nível de energia da banda de condução (Eq. (1)). Os elétrons na banda de condução (e⁻_{CB}) podem se recombinar com as vacâncias foto-geradas (buracos, h⁺_{VB}), diminuindo a eficiência do processo fotocatalítico (Eq. (2)). Por outro lado, os elétrons podem migrar para a superfície da partícula do catalisador sendo aprisionada

por moléculas de oxigênio adsorvidas, formando assim o ânion superóxido ($O_2^{\cdot-}$) aumentando a eficiência do processo (Eq. (3)). Em paralelo, as vagas geradas na banda de valência (h^+_{VB}) podem ser retidas na superfície do catalisador, promovendo a divisão de moléculas de água adsorvidas ou de ânions hidróxidos gerando radical hidroxila (HO^{\cdot}) (Eqs. (4) e (5)). Esses radicais hidroxila foram considerados os responsáveis pela oxidação da matéria orgânica devido a sua alta capacidade de oxidação. Finalmente, os buracos podem oxidar diretamente a matéria orgânica adsorvida conduzindo a intermediários oxidados (Eq. (6)) (Palominos et al, 2009):



Muitos experimentos indicam que a oxidação fotocatalítica de degradação de contaminantes pode ser avaliada a partir do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para reações unimoleculares. O modelo de L-H identifica três etapas principais: adsorção do reagente na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos, sendo a etapa de reação superficial mais lenta e responsável pela cinética da reação. A equação proposta por L-H modela um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros: pré- equilíbrio de adsorção e reação superficial lenta. Matematicamente, a taxa de reação observada apresenta uma dependência com as concentrações do soluto pela expressão abaixo (MACHADO, 2011).

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{\kappa_s \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \quad (7)$$

Onde:

$-r_i$ = taxa de reação

κ_s = velocidade específica da reação superficial

C_i = concentração do reagente

K = constante de adsorção do reagente na superfície do catalisador

Para sistemas onde o reagente encontra-se suficientemente diluído o termo $K C_i$ no denominador pode ser desprezado, pois é muito menor que 1 (MACHADO, 2011). Desta maneira, a equação fica:

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \kappa_s \cdot K \cdot C_i \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{C_{i0}}{C_i}\right) = \kappa_s \cdot K \cdot t = \kappa \cdot t \quad \text{ou} \quad C_i = C_{i0} \cdot e^{-\kappa t} \quad (9)$$

Nesta última equação as constantes de reação superficial (κ_s) e de equilíbrio de adsorção (K) são contidas em uma única constante k , denominada de constante cinética aparente da reação. O gráfico de $\ln C_{i0}/C_i$ versus tempo representa uma linha reta, sendo k dado pelo coeficiente angular (MACHADO, 2011).

Neste contexto, o principal objetivo desse trabalho foi avaliar a degradação do antibiótico metronidazol (MTZ) pelo processo de fotocatalise heterogênea a partir da técnica de espectrofotometria UV/Visível. Os experimentos fotocatalíticos foram realizados, utilizando o TiO_2 e ZnO como catalisadores, em um sistema contínuo com recirculação total. As taxas de degradação e eficiência foram comparadas e discutidas, com base no tempo, entre as duas concentrações definidas do MTZ (6 e 24 mg L^{-1}) e dos catalisadores (1,0 e 1,5 g L^{-1}).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O metronidazol (100% de pureza) foi fornecido por uma empresa farmacêutica. Óxido de zinco P.A. (pureza mínima 99%) e dióxido de titânio (com grau de pureza de 99,4%, coloração branca e na forma de pó) foram adquiridos da Synth e utilizados sem mais purificação. NaOH 1 M e H_2SO_4 1 M foram obtidos da Merck e usados para ajustar o pH. A solubilização e as diferentes concentrações foram preparadas em água deionizada (DI).

2.2 Procedimento experimental

Uma alíquota de 100mL da solução aquosa do MTZ foi colocada em um erlenmeyer de 250 mL erlenmeyer junto com catalisador, a solução foi misturada por um agitador magnético. O pH foi ajustado até 7,0 a partir das soluções de H_2SO_4 1M e NaOH 1M. A solução foi mantida no escuro por 30 minutos com o intuito de alcançar o equilíbrio de adsorção na superfície do catalisador. Os experimentos fotocatalíticos foram realizados em um reator de fluxo em escala laboratorial, o qual não concentra irradiação UV e baseia-se na irradiação de uma lâmina de solução. O composto-alvo passa em fluxo dentro de mangueiras de silicone e tubos de vidro delgado. (Figure 2a).

Esse processo ocorreu dentro de uma incubadora (Figura 2b) para garantir a temperatura do processo em 20°C a fim de eliminar mais uma variável no estudo, ou seja, para que o experimento ocorresse sem a interferência da temperatura, e também

evitar o caimento da taxa global de reação. E foi equipado com duas fontes de UV que possuem 2 lâmpadas de emissão de radiação UV (Figura 2c), uma de onda curta (254 nm) e a outra de onda longa (365 nm), ambas de 6W de potência. Elas foram colocadas uma em cada lado dos tubos delgados onde estava passando a solução de MTZ.

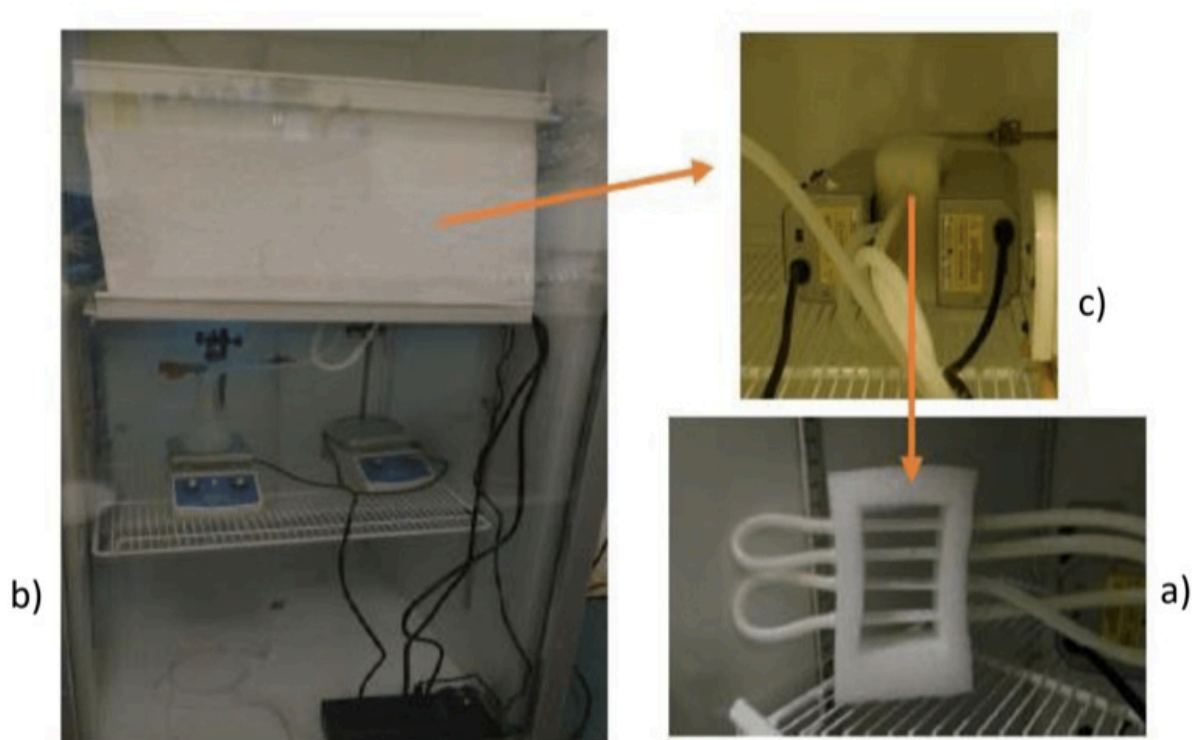


Figura 2: Esquema do reator fotocatalítico

2.3 Parâmetros operacionais

A concentração da solução do MTZ foi definida a partir de dados da literatura, considerando que a dose excretada de MTZ não modificado é considerada de 6-18% (Lansky and Halling-Sorensen, 1997), e também a partir de estudos feitos em laboratório a fim de definir os melhores parâmetros a serem utilizados no estudo em questão.

As concentrações dos catalisadores TiO_2 e ZnO foram definidas a partir de dados da literatura e de estudos feitos a fim de definir os valores ideais para o estudo. O aumento da concentração do catalisador acima de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ produz uma melhoria na degradação do antibiótico. Desta forma, para uma solução de metronidazol de 6 e 24 mg L^{-1} , as concentrações estudadas dos catalisadores foram $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g L}^{-1}$ (Shemer et al, 2007; Palominos et al, 2009).

O pH é considerado um fator importante, pois influencia a propriedade de carga da superfície do semiconductor. A partir dos dados da literatura (Shemer et al, 2007; Palominos et al, 2009) e, considerando o cenário da Estação de Tratamento de Esgoto, o pH estudo foi definido entre 6,5 e 7,0 para os dois catalisadores.

2.4 Método analítico

Com a finalidade de se obter informações sobre absorção na região do visível da solução de MTZ, foram testadas algumas condições de análise, variando a concentração do MTZ no meio.

A avaliação foi realizada para acompanhar a degradação do metronidazol usando a técnica de espectrofotometria de absorção no UV/visível através do equipamento Espectrofotômetro Shimadzu UV 1800, caminho óptico de 10 mm, varredura em comprimentos de onda de 190 a 1100 nm. As análises foram realizadas a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Após o período de equilíbrio, as lanternas e o agitador foram ligados. Uma amostra de 10 mL foi retirada a cada 30 minutos e conservada em recipiente escuro para posterior análise. Durante os experimentos, a solução do reator foi constantemente agitada e mantida a uma temperatura de 20°C por 120 minutos no máximo. A amostra foi filtrada usando membrana de filtração de $0,2\ \mu\text{m}$ para eliminação do catalisador. A determinação quantitativa da concentração de MTZ foi realizada usando espectrofotômetro. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e os valores médios são citados como resultados com o erro padrão não excedendo 5%.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5 Espectro MTZ

Os resultados obtidos para o comportamento espectrométrico do MTZ com o objetivo de elucidar melhor o mecanismo de absorção desse analito em diferentes concentrações. Os testes demonstraram que o composto apresenta máxima absorbância em 320 nm e que o espectro não se modifica em diferentes meios, conforme observado na Figura 3.

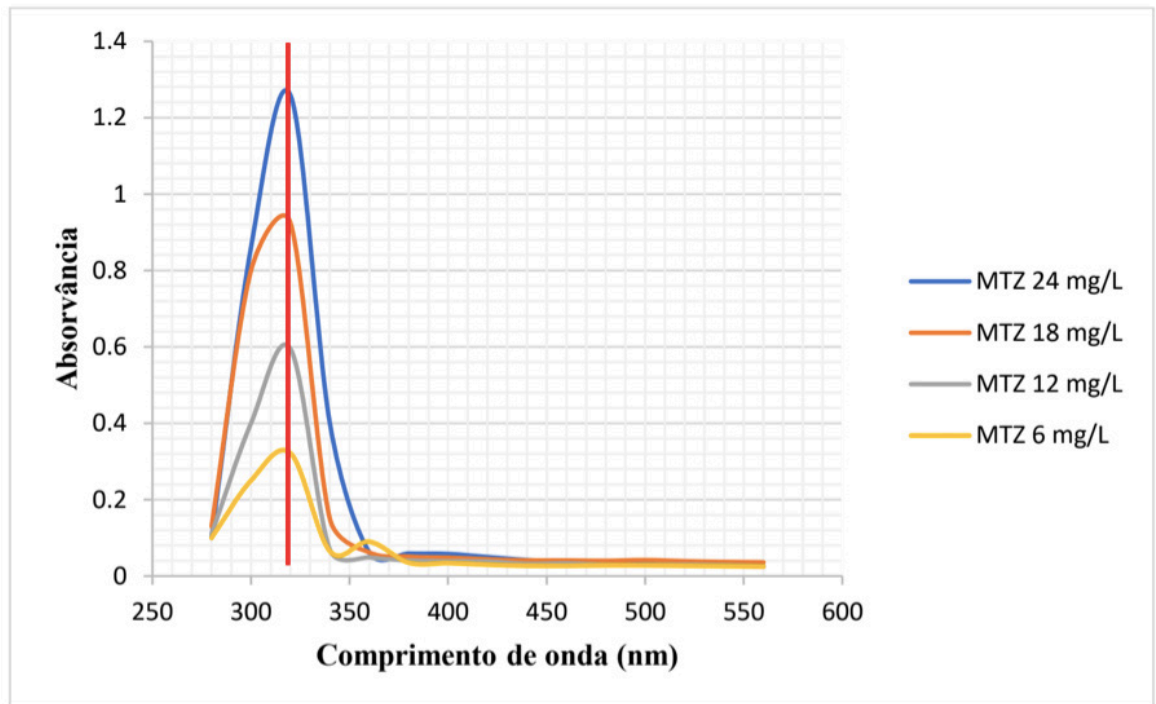


Figura 3: Espectros de absorção UV-Vis na presença de diferentes concentrações de MTZ

Foi possível verificar que o composto sofreu aumentos da absorbância quando as concentrações foram aumentando e que não houve modificação significativa no perfil espectral. Não foram identificadas mudanças como o deslocamento do lambda máximo, ou aumento da linha base.

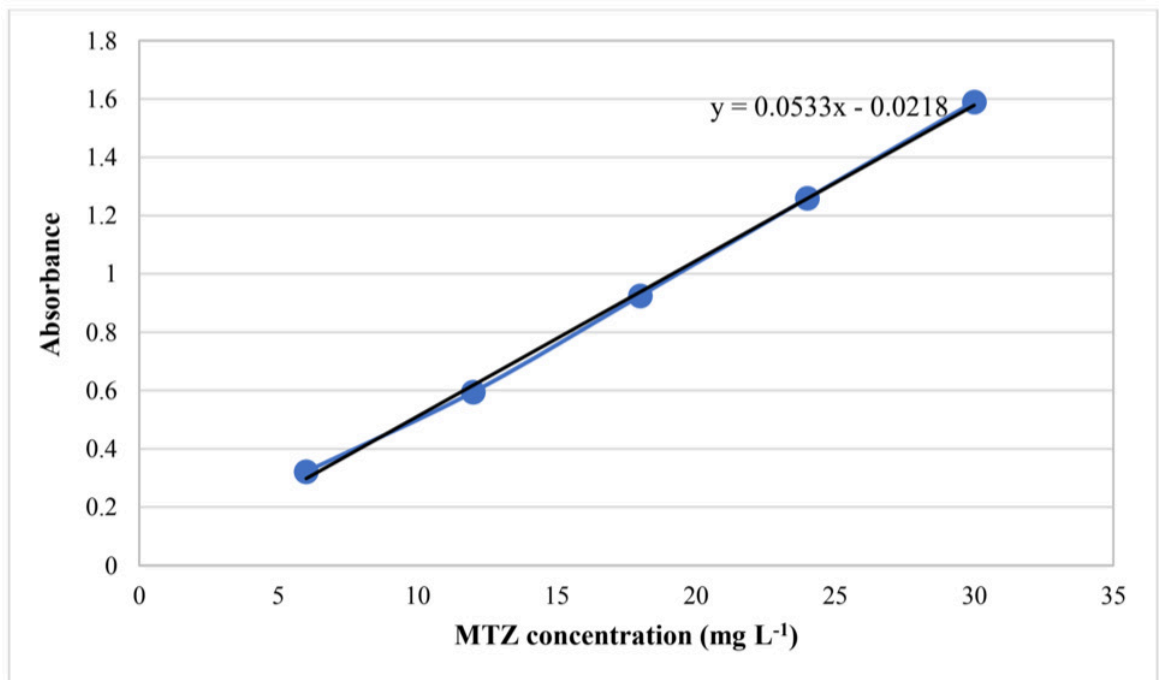


Figura 4: Curva analítica do MTZ, considerando as concentrações 6, 12, 18, 24 e 30 mg L⁻¹ (R² = 0,9986)

A lei fundamental da espectrofotometria é a Lei de Beer-Lambert, comumente

chamada de Lei de Beer. Esta lei relaciona a absorvância (A) com a concentração (c) da espécie absorvente, de acordo com a expressão: $A = \epsilon lc$, sendo ϵ a absorvidade e l a distância pela qual a luz se desloca. Sabendo que $l = 1 \text{ cm}$, a equação fica: $A = \epsilon c$.

Com ajuste da curva da Figura 4 é possível determinar a absorvidade do MTZ a partir do coeficiente angular ($K=0,0533$) resultante do ajuste, como demonstrado abaixo:

$$\epsilon = K/l = 0,0533/1 = 0,0533 \text{ L/mg.cm} = 53,3 \text{ L/g.cm} \quad (10)$$

A partir do valor da absorvidade, pode-se calcular a absorvidade molar multiplicando pela massa molar do MTZ, como demonstrado a seguir:

$$\epsilon = 53,3 \times 171 = 9114,3 \text{ L/mol.cm} \quad (11)$$

Estas informações são importantes para verificar a capacidade ou não do MTZ absorver a radiação UV, pois pode afetar negativamente o desempenho do fotocatalisador nas reações fotocatalíticas, visto que o MTZ se tornaria um concorrente para o fotocatalisador na captação da radiação.

Portanto, este resultado mostra que grande parte da radiação UV será absorvida pelo MTZ nas reações de fotocatalise, já que a sua absorvidade molar é elevada e isso implica diretamente na eficácia da absorção de luz pela substância. Dessa forma, pode-se concluir que a técnica é adequada para a determinação da degradação do MTZ e que baixas concentrações de substâncias podem facilmente ser detectadas.

3.6 Avaliação de degradação do MTZ

A avaliação da degradação foi realizada com base na redução da absorvância em um comprimento de onda de 320 nm. A amostra foi coletada no momento inicial (tempo 0), antes do processo de fotocatalise, e a cada 30 minutos até completar 120 minutos de reação.

3.6.1 Processo UV/ZnO

Para observar o efeito da concentração de ZnO foi fixada em $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g L}^{-1}$. As condições experimentais foram baseadas em duas concentrações diferentes de MTZ, pH 6,5 e tempo de irradiação de 120 minutos. A Figura 5 mostra o efeito da concentração do catalisador ZnO na fotodegradação, considerando a concentração de MTZ como 24 mg L^{-1} . Já a Figura 6 mostra o efeito da concentração do catalisador ZnO na fotodegradação, considerando a concentração de MTZ como 6 mg L^{-1} .

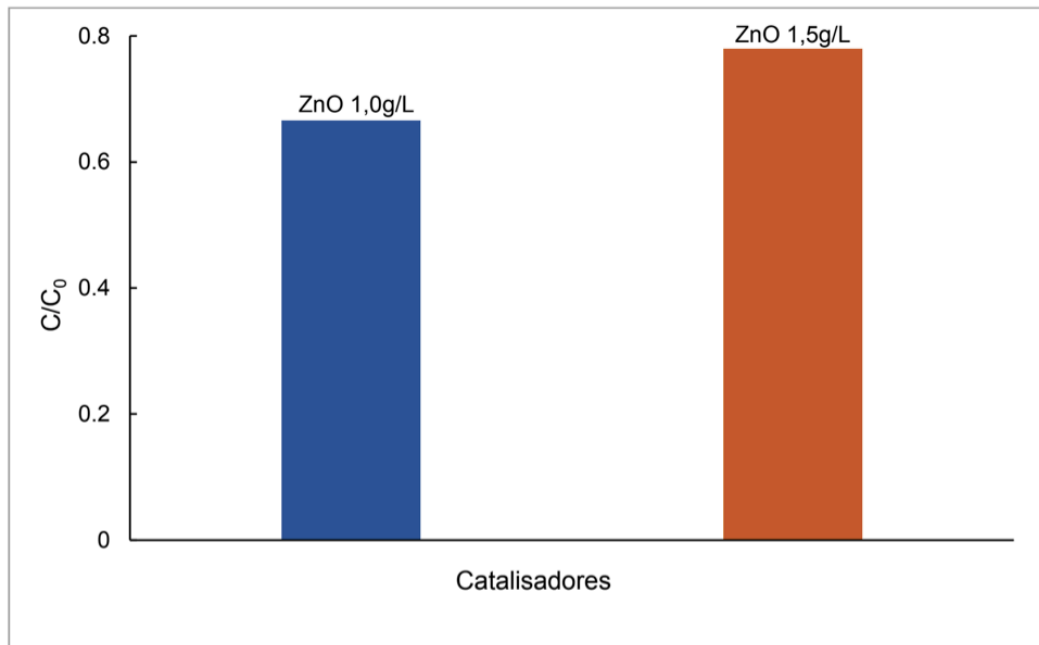


Figura 5: Efeito da concentração do catalisador ZnO na fotodegradação do MTZ (24 mg L⁻¹), pH 6,5

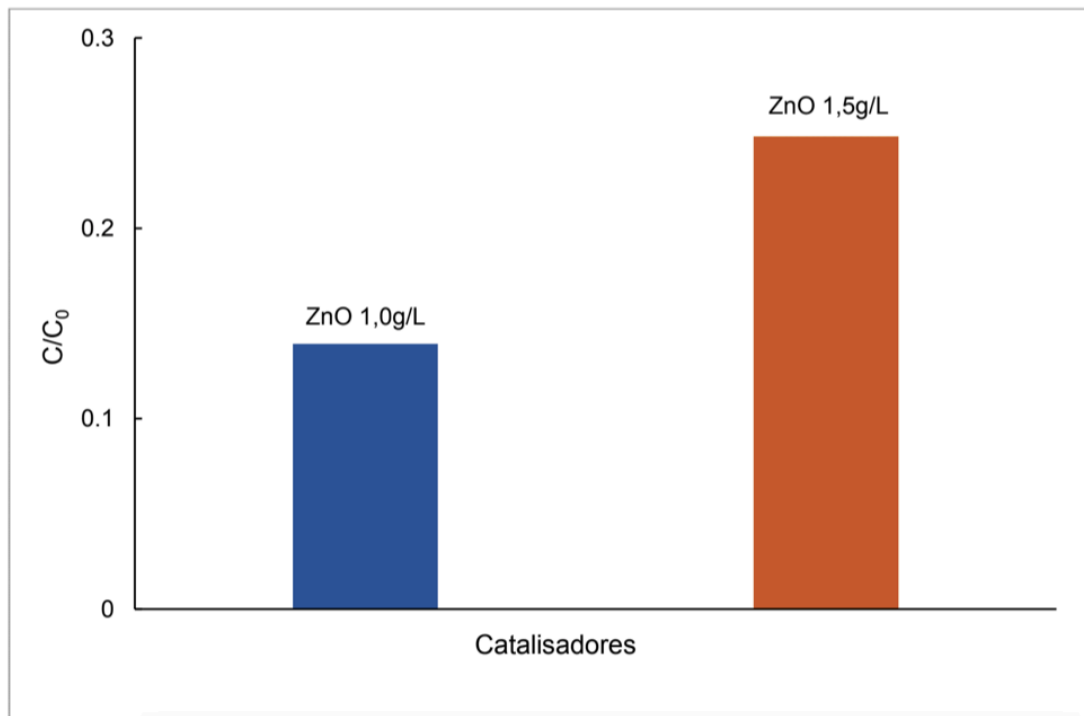


Figure 6: Efeito da concentração do catalisador ZnO na fotodegradação do MTZ (6 mg L⁻¹), pH 6,5

A partir das Figuras 5 e 6 é possível afirmar que a concentração de MTZ diminui em todos os experimentos, apresentando melhor resultado no caso onde a amostra continha MTZ 6 mg L⁻¹ e ZnO 1,0 g L⁻¹.

3.6.2 Processo UV/TiO₂

As mesmas condições dos experimentos do catalisador ZnO foram utilizadas no caso da reação catalisada por TiO₂. A Figura 5 mostra o efeito da concentração

do catalisador TiO_2 na fotodegradação, considerando a concentração de MTZ como 24 mg L^{-1} . Já a Figura 6 mostra o efeito da concentração do catalisador TiO_2 na fotodegradação, considerando a concentração de MTZ como 6 mg L^{-1} .

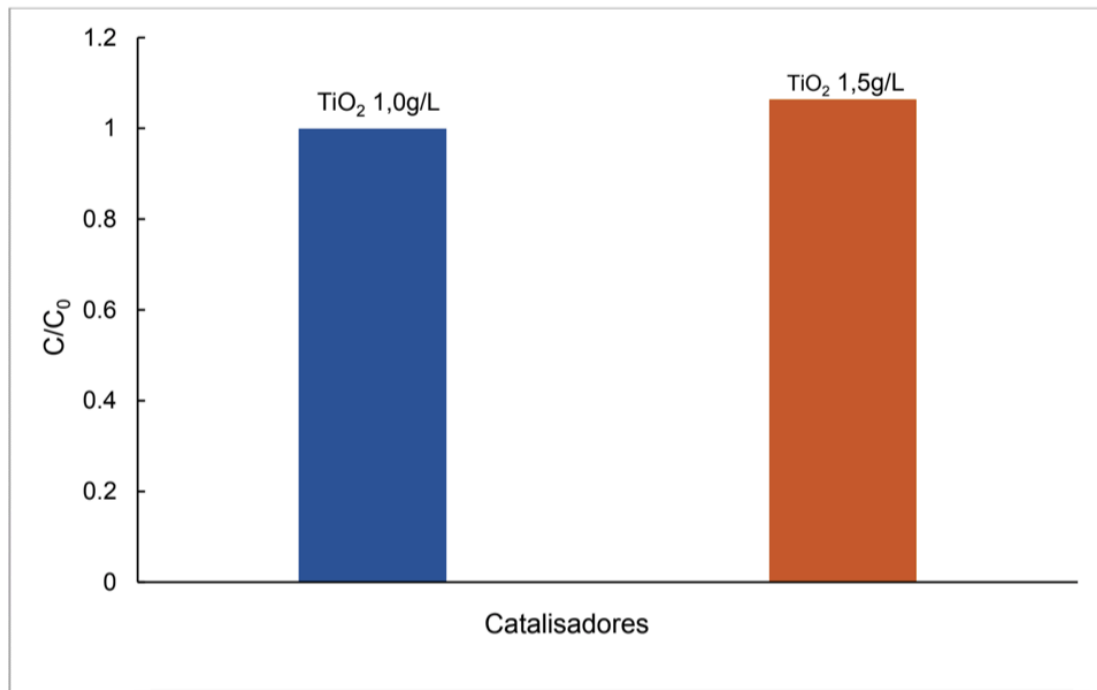


Figure 7: Efeito da concentração do catalisador TiO_2 na fotodegradação do MTZ (24 mg L^{-1}), pH 6,5

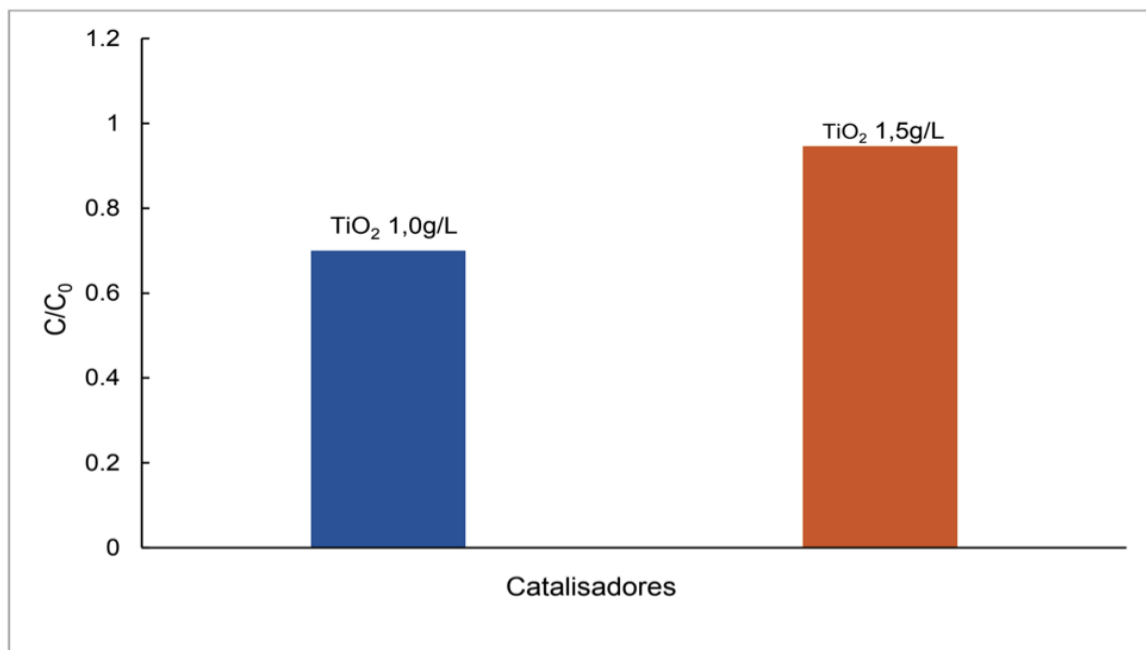


Figure 8: Efeito da concentração do catalisador TiO_2 na fotodegradação do MTZ (6 mg L^{-1}), pH 6,5

A partir das Figuras 7 e 8 é possível verificar que não houve alteração significativa na concentração do MTZ ao longo, exceto no caso onde a amostra continha 6 mg L^{-1} e ZnO $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

A presença de TiO_2 nas amostras após a filtração foi provavelmente o fator

determinante que impediu a leitura correta das concentrações de MTZ durante o processo de fotocatalise. Mesmo com todos os cuidados experimentais, observou-se que a purificação completa das amostras não pode ser obtida com o equipamento disponível no laboratório. Portanto, não foi possível tirar conclusões satisfatórias sobre os experimentos com TiO_2 suspenso, pois os resultados dos experimentos não mostraram variações significativas.

Portanto, a reação fotocatalítica utilizando ZnO apresentou os melhores resultados, principalmente o experimento da amostra de MTZ 6 mg L^{-1} e ZnO $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Por outro lado, as reações com TiO_2 não mostraram bons resultados. Os resultados obtidos nesses experimentos não apresentaram reprodutibilidade confiável, uma vez que os valores obtidos apresentaram grande discrepância entre eles.

De acordo com estudos já realizados, a degradação aumenta com o aumento da concentração do catalisador, pois aumentando a quantidade do catalisador o número de sítios ativos aumenta na superfície do fotocatalisador e também provoca um aumento no número de radicais OH que podem participar na degradação na solução do poluente. No entanto, o aumento na concentração do catalisador acima da quantidade ótima provoca uma redução na taxa de degradação por causa dos efeitos de espalhamento e triagem de luz. Assim, pode-se concluir que o aumento da concentração do catalisador acima do valor ideal pode não ser vantajoso tanto em vista da agregação das partículas do catalisador quanto da redução do campo de irradiação devido aos fenômenos de dispersão da luz (Nezamzadeh-Ejhi, 2013). A quantidade de fotocatalisador a ser usado deve manter um equilíbrio entre esses efeitos opostos.

Já o aumento da concentração de MTZ, até uma quantidade ótima, aumenta a eficiência da degradação. Como a vida dos radicais hidroxila é muito curta (apenas alguns nanossegundos), eles só podem reagir onde eles são formados. O aumento da quantidade de moléculas de MTZ por volume aumenta consequentemente a probabilidade de colisão entre matérias e espécies oxidantes, levando a um aumento na degradação. É provável que a eficiência da degradação diminua com um aumento da concentração inicial do MTZ acima de 24 mg L^{-1} . A diminuição da degradação com o aumento da concentração de MTZ pode ser devido a duas razões. Com quantidades crescentes de MTZ, mais moléculas de MTZ serão adsorvidas na superfície do fotocatalisador e os sítios ativos do catalisador serão reduzidos. Portanto, com o aumento da ocupação da superfície do catalisador, a geração de radicais hidroxila será diminuída. Além disso, o aumento da concentração de MTZ pode levar a redução do número de fótons que chegam à superfície do catalisador. Quanto mais luz for absorvida por moléculas de MTZ, mais a excitação de partículas fotocatalíticas por fótons será reduzida. Como resultado, a luz incidente será largamente desperdiçada e aumentará a excitação do radical precursor. Estas são as maiores razões prováveis para a redução da degradação fotocatalítica em comparação com o aumento da concentração do MTZ (Nezamzadeh-Ejhi, 2010). Portanto, acima de uma quantidade ótima, a adsorção pode tornar-se tão alta que pode interferir no processo fotocatalítico

subsequente, uma vez que os fótons gerados podem não conseguir atingir a superfície catalítica devido ao bloqueio promovido pela substância orgânica.

4 | CONCLUSÃO

Considerando todos os experimentos, observou-se que o melhor resultado foi a amostra contendo MTZ 6 mg L⁻¹ e ZnO 1,0 g L⁻¹. Entretanto, os experimentos realizados com TiO₂ não apresentaram um bom resultado de degradação, uma vez que não houve redução significativa na concentração de MTZ.

A não degradação de amostras contendo TiO₂ pode ter ocorrido devido à deposição do catalisador nos tubos de vidro finos, diminuindo assim a eficiência do processo e devido à concentração dos catalisadores acima do ideal após a filtração. Sistemas fotocatalíticos operados com o catalisador em suspensão podem gerar maiores taxas de degradação do fármaco, de acordo com a literatura, mas a separação do catalisador ao final do processo torna-se mais trabalhosa e na maioria das vezes não é satisfatória, pois muitas partículas finas o catalisador permanece na solução final. Outro ponto é que o catalisador de TiO₂, de acordo com a literatura, pode ser restrito na presença de radiação ultravioleta devido a sua alta band-gap, explorando menos de 5% do espectro solar.

Portanto, é necessário avaliar outras formas para que não haja interferência e iniciar novos estudos considerando todas as possíveis interferências. Esses estudos adicionais podem ser feitos: usando HPLC para avaliar as interferências que podem estar ocorrendo; troca de tubos finos por tubos de quartzo; o aumento do fluxo da bomba, a fim de reduzir a perda do catalisador; uso de concentrações mais baixas de catalisador e o uso de um sistema laminar.

REFERÊNCIAS

AJOUDANIAN, N., NEZAMZADEH-EJHIEH, A. *Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalixin*. Mater. Sci. Semicond. Proces. 36 (2015) 162-169.

ARIAS, D. G.. Contaminantes emergentes, seus efeitos no meio ambiente e desafios para novos mecanismos de purificação de água. Revista Ciência do Ambiente, UNICAMP, 2013.

BENDESKY, A.; MENÉNDEZ, D.; OSTROSKY-WEGMAN, P, *Is metronidazole carcinogenic?* Mutation Research, 511, 133-144, 2002.

BUTH, D. F. *Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado*. Tese de M. Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CHEN, D.; RAY, A.K. *Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension*. Water Research, v. 32, n. 11, p. 3223-3234, 1998.

DERIKVANDI H., NEZAMZADEH-EJHIEH, A. *Comprehensive study on enhanced photocatalytic*

activity of heterojunction ZnS-NiS/zeolite nanoparticles: Experimental design based on response surface methodology (RSM), impedance spectroscopy and GC-MASS studies. *J. of Colloid and Interface Sci.* 490 (2017) 652-664.

DERIKVANDI H., NEZAMZADEH-EJHIEH, A. *Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: Effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature.* *J. Hazard Mater* 321(2017) 629-638.

DOBIÁS, L., et al. *Genotoxicity and carcinogenicity of Metronidazole.* *Mutation Research*, n. 317, p. 177-194, 1994.

ESMAILI-HAFSHEJANI, J., NEZAMZADEH-EJHIEH, A. *Increased photocatalytic activity of Zn(II)/Cu(II) oxides and sulfides by coupling and supporting them onto clinoptilolite nanoparticles in the degradation of benzophenone aqueous solution.* *J. Hazard Mater* 316 (2016) 194-200.

FORNAZARI, A.L.T. *Degradação de fármacos em água pelo acoplamento dos processos ferro zero e fenton.* Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

FREEMAN, C. D.; KLUTMAN, N. E.; LAMP, K. C. *Metronidazole: a therapeutic review and update.* *Drugs*, v. 54(5), p. 679-708, 1997.

GARCÍA-LÓPEZ, E., MARCI, G., SERPONE, N., HIDAKA, H.. *J. Phys. Chem. C* 111, 18025, 2007.

GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. *Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems.* *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, p. 1-12, 2008.

HARIHARAN, C. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 304, p. 55, 2006.

KUMMERER, K. *The presence of pharmaceutical in the environment due to human use- present knowledge and future challenge.* *Journal of Environmental Management*, 90, 8, 2354-2366, 2009.

LANZKY, P.F., HALLING-SORENSEN, B. *The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms.* *Chemosphere*, v. 35, n. 11, p. 2553-2561, 1997.

MACHADO, T.C. *Degradação fotocatalítica de rosuvastina em solução aquosa empregando ZnO em suspensão. Cinética, subprodutos e toxicidade.* Tese de M. Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

PALOMINOS, R., et al. *Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspension.* *Catalysis Today* v. 144, p. 100-105, 2009.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A., GHANBARI-MOBARAKEH, Z. *Heterogeneous photodegradation of 2,4-dichlorophenol using FeO doped onto nano-particles of zeolite P.* *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 668-676.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A., HUSHMANDRAD, S. *Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst.* *Appl. Catal. A: Gen.* 338 (2010) 149-159.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A., KARIMI-SHAMSABADI, M. *Decolorization of a binary azo dyes mixture using CuO incorporated nanozeolite-X as a heterogeneous catalyst and solar irradiation.* *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 631-641.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A., KHORSANDI, S. *Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite.* *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 937-946.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A., SHIRZADI, A. *Enhancement of the photocatalytic activity of Ferrous Oxide by doping onto the nano-clinoptilolite particles towards photodegradation of tetracycline*. Chemosphere 107 (2014) 136–144.

PEIRÓ, A. M., *et al.* *TiO₂ photocatalysed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 30, p. 359-373, 2001.

SILVA, R. *Tratamento convencional de esgotos sanitários e o banheiro seco*. Universidade de Ribeirão Preto, Guarujá, 2013.

SHEMER, H. KUNUKCU, Y. K, LINDEN, K. G. *Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes*. Chemosphere, v. 63, p. 269-276, 2006.

TAFFAREL, S. R. *Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa*. Tese de M. Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

VIDAL, *et al.* *Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO₂ aqueous suspensions*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 79, p. 213-219, 1994.

ZABIHI-MOBARAKEH, H., NEZAMZADEH-EJHIEH, A. *Application of supported TiO₂ onto Iranian clinoptilolite nanoparticles in the photodegradation of mixture of aniline and 2, 4-dinitroaniline aqueous solution*. J. Ind. Eng. Chem. 26 (2015) 315-321.

CARACTERIZAÇÃO DE CÁPSULAS DE CAFÉ PÓS CONSUMO VISANDO A RECICLAGEM NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Coordenação de Engenharia Têxtil – Docente,
Apucarana – Paraná

Priscilla Sayuri Nakazawa

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Coordenação de Engenharia Têxtil – Docente,
Apucarana-Paraná

Ana Maria Ferrari

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Coordenação de Engenharia Química – Docente,
Apucarana – Paraná

Ana Claudia Ueda

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Coordenação de Engenharia Química – Docente,
Apucarana – Paraná

RESUMO: As máquinas de café expresso em cápsula tornaram o preparo do café muito mais rápido e prático. No entanto, com semelhante rapidez são gerados resíduos provenientes do descarte das cápsulas e esses que deveriam ser reutilizados ou reciclados, em detrimento da disposição em aterros sanitários, na realidade não o são. Diante disso, o uso de cápsulas de café pela indústria têxtil pode ser uma potencial via de reciclagem, dando uma adequada destinação a esses resíduos. Para tanto, foi realizada a caracterização das cápsulas pelas técnicas espectroscopia na região do infravermelho com transformada de

Fourier (FTIR) e termogravimétrica (TG). Por essas técnicas pode-se verificar a presença de polipropileno, porém não foram eficientes na identificação das outras camadas. Portanto, sugeriu-se a utilização de outras técnicas para caracterização, que em conjunto com as informações já obtidas, torne possível a reciclagem das cápsulas de café para obtenção de filamentos têxteis.

PALAVRAS-CHAVE: Cápsulas de café. FTIR. TG. Polipropileno. Poli(etileno-co-álcool vinílico). Indústria têxtil.

CHARACTERIZATION OF COFFEE CAPSULES AFTER CONSUMPTION IN VIEW OF RECYCLING IN THE TEXTILE INDUSTRY

ABSTRACT: The espresso coffee machines fed by capsules made coffee preparation much quicker and more practical. However, waste from the capsules' disposal is generated and not reused or recycled as it should, opposing to its disposal in landfills. Therefore, the use of coffee capsules by the textile industry may be a potential recycling route, giving an adequate destination for these residues. For this purpose, the characterization of the capsules by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry were performed. By these techniques, the presence of polypropylene could

be verified, but they were not efficient in the identification of the other layers. Therefore, it was suggested to use other techniques for characterization, which together with the information already obtained, make it possible to recycle the coffee capsules to obtain textile filaments.

KEYWORDS: Coffee capsules. FTIR. TG,. Compatibilizing agent. Polypropylene. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol). Textile industry.

1 | INTRODUÇÃO

A máquina de café expresso com sistema de cápsula tem seu uso cada vez mais difundido mundialmente. Esse sistema contribuiu muito para facilitar o preparo do café expresso e as cápsulas por apresentarem alta resistência, fornecem proteção à luz, à umidade e ao oxigênio, conservando o aroma e o sabor. Apesar das vantagens, surgem algumas preocupações sobre a quantidade de resíduos gerados por esse sistema (BOLTON, 2015).

A Keurig Green Mountain, em 2015, vendeu mais de 9 bilhões de suas tradicionais monodoses em cápsulas de café plásticas (GELLES, 2016). As melhores estimativas dizem que uma fileira de K-Cups seria suficiente para circundar o globo 10,5 vezes (BRADBURY, 2015). Sua concorrente, a Nespresso, estima que vendeu 28 bilhões de cápsulas em todo o mundo entre 1986 e 2013.

A Halo (2017), uma empresa que só vende seus produtos em cápsulas de café completamente biodegradáveis, afirma que 39.000 cápsulas de café a nível mundial são produzidas a cada minuto, com até 29.000 destas enviadas para aterro. Assim, embora as empresas classifiquem as cápsulas como objetos recicláveis, a maioria delas não estão sendo recicladas.

Em decorrência dessa situação, a pressão por alternativas para a utilização desse material pós-consumo aumenta. A indústria têxtil pode surgir como opção para a reciclagem dessas cápsulas, a exemplo das garrafas de polietileno tereftalato (PET), que vem sendo utilizadas na produção de fibras de poliéster. Cerca de 40% das garrafas PET utilizadas na Europa são agora reprocessadas em fibras, reduzindo diariamente grandes quantidades de lixo no meio ambiente e oceanos (PERFORMANCE DAYS, 2016).

No entanto, atualmente são mais de 70 empresas atuantes no segmento de cápsula, apenas no mercado brasileiro (BUREAU, 2015). Assim, a depender da marca, a composição da cápsula pode ser alterada, incluindo diferentes elementos e materiais e podendo se enquadrar em duas categorias principais: cápsulas de alumínio e plástico.

Para o reprocessamento pela indústria têxtil é importante que se trate de cápsulas de plástico, mais especificamente de um polímero termoplástico. As cápsulas de plástico são, em sua maioria, feitas de poliolefinas, mais especificamente polipropileno (PP). As cápsulas de polipropileno são vantajosas no que diz respeito ao consumo

de energia e eliminação, mas impõem exigências aumentadas no mecanismo de perfuração e na proteção do aroma (QBO COFFEE GMBH, 2016). Para superar a desvantagem das pobres propriedades de barreira ao oxigênio do PP, que prejudicam o sabor e aroma, algumas empresas utilizam uma camada de EVOH ou EVAL (Etilen-Vinil Álcool) intercalada entre duas camadas de PP (COZZOLINO et al., 2015).

Portanto, este artigo visa explorar a potencialidade da reciclagem das cápsulas de café no âmbito têxtil, com a caracterização desse material pelas técnicas analíticas de espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) e termogravimetria (TG). Assim, caso se trate de um polímero termoplástico pode-se propiciar a não deposição das cápsulas em aterros ao oferecer uma alternativa mais adequada aos resíduos.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Nas análises, foram utilizadas cápsulas da Nestlé, provenientes da máquina NESCAFÉ Dolce Gusto, modelo Gênio II. As amostras foram lavadas com água e detergente para retirada da matéria orgânica e, secas à temperatura ambiente.

2.1 Caracterização das cápsulas

2.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

Os espectros de absorção da cápsula de café foram obtidos utilizando um espectrômetro Varian, modelo FTIR-700, no modo ATR (refletância total atenuada), localizado no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), sendo realizado na faixa de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Os resultados foram analisados utilizando o software OriginPro versão 8 e a biblioteca espectral da NICODOM (NICODOM, 2017).

2.1.2 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento SHIMADZU TGA-50, com a utilização de cadinhos de platina com massa de amostra $\sim 7\text{ mg}$ em atmosfera de argônio (50 mL min^{-1}), com razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

Na Figura 3 estão incluídos os espectros FTIR obtidos das cápsulas de café em comparação com o espectro do PP puro. O espectro de FTIR revela bandas próximas

as de absorção características de ligações CH presentes no polipropileno, ou seja, estiramento de grupos CH/CH₂/CH₃ entre 2850 e 2980 cm⁻¹, deformação angular de grupos CH₃ em 1376 e 1454 cm⁻¹, estiramento de ligações CH₃ em 1167 cm⁻¹ e deformação angular dos grupos CH em 899 cm⁻¹. Pode-se observar também o conjunto de absorções 1167, 997, 899 e 841 cm⁻¹ que são relacionadas ao polipropileno isotático (AFONSO, 2008; CHIPARA et al., 2011).

A principal variação que se pode observar é o aumento da região de 3600-3000 cm⁻¹ que corresponde ao alongamento da ligação OH potencialmente unidades de álcool vinílico. No entanto, observa-se também o surgimento de uma banda de absorção em 1744 cm⁻¹ referente ao estiramento C=O de carbonila de éster, devido a interação dos grupos pendentos da resina adesiva e os grupos OH do EVOH (WAGNER JUNIOR; MOUNT III; GILES JUNIOR, 2014; BOTROS, 1994).

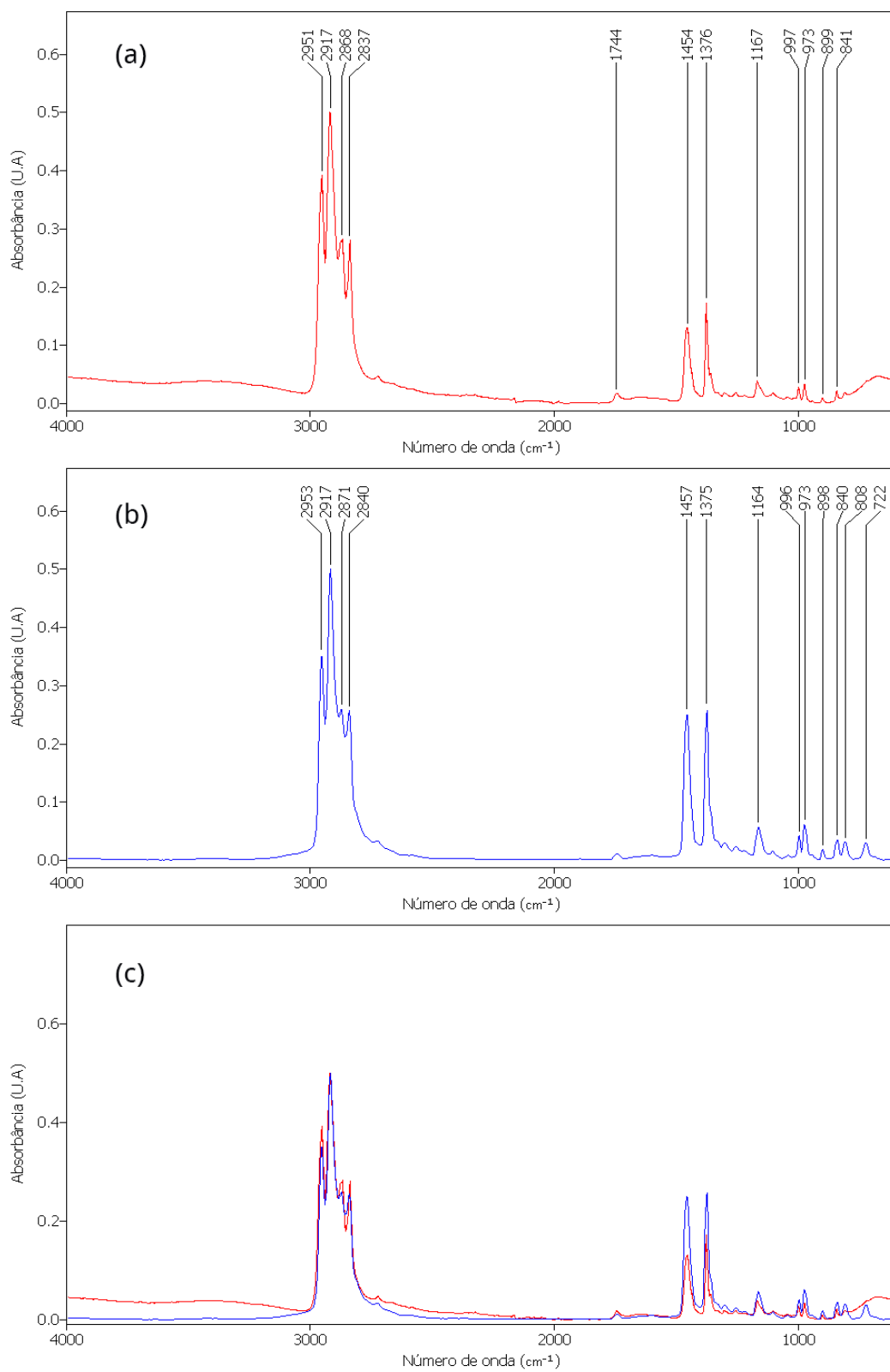


Figura 3 – Espectros FTIR – (a) cápsula; (b) PP puro; (c) comparação.

Fonte: Autora, 2017.

As atribuições das bandas para as cápsulas de café são apresentadas na Tabela 2.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuições
2951	V _a (CH ₃)
2917	V _a (CH ₂)
2868	V _s (CH ₂)
2837	V _s (CH ₂)
1744	V C=O
1454	δ _a (CH ₃) e δ _s CH ₂
1376	δ _s (CH ₃)
1167	δ _a CH ₃
997	ω (C=C vinil) δ CH ρ CH ₃ , ω CH ₂
973	ω (C=C trans) ou δ CH ₃ , ν C-C
899	ρ CH ₃ , ρ CH ₂ , δ CH
841	ρ CH ₂

Tabela 2 – Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho das cápsulas de café.

Abreviação: V_a = estiramento assimétrico; V_s = estiramento simétrico; δ = scissoring (deformação angular simétrica no plano); ρ = rocking (deformação angular assimétrica no plano); t = twisting (deformação angular assimétrica fora do plano); ω = wagging (deformação angular simétrica fora do plano).

Os dados obtidos por FTIR-ATR sugerem, então, que uma das camadas da amostra é constituída de polipropileno, mas não foi tão conclusiva quanto a presença de EVOH por apresentar poucas bandas características de poliálcoois.

3.2 Termogravimetria (TG)

A Figura 4 apresenta as curvas TG e DTG para as cápsulas de café. São destacadas as temperaturas de decomposição inicial (T_i) e a temperatura da taxa máxima de degradação (T_m) para comparação com os valores encontrados na literatura de EVOH e PP puro (Tabela 3) (BECKER et al., 2011; JIANG; QIAO; SUN, 2006).

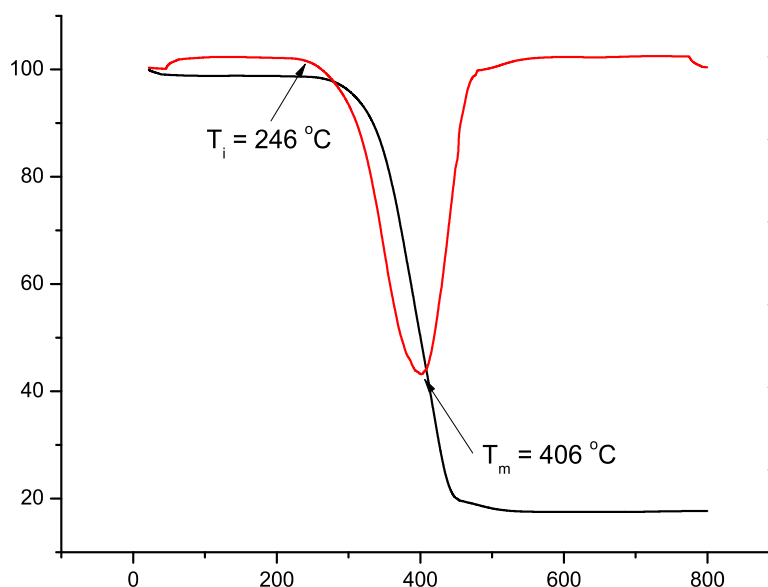


Figura 4 – Curva TG/DTG da cápsula de café.

Fonte: Autora, 2017.

Na curva TG tem-se que a porcentagem de massa residual da cápsula de café, resultante da análise termogravimétrica em temperatura de até 800 °C, foi de 17,69%. Esse resíduo pode ser correlacionado com partículas da folha de extração de alumínio que ainda possam ter ficado na amostra.

A curva DTG mostra que a maior degradação ocorre em um estágio. A T_i é de cerca de 246°C, que em comparação aos valores de PP puro está bem próximo, com uma variação de 1°C, já quando comparado com EVOH puro a variação é de 104°C. Em congruência T_m ficou 8 °C superior ao PP puro, apresentando um valor de 406 °C, e cerca de 16 °C superior ao EVOH puro.

Material	T_i (°C)	T_m (°C)
Cápsula de café	246	406
PP	247	398
EVOH	360	390

Tabela 3 – Temperaturas de perda de massa

Fonte: Autora, 2017; Becker et al., 2011; Jiang; Qiao; Sun, 2006.

Os valores próximos de T_i e T_m da amostra e do PP, sugerem a presença desse polímero na amostra. Quanto à presença de EVOH não foi possível determinar pelas curvas TG e DTG. Em geral, a quantidade presente de EVOH em embalagens multicamadas é de ~3%, ou seja, uma quantidade muito pequena foi analisada, o que explicaria a não detecção de faixas de degradação desse material (BUNTINX et al., 2014).

No entanto, o conhecimento dos valores de temperatura de degradação das cápsulas de café será útil para seu processamento, uma vez que se deve atingir temperaturas altas para o derretimento, sem exceder a temperatura de degradação para conservar suas propriedades.

3.3 Aplicação na Indústria Têxtil

Nas análises ficou evidente que um dos compostos da cápsula é o PP, no entanto, sugere-se a presença também de EVOH. De modo geral, o EVOH não influi significativamente nas análises, pois tanto os espectros FTIR como os dados da TG/DTG se assemelham ao do PP puro. Segundo estudos realizados, somente a partir de 5% de EVOH é que as propriedades mecânicas são afetadas, especialmente a resistência ao impacto do material (COTREP, 2017). À vista dessas informações, uma alternativa para os resíduos de cápsulas de café seria sua reciclagem para a

fabricação de filamentos de PP.

O PP compreende aproximadamente cerca de 8,5% de toda matéria-prima têxtil produzida mundialmente. É uma das fibras sintéticas que tem crescimento mais rápido, representando a quarta posição nesse *ranking*. Em 2014, a produção mundial de fibra de polipropileno era de aproximadamente 6 milhões de toneladas métricas. A fibra de PP representa mais de 90% da produção de fibra de poliolefina (MATHER, 2015; RESEARCH AND MARKETS, 2017).

A crescente utilização do PP pode ser atribuída a várias propriedades como a sua baixa densidade, alta rigidez cristalina, alta resistência química e bacteriana (MURAHARI; RAO, 2013).

Variando as condições de polimerização, fiação e processamento, é possível influenciar nas propriedades das fibras de PP. Para a formação de fibras têxteis é normalmente utilizada exclusivamente a configuração isotática do polímero. O PP isotático forma uma estrutura de duas fases compreendendo um material cristalino e não cristalino, sendo o grau de cristalinidade normalmente na ordem de 50-65%.

Para a fabricação das fibras de PP é utilizada a fiação convencional por fusão. O processo de fiação úmida apresenta maior velocidade, baixo custo e simplicidade operacional, o que o torna o processo de maior conveniência para geração de fibras (BRITO et al., 2013). Neste processo, os grânulos de PP são primeiramente conduzidos para um funil que alimenta a extrusora. Na extrusora, o polímero passa por várias áreas de aquecimento para que ocorra a sua fusão, o que o torna fluidificado para sua passagem por um conjunto de filtros, que remove as impurezas. Para a obtenção das fibras, o polímero fundido deve atravessar uma fieira contendo pequenos orifícios e passar por uma zona de arrefecimento que as solidifica (KOTEK et al., 2009).

Estas fibras têm uma ampla gama de aplicações, uma vez que sua produção é simples e barata, e além disso, proporciona também um notável desempenho tecnológico. No entanto, nas análises houve uma porcentagem significativa de resíduos, e a depender das impurezas e contaminantes presentes é inadequada a utilização das fibras advindas das cápsulas de café no vestuário. Porém, este material poderia ser aplicado em áreas técnicas e indústrias, como em sistemas agrícolas, pelos denominados agrotêxteis, que são produzidos a partir de filamentos contínuos de polipropileno sobrepostos direcionalmente ou desordenadamente formando uma manta consolidada termicamente (MORIYA, 2012). Constitui-se em um material não tecido leve e poroso, promovendo a passagem de água e gases, tal como 85% da radiação que chega à sua superfície (ABINT, 2000).

O agrotêxtil é um material comumente utilizado para a proteção de plantas, proporcionando um ambiente favorável ao crescimento e fornecendo proteção ao cultivo. Isso se dá através do uso de mantas de proteção que são divididas em três categorias: resistente às intempéries; contra insetos e animais e; contra a radiação solar (MOGAHZY, 2009).

Outra área técnica e industrial para aplicação dos filamentos têxteis reciclados seria

a construção civil, com o uso do reforço têxtil ao invés do reforço de aço convencional para o concreto. A utilização do reforço têxtil resulta em maior durabilidade, uma vez que as barras de aço estão sujeitas à corrosão, o que pode causar a destruição do concreto, além de reduzir a seção transversal efetiva da área das barras e conseqüentemente aumentando as tensões na estrutura (GRIES et al., 2016).

Os concretos reforçados com fibras são considerados como materiais compósitos, deste modo são constituídos de, no mínimo, duas fases distintas: matriz e reforço. Considera-se como matriz no concreto reforçado com fibras o próprio concreto, e as fibras como o material de reforço (MEDEIROS, 2012).

Ainda na construção civil, encontra-se a aplicação dos geotêxteis, que assim como o agrotêxtil, são formados pela estrutura de não tecidos, portanto, são fabricados com filamentos contínuos ou fibras cortadas, distribuídas direcionalmente ou ao acaso, os quais são podem ser consolidadas por três tipos de processos: agulhagem, processo térmico e resinagem (NASCIMENTO, 2017).

O geotêxtil proporciona ao solo boa resistência à tração, uma vez que esse já é resistente sob compressão. Este material pode ser utilizado em muitas construções, desempenhando as funções de drenagem (coleta e condução de um fluido), filtração (retenção de partículas do solo), separação (evita a mistura de materiais de composição diferentes) e reforço (melhora as características mecânicas de uma estrutura geotécnica) (COSTA, 1999; NASCIMENTO, 2017).

Portanto, as aplicações de fibras de PP são diversas e são inúmeros estudos que apresentam as vantagens de seu uso em áreas técnicas e industriais. Além disso, como já mencionado, ele é fabricado por fiação por fusão, o processo menos complexo para fibras sintéticas e considera-se que apresenta pouco impacto ambiental por se quimicamente inerte. Então, a depender das características obtidas com a reciclagem das cápsulas pós-consumo para fabricação de filamentos têxteis esse poderá ter uma ampla gama de aplicações.

4 | CONCLUSÃO

As técnicas FTIR e TG conseguiram detectar a presença do PP nas cápsulas de café. No entanto, pela literatura, essas se tratam de material multicamadas. Algumas bandas que surgiram no espectro FTIR sugerem a presença de poliálcoois, como o EVOH, mas para confirmação deste resultado seria necessária a utilização de outras técnicas para a caracterização completa desse material, a exemplo da microscopia óptica (MO) para identificação da quantidade de camadas; calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinação das temperaturas de fusão e/ou microscopia acoplada ao FTIT (MIC/FTIR) para visualização do espectro de cada camada.

A porcentagem de massa residual resultante da termogravimetria foi de 17,69%, que pode estar correlacionada com partículas da folha de extração de alumínio que ainda possam ter ficado na amostra. Resultado que demonstra ineficiência da remoção

manual e a necessidade de uso de solventes ou ácido apropriado para dissolver e remover esses contaminantes, para que não interfiram no processamento posterior.

Pode-se identificar que se trata de um PP isotático, configuração utilizada na fabricação de filamentos têxteis. Portanto, uma vez que a composição das outras camadas, possivelmente EVOH, não interferiram significativamente nas análises, foi sugerida a utilização das cápsulas de café na fabricação de filamentos têxteis.

No entanto, por se tratar de um material que está em contato com alimentos e por apresentarem impurezas e contaminantes provenientes das outras camadas, sua aplicabilidade é mais adequada nas áreas técnicas e industriais, como na agricultura com os agrotêxteis, conferindo proteção ao cultivo e na construção civil com os geotêxteis, proporcionando resistência à tração, além de outras áreas.

REFERÊNCIAS

ABINT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE NÃO TECIDOS. **Agrotêxtil: Uma nova alternativa de proteção para a agricultura.** 2000. Disponível em: <<http://www.abint.org.br/pdf/agrotextil.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

AFONSO, J. S. **Estudo comparativo das propriedades fundamentais das redes de polipropileno usadas no tratamento da incontinência urinária de esforço.** 2008. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2008.

BECKER, D. et al. Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 1, p.7-12, 2011.

BOLTON, D. Precision Manufacturing is Essential to Capsule Success. **STIR Tea & Coffee Industry International**, v. 4, n. 1, p. 50–54, abr. 2015.

BOTROS, Maged et al. New Developments of Plexar® Tie-Layer Adhesives in Flexible and Rigid Applications. In: TAPPI EUROPEAN PLACE CONFERENCE, 17., 2015, Nice. **Conference proceedings**. Nice: Tappi, 2015. p. 1 - 29.

BRADBURY, M. **Are Single-Serve Coffee Pods Sustainable? The Answer Might Surprise You....** 2015. Disponível em: <<http://www.buschsystems.com/recycling-bin-news/2015/10/are-single-serve-coffee-pods-sustainable-the-answer-might-surprise-you/>>. Acesso em: 29 mar. 2017.

BRITO, C. A. R. et al. Poliacrilonitrila: processos de fiação empregados na indústria. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 6, p. 764–770, 2013.

BUNTINX, M. et al. Evaluation of the Thickness and Oxygen Transmission Rate before and after Thermoforming Mono- and Multi-layer Sheets into Trays with Variable Depth. **Polymers**, Switzerland, v. 6, n. 12, p.3019-3043, 22 dez. 2014.

BUREAU DE INTELIGÊNCIA COMPETITIVA DO CAFÉ. **Relatório Internacional de Tendências do Café.** 4. ed. Lavras: Ufla, 2015.

CHIPARA, M. et al. Fourier transform infrared spectroscopy and wide-angle X-ray scattering: Investigations on polypropylene-vapor-grown carbon nanofiber composites. **Journal Of Applied Polymer Science**, Lincoln, v. 125, n. 1, p.353-360, 19 dez. 2011.

COSTA, C. M. L. **Fluência de geotêxteis.** 1999. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geotecnia,

Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

COTREP. **Influência of EVOH on recycling of PP packaging**. Disponível em: <http://www.cotrep.fr/fileadmin/contribution/mediatheque/avis-generaux/anglais/packaging-and-additives/Cotrep_AG53_EVOH_in_PP.pdf>. Acesso em: 1 nov. 2017.

COZZOLINO, C. A. et al. An alternative approach to control the oxygen permeation across single-dose coffee capsules. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 4, p. 19–25, 2015.

GELLES, D. **Keurig's New K-Cup Coffee Is Recyclable, but Hardly Green**. 2016. Disponível em: <http://www.nytimes.com/2016/04/17/business/energy-environment/keurigs-new-k-cup-coffee-is-recyclable-but-hardly-green.html?_r=0>. Acesso em: 28 mar. 2017.

GRIES, T et al. Manufacturing of textiles for civil engineering applications. In: TRIANTAFILLOU, Thanasis (Ed.). **Textile Fibre Composites in Civil Engineering**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2016. p. 3-22.

JIANG, W.; QIAO, X.; SUN, K. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Carbohydrate Polymers**, Cambridge, v. 65, n. 2, p.139-143, jul. 2006. Elsevier BV.

HALO. **Halo Sustainability**. 2017. Disponível em: <<https://halo.coffee/pages/sustainability>>. Acesso em: 30 mar. 2017.

KOTEK, R et al. Production methods for polyolefin fibers. In: UGBOLUE, Samuel C. O. (Ed.). **Polyolefin Fibres: Industrial and Medical Applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. p. 185-261.

MATHER, R. R. Synthetic textile fibres: polyolefin, elastomeric and acrylic fibres. In: SINCLAIR, Rose (Ed.). **Textile and Fashion: Materials, Designing and Technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. p. 115-137.

MEDEIROS, A. **Estudo do comportamento à fadiga em compressão do concreto com fibras**. 2012. 201 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MOGAHZY, Y. E. El. **Engineering textiles: integrating the design and manufacture of textile products**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009.

MORIYA, G. A. D. A. **PRAZO DE VALIDADE DE ESTERILIZAÇÃO DE MATERIAIS UTILIZADOS NA ASSISTÊNCIA À SAÚDE: Um estudo experimental**. 2012. 96 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MURAHARI, K.; RAO, R. MOHAN. Effects of Polypropylene fibres on the strength properties Of fly ash based concrete. **International Journal of Engineering Science Invention**, v. 2, n. 5, p. 13–19, maio 2013.

NASCIMENTO, T. S. **Sistema radículas das gramas cultivadas em gramaturas de geotêxtil sob irrigação subsuperficial**. 2017. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2017.

NICODOM. **Nicodom IR Demo Library**. 2017. Disponível em: <<http://www.ir-spectra.com/polymers/>>. Acesso em: 5 nov. 2017.

QBO COFFEE GMBH (United States of America). Louis Deuber; Rüdiger Ternité; Robert Stein. **Portion capsule for preparing a brewed product and a method for producing said portion capsule**. US nº US 20160325862 A1, 24 dez. 2013, 11 dez. 2014. 2016.

PERFORMANCE DAYS. **Recycled? – Challenges & Opportunities**. 2016. Disponível em: <<https://www.performancedays.com/24-7-sourcing/performance-archive/focus-topic/recycled.html>>. Acesso em: 2 abr. 2017.

RESEARCH AND MARKETS. **Polypropylene Fiber Market - Trends And Forecasts (2015-2020)**: Growing Demand For Carpets, Hygiene, Medical Applications & Geotextiles. Disponível em: <<https://www.businesswire.com/news/home/20160128006178/en/Polypropylene-Fiber-Market---Trends-Forecasts-2015-2020>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

WAGNER JUNIOR, J. R; MOUNT III, Eldridge M.; GILES JUNIOR, H.F. **Extrusion**: the definitive processing guide and handbook. 2. ed. Kidlington: Elsevier, 2014.

APPLICATION OF THE MARKOV CHAIN MONTE CARLO METHOD TO ESTIMATION OF PARAMETERS IN A MODEL OF ADSORPTION-ENHANCED REACTION PROCESS FOR MERCURY REMOVAL FROM NATURAL GAS

Josiel Lobato Ferreira

Universidade Federal do Pará - UFPA, Faculdade
de Engenharia Química
Belém - PA

Diego Cardoso Estumano

Universidade Federal do Pará - UFPA, Faculdade
de Engenharia de Bioprocessos
Belém - PA

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ,
Escola de Química
Rio de Janeiro - RJ

Emanuel Negrão Macêdo

Universidade Federal do Pará - UFPA, Faculdade
de Engenharia Química
Belém - PA

ABSTRACT: A mathematical model proposed in the literature for the adsorption of mercury was solved numerically. This model involved the diffusion in the adsorbent particle, followed by a chemical reaction inside the solid matrix. The model was obtained based on the differential mass balance for the solute in a volume element bed with an equation involving diffusion and a first-order chemical reaction. For the direct solution of the problem, the Method of Lines (MOL) was applied to simplify the system of Partial Differential Equations (PDEs) into a system of time dependent Ordinary Differential

Equations (ODEs). For the estimation of parameters, simulated measurements were generated with a normal distribution, with the direct solution as the mean and deviations of 10% regarding the maximum value of the exact solution. The sensor is located at the exit of the bed. Lastly, based on the sensitivity analysis, two parameters were chosen and estimated by the Markov Chain Monte Carlo (MCMC) method regarding the Gaussian distribution as a prior distribution to unknown parameters. In the estimation, the mean equal to the reference value with a standard deviation of 10% of the reference values. The results showed that the method was able to reproduce the reference values with relative errors of less than 3% for both the parameters.

KEYWORDS: Mercury removal, Natural gas, Markov Chain Monte Carlo Method.

1 | INTRODUCTION

Mercury can be released either from natural and anthropogenic sources. Anthropogenic sources of mercury are commonly the combustion of fossil fuels associated with energy or heat production in power plants and waste incineration plants. These contribute for approximately 70% of total emissions into the atmosphere (UNEP, 2008). Furthermore,

mercury is subject to many studies due to its adverse effects on human health, high toxicity and bio-accumulative properties (CAMARGO *et al.*, 2014).

The reference work provides a process model that comprises the superficial adsorption of mercury, the diffusion in the adsorbent particle and the chemical reaction in the solid matrix. The chemical reaction mechanism is included in the model in order to explain the high capacity for mercury fixation of the adsorbents that were used, previously confirmed by leaching stabilization results and heat treatment tests. In the simulations was observed the influence of mercury fixation on the dynamic behavior of the fixed bed column. The model proposed by CAMARGO *et al.* (2014) describing the removal of mercury from gaseous streams using modified hydroxyapatites is given by the following equations:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_f}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon} \frac{\partial C_f}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} &= 0; \quad t > 0; \quad 0 < z < L \\ \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} &= \frac{15D_{if}}{R_p^2} (q_{Rp} - \bar{q}) - \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t}; \quad t > 0; \quad 0 < z < L \\ \frac{\partial q_{RQ}}{\partial t} &= k (q_{RQm} - q_{RQ}) \bar{q}; \quad t > 0; \quad 0 < z < L \\ C_f &= 0; \quad \bar{q} = 0; \quad q_{RQ} = 0 \quad \text{at } t = 0 \\ C_f &= C_{f0} \quad \text{at } z = 0; \quad \text{where } q_{Rp} = HC_f \quad (\text{Henry's Law}) \end{aligned} \tag{1-7}$$

The parameter K was calculated by the expression $k = H(1-\varepsilon)/\alpha\varepsilon$ and the arbitrary parameter $\alpha = 10^6$ was chosen to maintain the magnitude of the non-dimensional variables near unit (CAMARGO *et al.*, 2014).

2 | MARKOV CHAIN MONTE CARLO (MCMC) METHODS

Advancements in computational methods allowed for Bayesian inference to expand its applicability. Among other methods, Markov Chain Monte Carlo stands out and is known simply as MCMC. There are several algorithms used for the definition of Markov Chains and that are suitable for Bayesian inference such as Metropolis, Metropolis-Hastings, Gibbs-Sampler, and hybrids. The most common MCMC technique is the Metropolis-Hastings algorithm (GAMERMAN, 1997, ORLANDE *et al.*, 2011), which is the technique presented in this work. The implementation of the Metropolis-Hastings algorithm starts with the selection of a proposal distribution $p(P^*, P^{(t-1)})$, which is used to draw a new candidate state P^* , given the current state $P^{(t-1)}$ of the Markov chain. Once the proposal distribution is selected, the Metropolis-Hastings sampling algorithm can be implemented by repeating the following steps:

1. Sample a Candidate Point P^* from the proposal distribution $p(P^*, P^{(t-1)})$.

2. Calculate the acceptance factor:

$$AF = \min \left[1, \frac{\pi(\mathbf{P}^* | \mathbf{Y}) p(\mathbf{P}^{(t-1)} | \mathbf{P}^*)}{\pi(\mathbf{P}^{(t-1)} | \mathbf{Y}) p(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{(t-1)})} \right] \quad (8)$$

3. Generate a random value U , which is uniformly distributed on $(0, 1)$.

4. If $U \leq AF$, set $\mathbf{P}^{(t)} = \mathbf{P}^*$. Otherwise, set $\mathbf{P}^{(t)} = \mathbf{P}^{(t-1)}$.

5. Return to step 1 while some convergence criteria is not satisfied.

Therefore, a sequence is generated to represent the posterior distribution. Inferring on this distribution is obtained from inference on the samples $\{\mathbf{P}^{(1)}, \mathbf{P}^{(2)}, \dots, \mathbf{P}^{(n)}\}$. However, we note that values of $\mathbf{P}^{(i)}$ must be ignored while the chain has not yet converged to equilibrium (the warm-up period). In this work, the proposal was chosen as a random walk in the form:

$$\mathbf{P}^* = \mathbf{P}^{(t-1)} + \omega \mathbf{P}^{(t-1)} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (9)$$

where $\boldsymbol{\varepsilon}$ is a random vector with a standard normal distribution, i.e., $\boldsymbol{\varepsilon} \sim N(0,1)$ and ω is the search step.

3 | RESULTS

To select the parameters to be estimated, a sensitivity analysis was performed, evaluating the magnitude and the linear dependence between the parameters. From this analysis, there was noticed a linear dependence between ω and K . Since these parameters show high and close magnitudes, any choice would be acceptable. It was also observed a linear dependence between R_p and D_{if} , and the parameter R_p showing a higher magnitude. Nonetheless, as the radius of the particle can be determined effortlessly, by means of a particle size analysis, the parameters chosen for the estimation were K and D_{if} .

Table 1 displays the results of the estimates (mean \pm standard deviation) of the parameters K and D_{if} . A 10% deviation of simulated measurements and a deviation of parameters for the Gaussian distribution were also used. For the mean and standard deviation calculations of the estimates, the warm-up period, defined as the number of states required for the estimated value to begin to oscillate around a mean, was neglected. In both two analyzed scenarios, 5000 states were used in the Markov Chain. Figures 1 and 2 exhibit the breakthrough curves for Cases 1 and 2, respectively, for the dimensionless concentration and in Figures 4 to 6 the evolution of the Markov Chains for the two parameters estimated in each analyzed case.

	Case 1		Case 2	
	Mean (μ) \pm standard deviation (σ)	Exact (CAMARGO <i>et al.</i> , 2014)	Mean (μ) \pm standard deviation (σ)	Exact (CAMARGO <i>et al.</i> , 2014)
k (-)	1.9674 \pm 0.0050	1.9474	2.4557 \pm 0.0655	2.5089
D_{if} (m ² /s)	4.1508 $\times 10^{-14}$ \pm 3.7701 $\times 10^{-15}$	4.1929$\times 10^{-14}$	3.4857 $\times 10^{-15}$ \pm 3.6000 $\times 10^{-16}$	3.5627$\times 10^{-15}$

Table 1: Estimated parameters for each case.

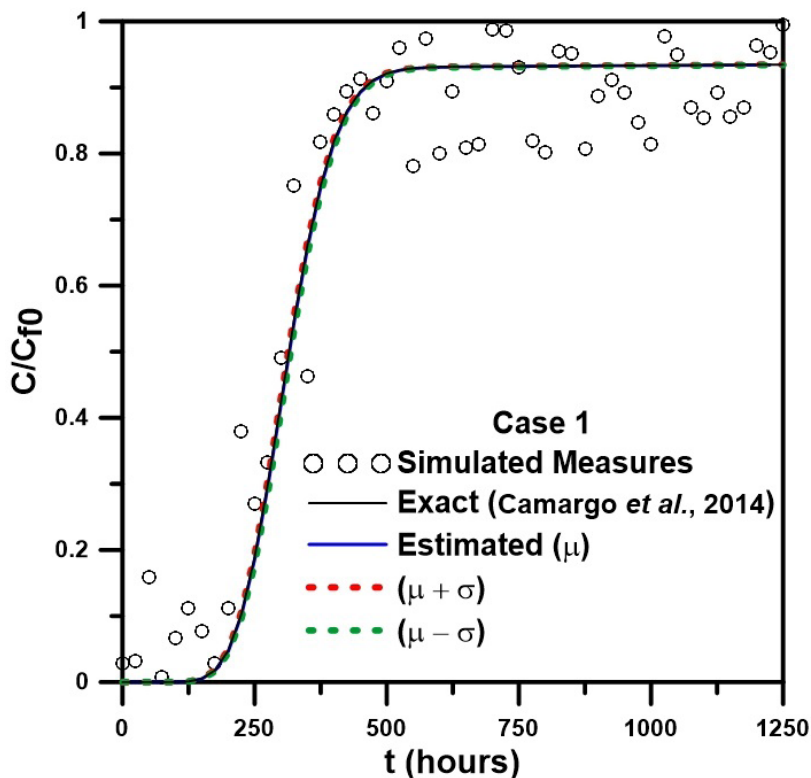


Figure 1: Breakthrough curve for Case 1.

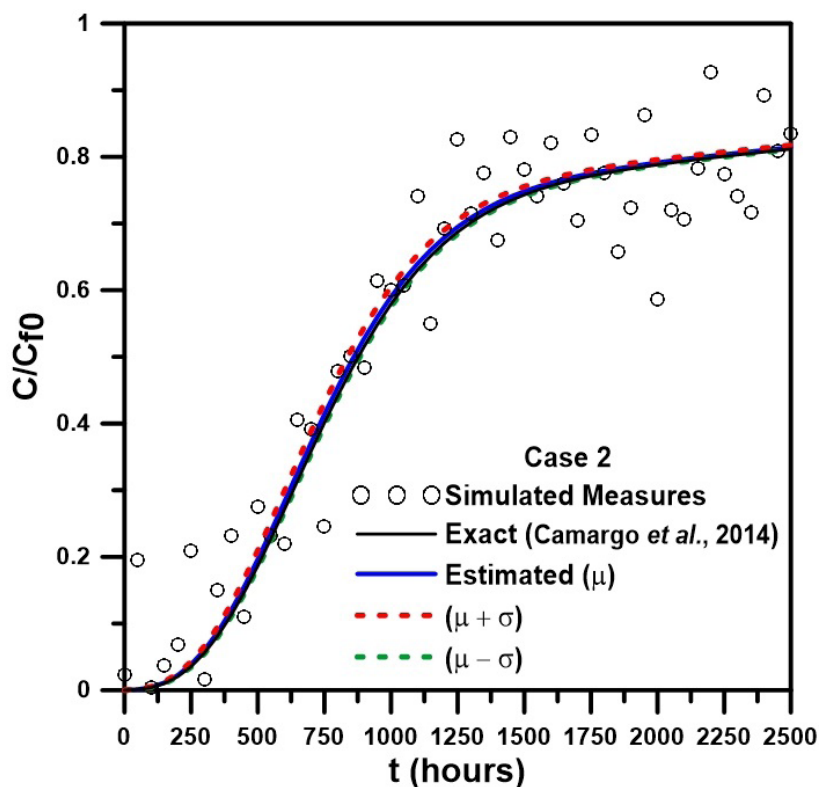


Figure 2: Breakthrough curve for Case 2.

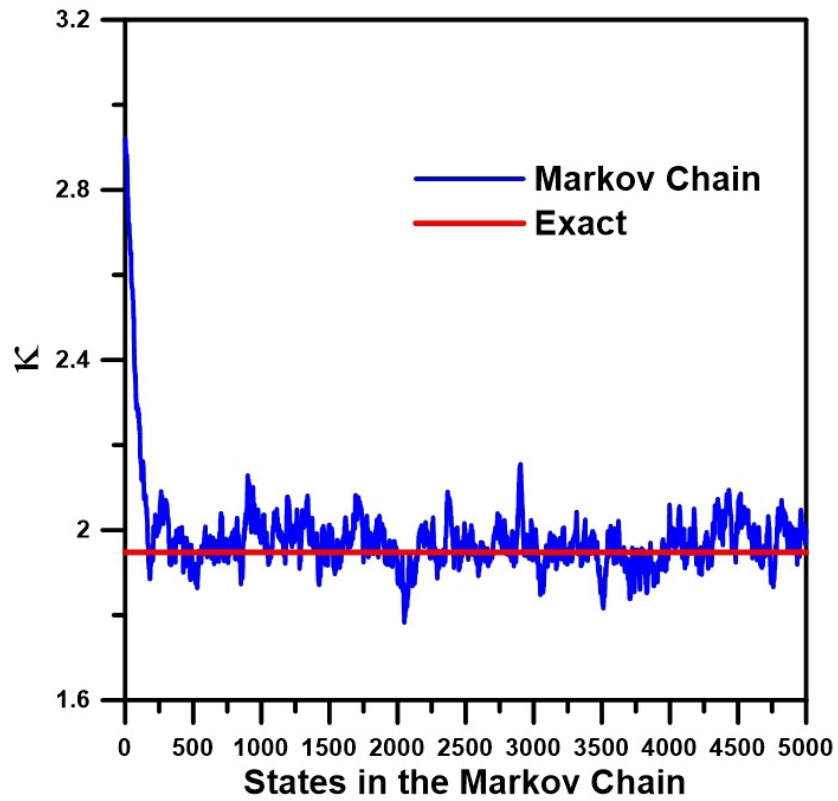


Figure 3: Evolution of Markov Chain for Case 1 (k).

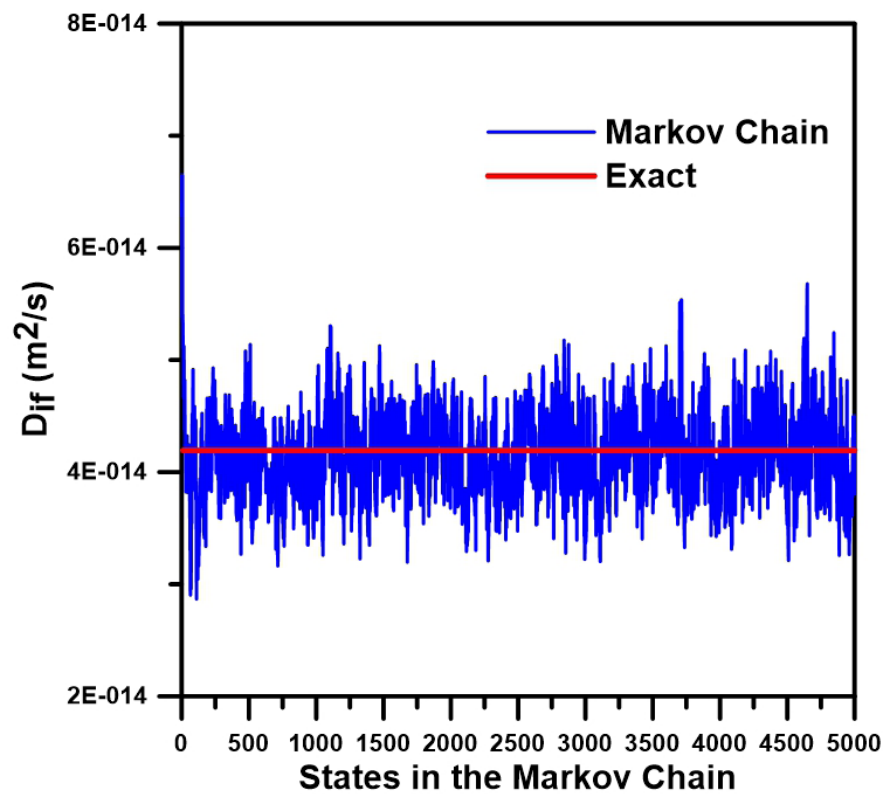


Figure 4: Evolution of Markov Chain for Case 1 (Dif).

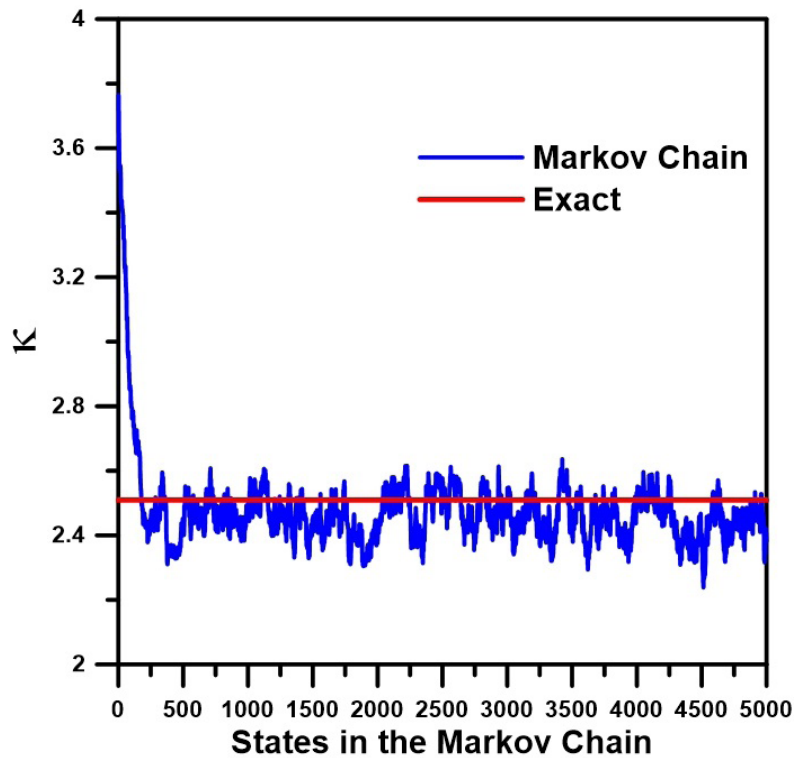


Figure 5: Evolution of Markov Chain for Case 2 (k).

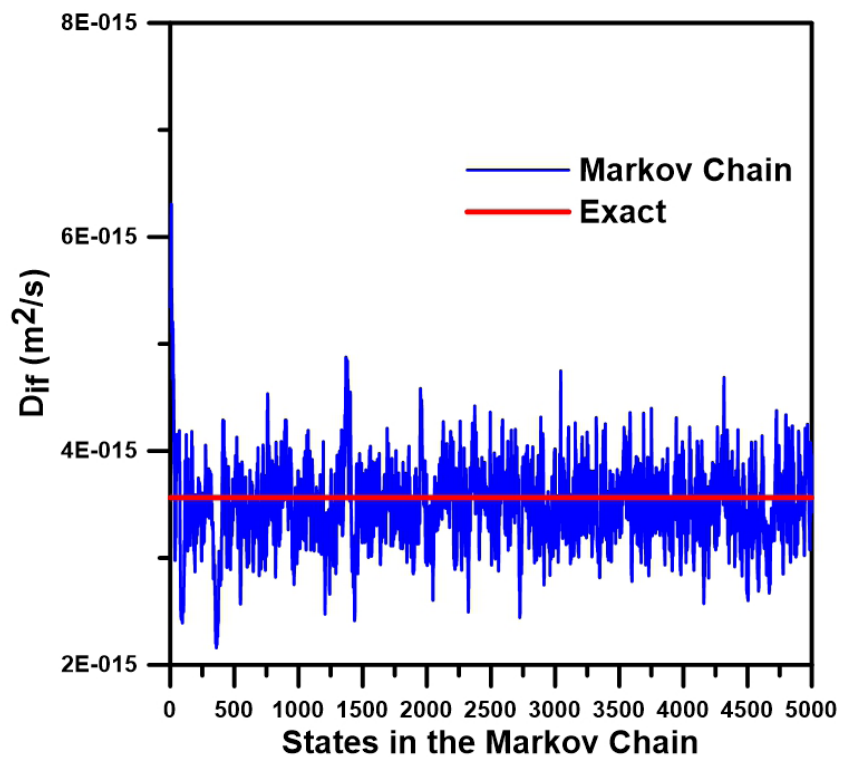


Figure 6: Evolution of Markov Chain for Case 2 (Dif).

4 | CONCLUSIONS

Only simulated measurements were utilized in this work, aiming to evaluate the application of the proposed methodology. However, new studies must be conducted using experimental data for a new estimative of the parameters. The results obtained by the Markov Chain Monte Carlo method, using the Metropolis-Hastings algorithm,

are very satisfactory for the parameters estimation in the proposed mercury adsorption model. The Markov Chains reached equilibrium at roughly 300 iterations and the parameters obtained have relative errors of less than 3% related to the reference.

5 | ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to the Engineering of Natural Resources of the Amazon Graduate Program (PRODERNA/UFPa) and to CAPES for the financial incentive to carry out this research.

REFERENCES

CAMARGO C. L. M.; RESENDE N. S.; OLIVEIRA A. G.; SALIM V. M. M.; TAVARES F. W. **Investigation of adsorption-enhanced reaction process of mercury removal from simulated natural gas by mathematical modeling.** Fuel, v. 129, p. 129-137, 2014.

GAMERMAN, D. **Markov Chain Monte Carlo: Stochastic simulation for Bayesian Inference.** 1ed. London: Chapman & Hall, 1997.

ORLANDE, H.; FUDYM, F.; MAILLET, D.; COTTA, R. **Thermal Measurements and Inverse Techniques,** CRC Press, Boca Raton, 2011.

UNEP Chemicals Branch. **The global atmospheric mercury assessment: sources, emissions and transport.** UNEP-Chemicals, Geneva, Switzerland, 2008.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO DERIVADO DA CASCA DO COCO VERDE

Natália Matos Silva Pereira

Universidade Salvador - UNIFACS, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI
Salvador - Bahia

Marta Cecília da Esperança Santos

Universidade Salvador - UNIFACS, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI
Salvador – Bahia

Sirlene Barbosa Lima

Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Salvador - Bahia

Maria Luiza Andrade da Silva

Universidade Salvador - UNIFACS, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI
Salvador - Bahia

RESUMO: A poluição de águas fluviais e subterrâneas por resíduos da indústria têxtil e de corantes traz inúmeros malefícios para o meio ambiente a curto e longo prazo. Os processos oxidativos avançados (POAs) se mostram como alternativas eficazes no tratamento de efluentes, degradando compostos orgânicos poluentes presentes no meio. A reação de Fenton é um tipo de POA que se apresenta como uma opção bastante promissora. No presente trabalho o carvão ativado derivado da casca do coco verde foi sintetizado e impregnado com 5 e 10% de óxido de ferro em massa, para

futura aplicação na degradação de compostos orgânicos. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, espectroscopia Raman e medida de área superficial específica e porosidade (método BET). Em todos os catalisadores foram identificadas as presenças de óxidos de ferro nas fases hematita e magnetita. As propriedades texturais do suporte e dos catalisadores não sofreram mudanças significativas com a incorporação do óxido de ferro e aumento do teor do mesmo, tornando-os promissores para a degradação do azul de metileno, através da reação de Fenton.

PALAVRAS-CHAVE: Fenton; Carvão ativado; Óxido de ferro; Azul de Metileno.

ABSTRACT: Pollution of river and ground water by waste from the textile and dye industry brings innumerable short-term and long-term environmental damage. The advanced oxidative processes (POAs) are shown as effective alternatives in the treatment of effluents, degrading organic pollutants present in the environment. Fenton's reaction is a type of POA that presents itself as a very promising option. In the present work the activated carbon derived from the green coconut shell was synthesized and impregnated with 5 and 10% iron oxide in mass, for future application in the degradation

of organic compounds. The samples were characterized by infrared spectroscopy with Fourier transform, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and specific surface area measurement and porosity (BET method). In all catalysts the presence of iron oxides in the hematite and magnetite phases was identified. The textural properties of the support and the catalysts did not undergo significant changes with the incorporation of the iron oxide and increase of the content of the same, becoming them promising for the degradation of the methylene blue, through the reaction of Fenton.

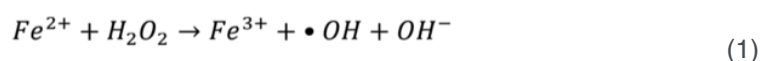
KEYWORDS: Fenton; Activated carbon; Iron oxide; Catalysts.

1 | INTRODUÇÃO

O setor industrial exerce uma função de suma relevância para o desenvolvimento socioeconômico de qualquer país. Tendo em vista o grande avanço deste segmento, é essencial que se tenha uma preocupação quanto ao impacto ambiental que este tipo de atividade possa vir a acarretar. A demanda de água nas indústrias, por exemplo, vem crescendo juntamente com o avanço da tecnologia, e todo esse volume de água gerado, principalmente pelas indústrias têxteis, precisa de tratamento, uma vez que contém uma variedade de compostos orgânicos poluentes (EBRAHIEM, *et al.*, 2017). Deste modo, há diversos estudos acerca de métodos de tratamento dos efluentes líquidos gerados pela indústria, especialmente pela indústria têxtil. Dentre esses métodos pode-se citar os métodos físicos (filtração, floculação e adsorção), por oxidação (oxidação avançada e oxidação química) e biológicos (enzimas e micro-organismos). O método de tratamento de efluentes por oxidação avançada caracteriza-se pela formação de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que atua como agente oxidante, degradando assim as moléculas orgânicas advindas dos corantes têxteis (HOLKAR *et al.*, 2016).

O tratamento de efluentes da indústria têxtil torna-se mais complicado quando comparado às demais indústrias, uma vez que os efluentes gerados por ela possuem composição bastante heterogênea e com enorme quantidade de material tóxico e recalcitrante (ARAÚJO *et al.*, 2006; RAMOS, 2018). Os processos oxidativos avançados (POAs) se mostram como uma alternativa a essa dificuldade, uma vez que as outras técnicas apresentam alguns inconvenientes neste tipo de tratamento (DA SILVA DIAS, 2018). Por exemplo, os processos biológicos requerem um maior tempo para descoloração-fermentação, já processos físico-químicos podem transferir o poluente de fase ao invés de degradá-lo (NOGUEIRA, 2007).

Existem vários tipos de POAs, tais como a fotólise, fotocatalise, foto-Fenton e processo Fenton (NOGUEIRA, 2007). Este último é um tipo de processo oxidativo avançado, no qual ocorre a oxidação do Fe^{2+} e a decomposição do peróxido de hidrogênio, como mostra a Equação 1 (BABAEI *et al.*, 2017).



O reagente de Fenton é geralmente um sal de ferro e a formação do radical hidroxila promove a oxidação do poluente orgânico complexo, o qual é bastante resistente à degradação biológica (HOLKAR *et al.*, 2016). O óxido de ferro pode ser aplicado na sua forma pura, como também suportado em uma matriz sólida, como por exemplo, o carvão ativado (YEH *et al.*, 2008).

O carvão ativado é um material carbonáceo, poroso, de elevada área superficial específica e apresenta uma forma microcristalina, não grafítica. Sua matéria-prima pode ter diversas origens, como a madeira, casca de amendoim, casca de coco, bagaço da cana-de-açúcar, sabugo de milho, dentre outras (SILVA, *et al.*, 2017; GONZÁLEZ-GARCIA, 2018). A impregnação do carvão ativado com óxidos metálicos fornece uma matriz sólida com maior porosidade alterando suas propriedades de adsorção (CHENG *et al.*, 2017; DANISH, 2018). Além disso, tem como finalidade melhorar a capacidade de oxidação catalítica dos óxidos no processo de degradação de corantes dos efluentes líquidos industriais (CHENG *et al.*, 2017). O uso de um suporte é bastante conveniente, uma vez que evita a agregação de nanopartículas e também aumenta o poder de adsorção do óxido de ferro (LIMA *et al.*, 2013).

Neste contexto, o objetivo do trabalho foi avaliar a influência do teor de óxido de ferro (5 e 10% em massa) nas propriedades dos catalisadores suportados em carvão ativado, proveniente da casca de coco verde, destinados a reação de Fenton.

2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O carvão ativado foi preparado por carbonização e ativação química da casca do coco verde, utilizando o cloreto de ferro III como agente ativador. Neste processo, a biomassa proveniente da casca de coco foi impregnada com a solução do agente ativador, utilizando uma razão em massa biomassa/agente ativador 2:1, por 2 h. Em seguida, o material foi seco em estufa, a 120 °C, por 24 h. Após esta etapa, o material resultante foi colocado em uma cela de quartzo e aquecido a 800 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e mantido nesta temperatura sob fluxo de nitrogênio por 1 h. Após este tempo, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente. O material resultante foi lavado três vezes, com uma solução 2% de ácido clorídrico e, depois, com água deionizada quente, para eliminar os resíduos do agente ativador. As etapas de lavagem e de filtração foram repetidas até que o filtrado apresentasse pH entre 6-7. O carvão foi seco a 120 °C, por 24 h, originando a amostra do carvão ativado puro (Amostra CA).

A incorporação do ferro ao suporte foi feita via impregnação úmida. Em dois béqueres foram adicionados 1,5 g do carvão ativado e soluções de Fe(NO₃).9H₂O (nitrato de ferro III nonahidratado) com teores de 5 e 10% em massa, em cada um. Os dois béqueres foram submetidos à agitação por 2 h e após esse tempo o solvente foi evaporado a 75 °C com agitação simultânea. Os sólidos foram secos em estufa a 120 °C durante 16 h. Em seguida, os materiais passaram por um tratamento térmico,

no qual foi aquecido a 10 °C/min até 400 °C sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 100 mL/min durante 2 h. Desta forma, foram obtidos os catalisadores contendo 5% (Amostra 5FeCA) e 10% de óxido de ferro (Amostra 10FeCA) suportados em carvão ativado proveniente da casca do coco.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX) e medida de área específica e porosidade (método BET).

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foram feitas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRPrestige-21 operando na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 acumulações por espectro. Os experimentos de difração de raios foram realizados utilizando um equipamento de marca Philips modelo 1140, operando com uma voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. Os difratogramas foram registrados em uma faixa de ângulo de reflexão entre 5 e 80°.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um equipamento Jasco NRS-5100 - Laser Raman Spectrometer (Serial Number B004561420). A amostra foi exposta cinco vezes, ao laser, durante 10 s, correspondendo ao número de acumulações e o tempo de exposição, respectivamente. As medidas de área superficial específica e porosidade foram feitas em um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2020, com adsorção de nitrogênio. A adsorção foi realizada à temperatura do nitrogênio líquido (-196°C), utilizando o nitrogênio como adsorvato.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Os espectros de absorção no infravermelho da Amostra 5FeCA, calcinada e sem calcinar, são mostrados na Figura 2. A banda em 3454 cm⁻¹, presente no espectro de ambas as amostras, pode estar relacionada aos grupos OH e grupos NH livres ou associados (GONÇALEZ, *et al.*, 2002). A banda em 1636 cm⁻¹ apresentada de forma intensa no espectro pode ser atribuída à deformação axial da ligação C=O de cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos (SILVA, *et al.*, 2017). A presença da banda em 1385 cm⁻¹ corresponde à deformação axial simétrica da espécie nitrato na amostra não calcinada. Após a calcinação, a banda do nitrato desapareceu, o que indica a eliminação desta espécie durante o tratamento térmico (OLIVEIRA e VARELA, 2003). A banda exibida em 668 cm⁻¹ está relacionada a vibração angular fora do plano de C-H de compostos aromáticos. No espectro da amostra calcinada, foi observada a banda em 543 cm⁻¹ que coincide com a absorção de estiramento do Fe-O, indicando a presença do óxido de ferro na superfície do carvão ativado (OLIVEIRA e VARELA, 2003).

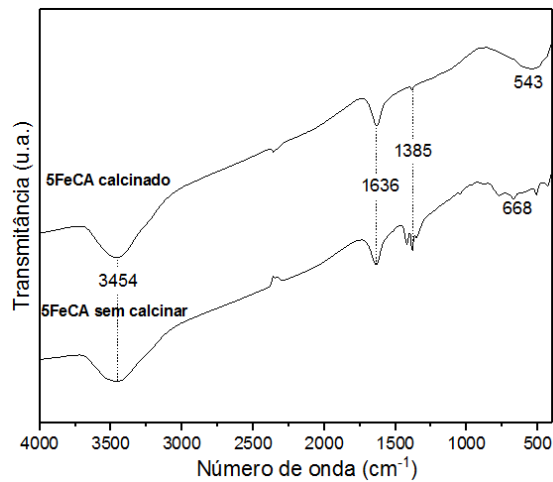


Figura 2 – Espectros de absorção no infravermelho dos sólidos contendo 5% de **óxido de ferro** suportado em carvão ativado (Amostra 5FeCA), calcinado e sem calcinar.

Na Figura 3 estão representados os espectros de absorção no infravermelho da Amostra 10FeCA, calcinada e sem calcinar. É possível observar que eles apresentam os mesmos perfis de absorção quando comparados a Figura 2. Nota-se ainda que a banda em 1385 cm^{-1} , presente no espectro da Amostra 10FeCA sem calcinar, é mais intensa do que aquela observada no espectro da Amostra 5FeCA, o que pode ser justificado pelo maior teor de óxido de ferro presente na Amostra 10FeCA. Também ficou evidente nos espectros dessas amostras a remoção do nitrato após a calcinação, uma vez que a banda referente a este grupo desapareceu. As bandas em 671 cm^{-1} e 546 cm^{-1} são atribuídas à vibração angular fora do plano de C-H de compostos aromáticos e à absorção de estiramento do Fe-O, respectivamente (OLIVEIRA e VARELA, 2003).

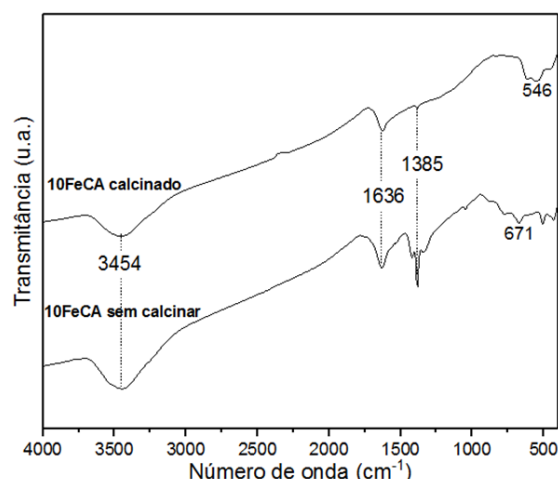


Figura 3 - Espectros de absorção no infravermelho dos sólidos contendo 10% de óxido de ferro (Amostra 10FeCA), calcinado e sem calcinar.

A Figura 4 mostra os espectros de absorção no infravermelho do suporte puro e dos catalisadores contendo 5 e 10% de óxido de ferro. Comparando os espectros das três amostras, é possível perceber, além da presença das bandas já descritas

anteriormente, como as bandas em 3454 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} , uma banda em 536 cm^{-1} na amostra de CA, que pode ser atribuída à ligação Si-O da sílica presente nas cinzas dos carvões (SILVA, *et al.*, 2017).

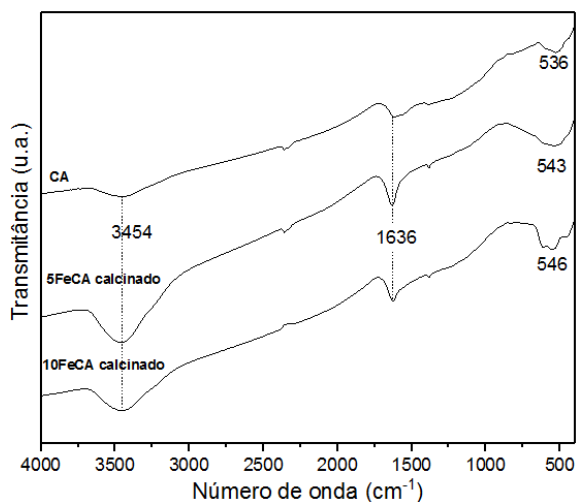


Figura 4 - Espectros de absorção no infravermelho do carvão ativado puro (Amostra CA) e dos catalisadores contendo 5 (Amostra 5FeCA) e 10% de óxido de ferro (Amostra 10FeCA).

3.2 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X do carvão ativado e dos carvões ativados impregnados com 5 e 10% de óxido de ferro estão representados na Figura 5. No difratograma da Amostra CA observa-se um halo amorfo na faixa de $2\theta = 20\text{-}30^\circ$, característico de carvões ativados (Ficha JCPDS 75-1621). Além disso, ainda nesta amostra, pode-se perceber também alguns picos mais intensos na faixa de $2\theta = 30\text{-}40^\circ$ e outros menos intensos na faixa de $2\theta = 40\text{-}70^\circ$, que indicam cristalinidade da amostra, podendo ser atribuída ao cloreto de ferro (III) (FeCl_3) utilizado na ativação do suporte. Nos difratogramas do suporte e dos catalisadores observam-se picos referentes à fase hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Ficha JCPDS 33-0664) coexistindo com a fase magnetita, Fe_3O_4 (\square) (Ficha JCPDS 88-0315). Essas fases do óxido de ferro, presentes no difratograma da Amostra CA podem ser atribuídas à ativação química com cloreto de ferro (III). É possível observar ainda, que o catalisador contendo o teor mais elevado de ferro (10%), apresenta em seu difratograma picos mais intensos, o que indica uma maior cristalinidade dos sólidos (CAMENAR, *et al.*, 2018; SILVA, *et al.*, 2017).

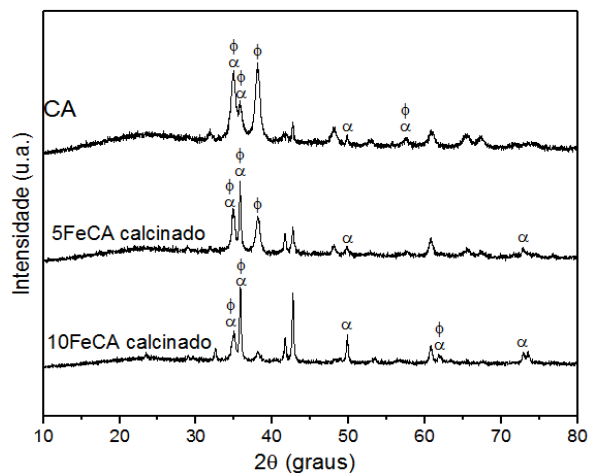


Figura 5 – Difratogramas de raios X do carvão ativado puro (Amostra CA) e dos catalisadores contendo 5% (Amostra 5FeCA) e 10% de óxido de ferro (Amostra 10FeCA).

(α) Hematita, (ϕ) Magnetita.

3.3 Espectroscopia Raman

Na figura 6 estão os espectros Raman das amostras de carvão ativado puro e dos catalisadores contendo 5 e 10% de óxido de ferro. É conhecido que os materiais carbonáceos possuem bandas bem acentuadas na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} (LOBO, *et al.*, 2008). Os espectros das Amostras CA, 5FeCA e 10FeCA apresentaram uma banda (banda G) na região de 1587 cm^{-1} , característica de materiais grafiticos, indicando a presença de carbono organizado (SERGIENKO *et al.*, 2009). A banda G (modo Raman no intervalo de 1500 - 1600 cm^{-1}) corresponde ao modo de estiramento de ligações sp^2 do carbono grafite (BARIN, 2011). Além disso, é possível observar no espectro das três amostras, uma banda D (1347 cm^{-1}) atribuída à presença de carbono amorfo nesses materiais (SERGIENKO *et al.*, 2009). Essa banda (modo Raman no intervalo de 1200 - 1400 cm^{-1}) pode estar relacionada a imperfeições na estrutura do grafite sp^3 , desordenamento na estrutura, diminuição do tamanho dos cristais, distorção na rede, presença de heteroátomos, etc (BARIN, 2011). Por outro lado, carbonos amorfos podem apresentar hidrogênio na sua estrutura e possuir ligações do tipo sp^2 , sp^3 e sp (SERGIENKO *et al.*, 2009; LOBO *et al.*, 2008).

O espectro Raman da Amostra 5FeCA apresentou banda em 290 cm^{-1} , correspondente à fase hematita do óxido de ferro. Por outro lado, a presença do óxido de ferro na Amostra 10FeCA foi detectada pela identificação de bandas em 180 cm^{-1} (fase magnetita) e 302 cm^{-1} (fase magnetita e hematita) (LETTI, 2013; JUBB, 2018). Com isso, percebe-se que o espectro da Amostra 10FeCA apresentou mais bandas de óxido que o espectro da Amostra 5FeCA, o que pode ser atribuído ao maior teor de óxido de ferro presente nesse sólido. Com a espectroscopia Raman foi possível observar bandas referentes à fase magnetita apenas na Amostra de 10FeCA. Em contrapartida, nos espectros de raios X, tanto a amostra de 5FeCA quanto a amostra de 10FeCA apresentaram picos referentes à fase magnetita.

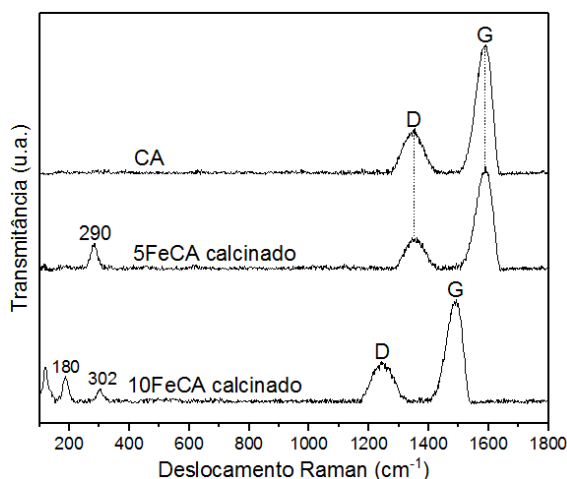


Figura 6 – Espectros Raman do carvão ativado puro (Amostra CA) e dos catalisadores contendo 5 (Amostra 5FeCA) e 10% de óxido de ferro (Amostra 10FeCA)

3.4 Medida de área superficial específica e porosidade

A isoterma de adsorção e dessorção do carvão ativado está apresentada na Figura 7. Esta isoterma pode ser classificada como uma isoterma do tipo II, que caracteriza o sólido como mesoporoso com microporos associados, nos quais pode ocorrer adsorção em multicamadas ou condensação capilar em pressões relativas inferiores à unidade. Este tipo de isoterma representa a existência de uma forte interação entre o adsorvente e o adsorbato, além de caracterizar superfícies carbonáceas com grande quantidade de grupos oxigenados. Nesta mesma figura é possível perceber também uma não coincidência entre as isotermas de adsorção e dessorção, fazendo com que surja um laço de histerese. Este laço pode ser classificado como tipo H1, que representa sólidos com uma distribuição uniforme e regular dos poros, além do que, o mesmo não possui relação com o agente ativador e nem com a temperatura de ativação (LIMA, *et al.*, 2013). Essas mesmas características podem ser observadas nas isotermas das Figuras 8 e 9, nas quais estão representadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das Amostras 5FeCA e 10FeCA. Ambas as amostras apresentaram isotermas de adsorção tipo II e histerese tipo H1. É possível observar que a Amostra 5FeCA possui uma histerese mais larga, que pode ser atribuída a formação de ferro interparticular e esse efeito pode ser intensificado com o aumento do teor de ferro (SILVA, *et al.*, 2017).

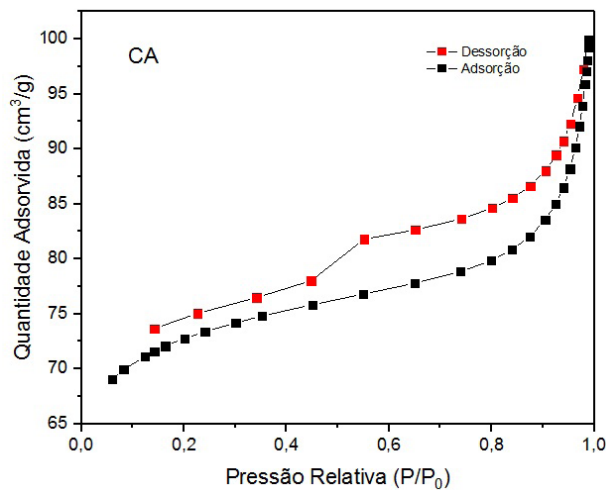


Figura 7 – Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do carvão ativado com FeCl₃.

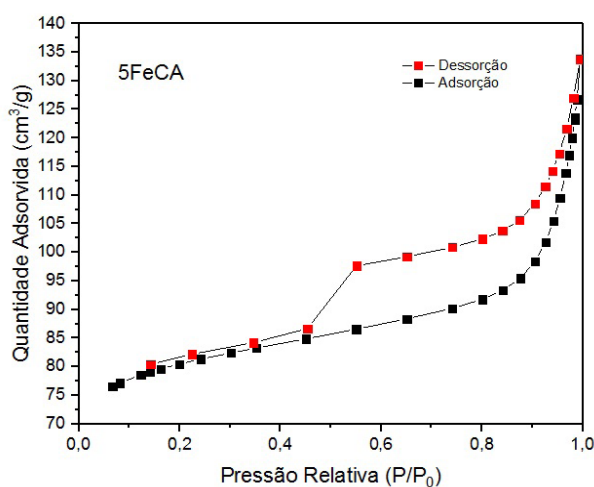


Figura 8 - Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do carvão ativado impregnado com 5% de óxido de ferro (Amostra 5FeCA).

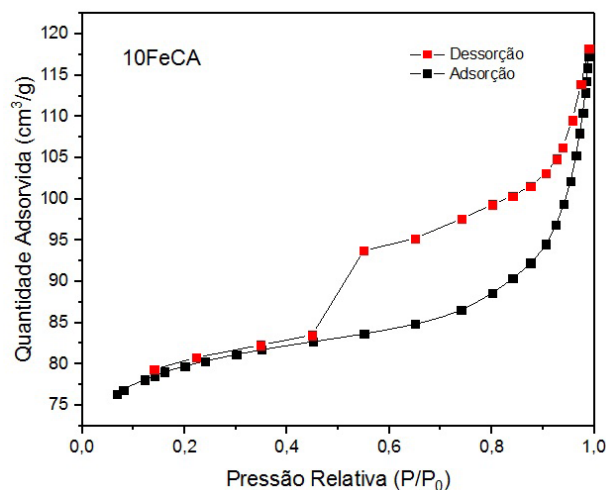


Figura 9 - Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do carvão ativado impregnado com 10% de óxido de ferro (Amostra 10FeCA).

Na Tabela 1 estão explanadas as propriedades texturais do suporte e dos catalisadores. Considerando o erro experimental de 10%, é possível afirmar que os parâmetros texturais não sofreram alterações significativas. Um aumento nos valores

dos parâmetros texturais, comparando o suporte com os catalisadores, pode ser explicado pela impregnação de ferro, pois este procedimento aumenta a porosidade do carvão ativado. A diminuição da área superficial específica com o aumento do teor de ferro, pode ser atribuída pela obstrução parcial dos poros do carvão ativado causada pela presença do óxido de ferro na amostra (SILVA, *et al.*, 2017).

Amostras	Sg (m ² g ⁻¹)	Sg _{micro} <i>t-plot</i> (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	Dm (nm)
CA	246	194	0,090	6,80
5FeCA	271	210	0,098	7,74
10FeCA	268	215	0,100	7,73

Tabela 1 - Propriedades texturais do suporte (Amostra CA) e dos catalisadores contendo 5% (Amostra 5FeCA) e 10% (Amostra 10FeCA) de óxido de ferro.

4 | CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, percebeu-se que a casca do coco verde é um material de uso favorável na produção de carvão, pois ao ser ativado quimicamente com o cloreto de ferro III, apresentou halos amorfos e grupos funcionais, tais como ésteres, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, característicos dos carvões.

A impregnação do carvão ativado com diferentes teores de óxido ferro, (5 e 10%), levou a formação de óxidos de ferro nas fases hematita e magnetita na superfície do suporte. Os grupos funcionais presentes na superfície do carvão (cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos carboxílicos) não foram alterados com a incorporação do metal neste material.

Os catalisadores baseados em óxidos de ferro (hematita e magnetita) suportados em carvão ativado com cloreto de ferro III, contendo 5 e 10% de ferro, apresentaram macro e mesoporos com microporos associados. O aumento do teor de ferro no suporte não alterou significativamente as propriedades texturais do mesmo.

Dessa forma, verifica-se que os catalisadores baseados em óxido de ferro e carvão ativado podem ser promissores para a degradação do azul de metileno, através da reação de Fenton.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C.; **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV**. Química Nova, v.29, p.11-14, 2006.

BABAEI, A. A.; KAKAVANDI, B.; RAFIEE, M.; KALANTARHORMIZI, F.; PURKARAM, I.; AHMADI, E.; ESMAEILI, S.; **Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@C)**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 3513 No. of Pages 12, 2017.

BARIN, Gabriela Borin. **Preparação e caracterização de nanoestruturas de carbono por método**

hidrotérmico a partir de biomassa. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Sergipe – UFS, São Cristóvão, 2011.

CAMENAR, E. L. et al. **Synthesis and characterization of mixed Fe (III): Al hydroxides and oxides with potential application as pigments obtained from the mixture of goethite and boehmite gels.** *Cerâmica*, v. 64, n. 371, p. 331-340, 2018.

CHENG, S.; ZHANG, L.; MA, A.; XIA, H.; PENG, J.; LI, C.; SHU, J.; **Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater.** *Journal of Environmental Sciences*, 01117 No of Pages 11, 2017.

DA SILVA DIAS, Fernando Ferreira et al. **Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV).** *Revista Geama*, v. 4, n. 3, p. 4-9, 2018.

DANISH, Mohammed et al. **Comparison of surface properties of wood biomass activated carbons and their application against rhodamine B and methylene blue dye.** *Surfaces and Interfaces*, v. 11, p. 1-13, 2018.

EBRAHIEM, Ebrahiem E.; AL-MAGHRABI, Mohammednoor N.; MOBARKI, Ahmed R. **Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology.** *Arabian Journal of Chemistry*, 2013.

GONÇALVES, Maráisa et al. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água.** *Quim. Nova*, v. 32, n. 7, p. 1723-1726, 2009.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. **Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B.; **A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches.** *Journal of Environmental Management*, no. 182, p. 351-366, 2016.

JUBB, Aaron M. et al. **Characterization of iron oxide nanoparticle films at the air–water interface in Arctic tundra waters.** *Science of the Total Environment*, v. 633, p. 1460-1468, 2018.

LETTI, C. J. **Estudo de nanocompósitos formados por partículas de óxidos de ferro e polímeros por meio da espectroscopia Raman.** 2013. 130 f. Dissertação (Mestrado) – Física. Universidade de Brasília – UnB, Brasília, 2013.

LIMA, S. B.; BORGES, S. M. S.; RANGEL, M. C.; MARCHETTI, S. G.; **Effect of iron content on the catalytic properties of activated carbon-supported magnetite derived from biomass.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v.24, no.2, p. 344-354, 2013.

LOBO, A. O. et al. **Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman.** *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2008.

NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** *Química nova*, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, Alcinéia Conceição; VARELA, Maria do Carmo Rangel Santos. **Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio.** *Quim. Nova*, v. 26, n. 2, p. 170-176, 2003.

RAMOS, Juan Manuel Pérez et al. **Processos oxidativos avançados no tratamento de efluente contendo verde malaquita: estudo prospectivo.** *Cadernos de Prospecção*, v. 11, p. 339, 2018.

SERGIENKO, R.; SHIBATA, E.; Kim, S.; KINOTA, T.; NAKAMURA, T. **Nanographite structures formed during annealing of disordered carbon containing finely-dispersed carbon nanocapsules with iron carbide cores.** *Carbon*, v. 47, p. 1056–1065, 2009.

SILVA, L. A. d. *et al.*; **Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activate carbon derived from peanut hulls.** *Catalysis Today*, v.289, p. 237-248, 2017.

YEH, C. K. J.; HSU, C. Y.; CHIU, C. H.; HUANG, K. L. **Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes.** *Journal of Hazardous Materials*. v.151, p. 562–569, 2008.

SOBRE A ORGANIZADORA

CARMEN LÚCIA VOIGT Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-231-9

