



A Produção do Conhecimento na Engenharia Química

**Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)**



A Produção do Conhecimento na Engenharia Química

**Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)**

2019 by Atena Editora
Copyright © Atena Editora
Copyright do Texto © 2019 Os Autores
Copyright da Edição © 2019 Atena Editora
Editora Chefe: Prof^a Dr^a Antonella Carvalho de Oliveira
Diagramação: Natália Sandrini
Edição de Arte: Lorena Prestes
Revisão: Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

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

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof^a Dr^a Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Dr^a Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Faria – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Prof^a Dr^a Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie di Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof^a Dr^a Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Prof^a Dr^a Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof^a Dr^a Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão
Prof^a Dr^a Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Prof^a Dr^a Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Dr^a Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof^a Dr^a Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Prof^a Dr^a Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof^a Dr^a Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof^a Dr^a Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Prof^a Dr^a Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof^a Dr^a Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof^a Dr^a Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)	
P964	A produção do conhecimento na engenharia química [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019. Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader. Modo de acesso: World Wide Web. Inclui bibliografia ISBN 978-85-7247-747-5 DOI 10.22533/at.ed.475190611 1. Engenharia química – Pesquisa – Brasil. I. Voigt, Carmen Lúcia. CDD 660.76
Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422	

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná - Brasil
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A Engenharia Química, devido preocupação em desenvolver produtos e processos de produção, é responsável por pesquisas e projetos em relação aos materiais que passam por mudanças físicas e químicas, adquirindo outras características. A manipulação de compostos e substâncias para se criar novos produtos é o foco da Engenharia Química. Estes produtos proporcionam uma melhoria na qualidade de vida humana, pois além de pesquisas relacionadas, existe a preocupação em viabilizar as invenções, criar métodos baratos e eficientes de fabricação em massa, implementar processos químico-industriais cada vez melhores, mais econômicos e mais ecológicos.

O mercado de trabalho na área da Engenharia Química volta-se, por exemplo, para as áreas de energias renováveis (biocombustíveis), para a extração de óleos vegetais e para a produção de ração animal. Há espaço nas indústrias de tintas prediais e automotivas (máquinas agrícolas), nas indústrias têxteis, de cosméticos e higiene pessoal, assim como nas indústrias de tratamento de superfícies metálicas e não metálicas. Os profissionais também podem atuar nas indústrias de transformação dos polímeros, de gemas e joias, de erva-mate, frigoríficas e em laticínios, bem como nas indústrias farmacêuticas e de medicamentos.

Neste volume, organizado para você, apresentamos a produção de conhecimento na Engenharia Química através da realização de pesquisas diversas que abrangem desde nanomateriais na indústria de fármacos, métodos para degradação de poluentes, recuperação e purificação de compostos tanto de origem orgânica ou inorgânica, métodos de adsorção de corantes, até síntese de materiais, como óxido de grafeno e zeólita sodalita, por questões ambientais e energéticas.

Com base nestes trabalhos, convidamos você a aprimorar seus conhecimentos na área da Engenharia Química. Os trabalhos selecionados oportunizam uma nova visão de materiais, métodos e técnicas, mostrando a produção de conhecimento na área bem como o impacto tecnológico no desenvolvimento da indústria e sua relação direta com a sociedade e meio ambiente.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
NANOMATERIAIS NA INDÚSTRIA DE FÁRMACOS	
Marlucia Ribeiro Barbosa Bourguignon	
Mariana César	
Iara Sperandio	
Damaris Guimarães	
DOI 10.22533/at.ed.4751906111	
CAPÍTULO 2	11
PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DOS HORMÔNIOS 17 β -ESTRADIOL E 17 α -ETINILESTRADIOL	
Ramiro Picoli Nippes	
Sérgio Ursulino Junior	
Tháisa Frossard Coslop	
Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante	
DOI 10.22533/at.ed.4751906112	
CAPÍTULO 3	22
MICROENCAPSULAMENTO DE ÓLEOS ESSENCIAIS: CONCEITOS E APLICAÇÕES	
Lidiane Diniz do Nascimento	
Márcia Moraes Cascaes	
Kauê Santana da Costa	
Eloisa Helena de Aguiar Andrade	
Elisângela Lima Andrade	
Cristiane Maria Leal Costa	
Lênio José Guerreiro de Faria	
DOI 10.22533/at.ed.4751906113	
CAPÍTULO 4	36
ANÁLISE TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE AO LONGO DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO GLICEROL	
Julles Mitoura dos Santos Junior	
Annamaria Doria Souza Vidotti	
Reginaldo Guirardello	
Antônio Carlos Daltro de Freitas	
DOI 10.22533/at.ed.4751906114	
CAPÍTULO 5	49
PERFORMANCE OF A CYCLONE ADAPTED WITH WATER SPRAYERS	
Ana Clara Alves Justi	
Gabriel Henrique Justi	
Mônica Lopes Aguiar	
DOI 10.22533/at.ed.4751906115	

CAPÍTULO 6 62

SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS: UMA PLATAFORMA PARA A EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

Luan Vittor Tavares Duarte de Alencar
Laís Maria Santos Passos
Ricardo Porto Santos
Cleide Mara Faria Soares
Álvaro Silva Lima
Ranyere Lucena de Souza

DOI 10.22533/at.ed.4751906116

CAPÍTULO 7 75

AValiação DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM BIOCARVÃO PREPARADO POR PIRÓLISE DE CASCA DE EUCALIPTO

Lucas Destefani Paquini
Ueslei Giori Favero
Ruan de Oliveira Alves
Cynthia Pereira dos Santos
Jean Cota Coura
Renato Ribeiro Passos
Luciene Paula Roberto Profeti
Demetrius Profeti

DOI 10.22533/at.ed.4751906117

CAPÍTULO 8 85

INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO, pH E TEMPERATURA NO ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO

Priscila Pereira Silva
Bruno Henrique Peressin Lanzoni
Evandro Roberto Alves

DOI 10.22533/at.ed.4751906118

CAPÍTULO 9 99

TINGIMENTO DE POLIAMIDA ADICIONANDO β -CICLODEXTRINA AO BANHO DE TINGIMENTO

Ana Luísa Alves Musialak
Bruna Thaisa Martins Ferreira
Washington Luiz Félix Santos

DOI 10.22533/at.ed.4751906119

CAPÍTULO 10 106

PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS $\text{Cu@TiO}_2/\text{RGO}$ UTILIZADOS COMO FOTOCATALISADORES

Jean César Marinozi Vicentini
Eduardo Sbardellati Barbieri
Gimerson Weigert Subtil
Nathalia Caputo da Silva
Fernanda Ribeiro Gaspar Branco da Silva
Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

DOI 10.22533/at.ed.47519061110

CAPÍTULO 11 118

SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO SODALITA A PARTIR DA CINZA VOLANTE

Emerson Cardoso Rodrigues
José Antônio da Silva Souza
Emanuel Negrão Macêdo
Carlos Augusto da Rocha Junior
Alice dos Prazeres Pinheiro
Romero Moreira de Oliveira
Dilson Nazareno Pereira Cardoso
Wenderson Gomes dos Santos
Bruno Maués Farias

DOI 10.22533/at.ed.47519061111

SOBRE A ORGANIZADORA..... 132

ÍNDICE REMISSIVO 133

NANOMATERIAIS NA INDÚSTRIA DE FÁRMACOS

Marlucia Ribeiro Barbosa Bourguignon

Universidade Federal do Espírito Santo
Alegre-ES

Mariana César

Universidade Federal do Espírito Santo
Alegre-ES

Iara Sperandio

Universidade Federal do Espírito Santo
Alegre-ES

Damaris Guimarães

Universidade Federal do Espírito Santo
Alegre-ES

RESUMO: Os nanomateriais são partículas pertencentes na escala entre 1 e 100 nanômetros (nm, 10^{-9}) e possui vasta aplicação devido a características adquiridas por meio do seu tamanho, que potencializa as propriedades químicas, físicas e biológicas presentes no material, possibilitando sua aplicação em inúmeros campos, com um grande destaque na nanotecnologia farmacêutica, que tem como finalidade desenvolver produtos utilizando nanomateriais na produção de fármacos de liberação controlada. Diversos são os tipos de nanotecnologias utilizadas na indústria farmacêutica para a encapsulação de ativos como: lipossomas, nanopartículas poliméricas, ciclodextrina, nanomateriais de carbono, entre

outros. Tais materiais permitem uma maior eficiência se comparados a encapsulação convencional, menor administração do medicamento além de permitirem uma menor incidência de efeitos adversos. Com o objetivo de contribuir pra o desenvolvimento dos medicamentos em relação às limitações existentes nos fármacos mais usuais, os produtos de liberação controlada em geral conseguem trabalhar uma melhor adesão do paciente ao tratamento junto a uma melhor eficiência. Isso em função, principalmente, do aumento de biodisponibilidade. Estudos envolvendo nanotecnologia no tratamento de câncer são necessários com o propósito de criar alternativas à medicina tradicional com a necessidade de combater o tumor sem prejudicar os órgãos sadios.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotecnologia, nanopartículas, fármacos de liberação controlada.

NANOMATERIALS IN THE PHARMACEUTICAL INDUSTRY

ABSTRACT: Nanomaterials are particles belonging to a scale between 1 and 100 nanometers (nm, 10^{-9}) and have application due to characteristics through their size, which enhances the chemical, physical and biological properties present in the material, enabling its

application. in numerous fields, with a larger focus on pharmaceutical nanotechnology, which aims to develop products using nanomaterials in the production of controlled release drugs. There are several types of nanotechnologies used in the pharmaceutical industry to encapsulate assets such as: liposomes, polymeric nanoparticles, cyclodextrin, carbon nanomaterials, among others. Such materials allow for greater efficiency compared to conventional encapsulation, lower drug administration and lower incidence of adverse effects. An order to contribute to the development of medicines in relation to the limitations existing in the most common drugs, controlled release products can generally work better patient compliance with treatment with better efficiency. This is mainly due to the increased bioavailability. Studies involving nanotechnology in cancer treatment are needed in order to create alternatives to traditional medicine with the need to fight the tumor without harming the healthy organs.

KEYWORDS: Nanotechnology, nanoparticles, Release drugs controls.

1 | INTRODUÇÃO

Os nanomateriais são caracterizados por envolver pelo menos um componente com dimensões entre 1 e 100 nanômetros (nm, 10^{-9} m), o qual nessa condição, apresenta suas características físicas químicas potencializadas. Todas as características do material, tanto óticas, físicas, magnéticas e dentre outras, se manifestam a partir de um determinado tamanho, chamado de crítico. Para um mesmo material, o tamanho crítico se difere de acordo com as suas características, como por exemplo o tamanho crítico de um material para as propriedades óticas pode ser 20nm, já para as propriedades magnéticas 80nm. Para uma mesma propriedade, o tamanho crítico se difere para os diferentes tipos de materiais (ZARBIN, 2007).

Os estudos envolvendo a síntese, caracterização e aplicação de nanomateriais em áreas diversas evoluíram muito no último século e, com isso, tais materiais ganharam destaque na comunidade acadêmica e aos poucos vem conquistando o mercado. Os maiores investidores do mundo nesse setor são os Estados Unidos, a Alemanha e o Japão. No Brasil, ainda que em menor escala, também há pesquisas nessa área, porém se faz necessário maior investimento (PASCHOALINO et al., 2010).

As expectativas para o uso da nanotecnologia no setor industrial são cada vez mais altas devido a suas diferentes possibilidades, tendo suas aplicações desde o setor automobilístico, eletrônico até o farmacêutico (POHLMANN et al., 2013).

O avanço tecnológico observado recentemente nas áreas de nanociência e nanotecnologia (N&N) trouxe importantes contribuições para a indústria de fármacos, a qual tem apresentado um interesse crescente no desenvolvimento de formulações nanotecnológicas destinadas ao tratamento de diversas doenças e, até mesmo, ao combate do vírus da imunodeficiência adquirida (AIDS). No entanto, o uso de nanomateriais como medicamento, assim como de outros tipos de materiais, é algo

muito complexo e pode propiciar efeitos colaterais em organismos vivos. Logo, o desenvolvimento ou descoberta de novos fármacos não é garantia de sucesso na terapia e a realização de pesquisa detalhadas se faz necessária (PASCHOALINO et al., 2010).

Nesse contexto, o presente capítulo apresentará uma revisão bibliográfica sobre nanomateriais, contendo cronologia e suas aplicações na indústria farmacêutica, destacando suas vantagens e desvantagens e o seu emprego no tratamento de doenças, como o câncer.

2 | NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia está presente em diversas aplicações em nosso cotidiano e atualmente é um dos principais cerne de pesquisa, desenvolvimento e inovação em países industrializados (RAMOS et al., 2008). É considerado um processo nanotecnológico todo aquele que possui em sua formação ao menos um componente de dimensão na escala manométrica. Esse método compreende a formação ou subdivisão de um material em nanopartículas, a caracterização do material formado e suas aplicações (POHLMANN et al., 2013).

Segundo Pohlmann et al., 2013 a nanotecnologia tem por objetivo a criação de novos materiais e produtos de cunho distinto, os quais durante sua produção são utilizadas técnicas que garantem a obtenção de nanomateriais com suas características típicas.

Os conceitos e diferenças de nanopartículas e nanomateriais ainda não são bem definidas por estudiosos e se misturam em alguns momentos. Neste trabalho, considera-se (i) nanopartículas aquelas que possuem um diâmetro nominal menor do que cem nanômetros, ou seja, menor do que a espessura de um fio de cabelo, as quais são termodinamicamente instáveis e (ii) nanomaterial um material qualquer, com dimensão externa em nano escala ou estrutura de superfície com escala nanométrica. Em comparação ao material sem características de nanoescala, os nanomateriais podem apresentar características inéditas (TIELAS *et al.*, 2014).

Os nanomateriais de acordo com suas características são subdivididos em sete categorias, sendo elas: Nanomateriais à base de carbono, muito utilizados em campos de energia, sendo os nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, carbono negro, flocos de grafeno e fulerenos, os mais utilizados na indústria. Todos esses possuem alta resistência química, resistência à oxidação, altas temperaturas e baixa densidade. Podem apresentar características metálicas, semicondutoras ou até supercondutoras de acordo com diâmetro, quiralidade e sua estrutura. Esse tipo de material apresenta alta resistência mecânica (ZARBIN, 2007).

Nanocompósitos são compósitos em que pelo menos um dos seus componentes possuem dimensões nanométricas, possuindo propriedades únicas,

multifuncionalidade e capacidade de realizar combinações únicas, como por exemplo a sílica. Os nanocompósitos possuem diversas aplicações médicas, dentre elas no diagnóstico de doenças, utilizando como por exemplo metais e ligas. Nanomateriais biológicos, são nanomateriais para a atuação biológica, caracterizados pelo estudo, processamento, fabricação e desenho de dispositivos orgânicos, nos quais pelo menos um componente funcional possui tamanho nanométrico. Um exemplo do uso desse tipo de material é a produção de fármacos e cosméticos (GAUI, 2016), como os nanopolímeros, nanovidros e nanocerâmicas (TIELAS *et al.*, 2014).

A nanotecnologia possui aplicações em muitos setores industriais e de serviço, como na indústria farmacêutica, devido ao seu poder de proteção contra degradação, direcionamento no aumento da eficácia, diminuição da toxicidade e mascaramento de características desagradáveis (POHLMANN *et al.*, 2013).

3 | HISTÓRICO DA NANOTECNOLOGIA

Segundo Brasil, 2010 os primeiros registros relacionados à nanotecnologia são de aproximadamente 460-370 a.C., quando Demócrito introduziu na ciência o termo átomo como uma partícula indivisível e invisível ao olho nu. À vista disso, cientistas puderam criar os seus modelos, como Dalton, com o modelo de bola de bilhar, indivisível, no século XIX, segundo o qual os elementos eram constituídos por átomos do mesmo tipo. Thomson, em 1898, propôs a ideia de que um átomo não era maciço, nem indivisível, e sim uma esfera de matéria com cargas positivas, com o interior negativo. Alguns anos depois, Rutherford e Bohr deram suas contribuições, chegando então à atual configuração do átomo, uma partícula constituída de núcleo, carregado positivamente, e circundado por elétrons, que possuem cargas negativas (POHLMANN *et al.*, 2013).

Em 1959, Feynman propôs a possibilidade da manipulação de átomos e a miniaturização de materiais até a escala nanométrica. Todavia, devido à impossibilidade de enxergar o átomo e sua estrutura, suas ideias não foram colocadas em exercício (BRASIL, 2010).

A palavra nanotecnologia surgiu apenas em 1974, quando Nario Taniguchi introduziu o prefixo nano à palavra tecnologia, iniciando, assim, uma nova era (BRASIL, 2010).

Um marco para o desenvolvimento e popularização da nanotecnologia aconteceu com o surgimento do microscópio do modelo corrente de tunelamento, no início dos anos 80. Com o auxílio desse aparelho, foi possível então analisar com mais exatidão estruturas atômicas, possibilitando o seu estudo e sua manipulação em escala nanométrica (BRASIL, 2010).

No Brasil, apesar das tentativas de investimento, com a criação do Programa Nacional de Nanotecnologia, que visava à conquista do mercado de materiais nanotecnológicos, no ano 2000, não existiam estratégias políticas de desenvolvimento

bem estruturadas visando à pesquisa e ao mercado, o que culminou em um atraso tecnológico significativo, se comparado a países desenvolvidos (RAMOS et al., 2008).

4 | NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA

Uma das aplicações da nanotecnologia é no setor farmacêutico, a qual se dá na área de pesquisa, produção, ingestão de fármacos e acompanhamento. O desenvolvimento ou descoberta de um novo fármaco não é garantia no sucesso da terapia. A maior dificuldade nesse caso é fazer com que a droga manipulada chegue ao local a ser tratado no organismo humano/animal na quantidade correta, a fim de que não se prejudique órgãos saudáveis. Devido ao tamanho da partícula, a penetração em membrana celular é facilitada, o que requer um maior nível de atenção na manipulação e pesquisa. Erros podem ser mitigados por meio do acompanhamento, pesquisa e análise de resultados (ALVES et al., 2008).

4.1 Vantagens do uso da nanotecnologia na indústria farmacêutica

Dentre as vantagens para a utilização de nanopartículas na produção de fármacos está a diminuição da frequência de administração e a menor incidência de efeitos adversos, com a utilização de doses mais baixas do fármaco (princípio ativo) e menor índice de toxicidade. Em relação a aspectos econômicos, pode-se citar o maior tempo de patente da formulação do medicamento (ALVES et al., 2008).

4.2 Sistema de liberação controlada de fármacos

Também chamado de “Drug Delivery System”, o sistema de liberação controlada de fármacos é uma operação que visa modular e controlar totalmente a distribuição do fármaco associado ao vetor. A esse sistema é associado todo fármaco que tem por objetivo a liberação da droga em lugar predeterminado do corpo humano, garantindo que a cinética e a concentração deste seja respeitada na distribuição durante o intervalo de tempo necessário e a necessidade do corpo. A liberação da droga nesse sistema não ocorre de imediato, ela é liberada modularmente. Muito utilizado no tratamento de câncer, essa distribuição pode ser retardada, repetida, controlada, sustentada, prolongada, estendida, vetorizada ou modificada (GAUI, 2016).

Nem todo fármaco possui características cinéticas que permitem a utilização desse sistema de liberação. Para a maior eficiência do Drug Delivery System, pesquisas são realizadas para a utilização de nanopartículas como carreadores, biossensores, biomarcadores. Nanopartículas também são utilizadas para o nanoencapsulamento de fármacos, com o objetivo de diminuir problemas colaterais e baixa estabilidade (GAUI, 2016).

O objetivo desse tipo de partícula em carreadores é a otimização do tempo

de liberação do fármaco, já que a nanopartícula apresenta maior estabilidade, se comparada com a partícula normal, em fluidos biológicos e maior potencialidade farmacêutica. O encapsulamento de nanopartículas é muito importante, pois permite que a droga seja administrada por vias antes não permitidas, como nasal e pulmonar. Devido ao seu tamanho, a droga entra em contato com a corrente sanguínea mais rapidamente. As nanopartículas mais utilizadas na encapsulação de ativos são os lipossomas, as nanopartículas poliméricas, ciclodextrinas e nanopartículas lipídicas (GAUI, 2016).

4.3 Nanopartículas utilizadas no setor de fármacos

4.3.1 Lipossomas

As Lipossomas são vesículas formadas basicamente por fosfolipídeos organizados em bicamadas concêntricas que circundam um compartimento aquoso, que podem ter a estabilidade afetada por fatores químicos, físicos e biológicos. Devido às suas características, as lipossomas podem ser utilizadas como fármaco-carreadoras ou agentes de diagnóstico, funcionando como um sistema de liberação de fármacos até o tecido alvo (BATISTA et al., 2007).

Esse tipo de substância é muito utilizado no mercado de cosméticos, no entanto apresenta problemas de estabilidade (liofilização) e necessita do uso de solventes orgânicos (BATISTA et al., 2007).

As lipossomas podem ser de sítio específico, que permitem a liberação seletiva do fármaco nos sítios alvos; convencionais, aqueles capturados pelo sistema fagocitário mononuclear; furtivos, que apresentam a superfície modificada com componentes hidrofílicos; catiônicos, utilizados para liberação de ácidos nucleicos dentro das células; pH sensíveis, preparados com constituintes sensíveis ao pH são utilizados para liberar o fármaco no citoplasma ou no tecido intersticial de células tumorais; lipossomas termo-sensíveis, que possuem uma temperatura de transição de fase alguns graus acima da temperatura fisiológica, temperatura essa facilmente alcançada em local de hipertermia como o tecido tumoral (BATISTA et al., 2007).

4.3.2 Nanopartículas poliméricas

Nanopartículas poliméricas são derivadas de polímeros sintéticos que se apresentam na forma de nanocápsulas ou nanoesferas. As nanopartículas são envolvidas por um polímero que se concentra em um núcleo oleoso, onde a substância poderá ser adsorvida ou dissolvida na parede do polímero. Em contrapartida, as nanoesferas são de formação não oleosa, provenientes de uma matriz polimérica, na qual a substância poderá ser tanto adsorvida, como retida (SANTANA et al., 2011).

As nanopartículas poliméricas são preparadas a partir da polimerização *in situ*, polimerização interfacial, emulsificação-difusão, entre outras. Já as nanocápsulas

oleosas são desenvolvidas pelo deslocamento de solvente, sendo formadas por auto-organização de seus materiais (POHLMANN et al., 2013).

As nanopartículas poliméricas são produzidas a partir de polímeros biodegradáveis, no qual a composição polimérica e do princípio ativo são influenciados por sua disponibilidade, dependendo do comprimento da cadeia. Elas apresentam como vantagem a liberação controlada, que promove o direcionamento específico, na forma de substância endovenosa (SANTANA et al., 2011).

Estudos têm sido desenvolvidos abordando inúmeras aplicações terapêuticas, administração oral e oftalmológica. Com ligação a gestão oral de nanopartículas, as pesquisas direcionam-se para a diminuição de efeito colateral de alguns fármacos, relacionados à irritação gastrointestinal. Outra alternativa está no uso oftalmológico controlando a liberação e a disponibilidade ocular (SCHAFFAZICK *et al.*, 2003).

4.3.3 Ciclodextrinas

Ciclodextrinas são compostos cíclicos de oligossacarídeos macrocíclicos com unidades variáveis de glicose, formados a partir da degradação de amido pela enzima ciclodextrina- α -glicosiltransferase (CGTase). É muito usada na indústria farmacêutica, já que sua morfologia possui grupos hidroxilas (OH) orientadas para extremidade e um interior apolar, possibilitando, assim, a encapsulação de substâncias lipofílicas, podendo por essa característica aumentar a solubilidade do fármaco quando o mesmo se encontra aderido à sua cavidade (COUTO, 2010; ALVES, 2008).

São classificadas em: α -Ciclodextrina, aquelas que possuem baixa eficiência de complexação; β -Ciclodextrina, as que apresentam uma baixa solubilidade em água e uma alta eficiência de complexação; γ -Ciclodextrina, as que, apesar de possuírem alto custo, apresentam perfil toxicológico favorável; Hidroxipropil- β -Ciclodextrina, aquelas que compreendem uma solubilidade aquosa superior à solubilidade da β -Ciclodextrina, porém apresentam o custo muito elevado, se comparado com as dextrinas naturais (COUTO, 2010; ALVES, 2008).

A aplicação da ciclodextrina ao fármaco proporciona maior solubilidade aquosa e biodisponibilidade de fármacos, maior estabilidade química e física de fármacos e maior distribuição do fármaco através de membranas biológicas. Por meio de seu uso, é possível que ocorra a transformação de compostos líquidos em formas cristalinas sólidas (COUTO, 2010).

Sua grande utilidade e busca na indústria de farmacêutica é devido à capacidade de prevenir a interação entre fármacos e fármacos/excipientes, diminuir a irritabilidade gástrica, ocular ou dérmica, causada por efeitos colaterais de alguns medicamentos, e reduzir odores, sabores desagradáveis e volatilidade em algumas substâncias (COUTO, 2010).

4.3.4 Nanomateriais de carbono

Os nanomateriais de carbono são agregados nanométricos de estrutura tubular, pertencentes à família dos fulerenos. Possuem grande volume e a superfície externa é modificável. Estudos propõem o uso de nanotubos de carbono como agentes bioativos e supressores de espécies reativas de oxigênio, como sistemas de veiculação de fármacos, agente de imagens e radioprotetores (TIELAS *et al.*, 2014; FILHO *et al.*, 2007; LAVALL *et al.*, 2010).

4.3.5 Nanopartículas no tratamento de câncer

O estudo relacionado a tratamentos para o câncer se tornou incessante durante anos. Segundo o Instituto Nacional do Câncer (INCA, 2019), o câncer é uma doença de incidência progressiva, em que as células do organismo aumentam desordenadamente, criando novas anormais, podendo, assim, se dispersar para outras partes do corpo, invadindo tecidos e órgãos sadios.

Estudos biomédicos no diagnóstico e tratamento do câncer envolvendo a nanotecnologia se fazem necessários com o intuito de criar alternativas à medicina tradicional, devido à grande necessidade de se combater o tumor sem comprometer tecidos e órgãos sadios (FREITAS *et al.*, 2011).

As drogas quimioterápicas são tóxicas para células cancerosas e apresentam baixa especificidade e elevada toxicidade, afetando então as células saudáveis. No tratamento, após a administração, o medicamento atinge a circulação sistêmica e necessitam ser direcionadas ao vetor, ou seja, para as células cancerígenas (VIEIRA *et al.*, 2016).

O tumor oferece uma alta vascularização, permeabilidade dos capilares e uma maior captação de partículas, isto é o direcionamento ocorre naturalmente. Para aumentar o direcionamento das partículas, são ligados a elas compostos para atuarem como receptores, fazendo com que os nanomateriais cheguem ao local onde se fazem necessários com maior efetividade (VIEIRA *et al.*, 2016).

As nanopartículas mais utilizadas como carreadores no tratamento tumoral são de óxido de ferro, ouro, poliméricas, lipossomos, micelas, fulerenos, nanotubos de carbono, grafeno, dendrímeros, *quantum dots*, nanodiamantes, dentre outras (VIEIRA *et al.*, 2016).

REFERÊNCIAS

ALVES, G. P.; MARTINS, F.; SANTANA, M. H. A. **Nanotecnologia aplicada ao desenvolvimento de produtos farmacêuticos**. *Fármacos & Medicamentos*. São Paulo, ano 9, p. 44-50, 2008.

BATISTA, C. M.; CARVALHO, C. M. B. de; MAGALHÃES, N. S. S. **Lipossomas e suas aplicações terapêuticas: Estado da Arte**. *Rev. Bras. Cienc. Farm.* [online]. 2007, vol.43, n.2, pp.167-179. ISSN 1516-9332.

BRASIL., Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Cartilha sobre nanotecnologia**. 2.ed.

Brasília: ABDI, 2010. 58 p., il. color. Disponível em: <<http://livroaberto.ibict.br/handle/1/572>>. Acesso em: 15 de agosto de 2019.

COUTO, W. F. **Complexos de dendrímeros e ciclodextrinas com aplicação farmacêutica: síntese e caracterização**. 2010. Dissertação (Mestrado em Medicamentos e Cosméticos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2010. doi:10.11606/D.60.2010.tde-23062010-221200. Acesso em: 07 de agosto de 2019.

FILHO, A. G. S; FAGAN, S.B. **Funcionalização de nanotubos de carbono**. Química Nova, Vol. 30, No. 7, 1695-1703, 2007.

FREITAS, F.J; LIMA, A.A; ARÇARI, D.P. **Nanotecnologia empregada no tratamento do câncer**. Disponível em: http://portal.unisepe.com.br/unifia/wp-content/uploads/sites/10001/2018/06/12trat_cancer.pdf. Acesso em: 15 de agosto de 2019.

GAUI, R. **Modelagem matemática e computacional de sistemas de liberação controlada de fármacos baseado em nanoestruturas**. São Paulo, 2016. 123p. Dissertação (Mestrado em processos industriais) - Instituto de pesquisas tecnológicas do estado de São Paulo. Área de concentração: Desenvolvimento e otimização de processos industriais. Acesso em: 15 de agosto de 2019.

INCA. INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER. José Alencar Gomes da Silva. Disponível em <http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=322>. Acesso em: 04 de agosto de 2019.

LAVALL, R.L; SALES, J.A; BORGES, R.S; CALADO, H.D.R; MACHADO, J.C; WINDMOLLER, D; SILVA, G.G; LACERDA, R.G; LADEIRA, L.O. **Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática**. Química Nova, Vol. 33, No. 1, S1-S2, 2010.

PASCHOALINO, M. P; MARCONE, G. P.S; JARDIM, W. F. **Os nanomateriais e a questão ambiental**. Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas. Química Nova, Vol. 33, No. 2, p. 421-430, 2010.

POHLMANN, ADRIANA R.; DIMER, FRANTIESCOLI A.; FRIEDRICH, ROSSANA B.; BECK, RUY C. R.; GUTERRES, SÍLVIA S. **Impactos da nanotecnologia na saúde: produção de medicamentos**. Química Nova, v. 36, n. 10, p.1520-1526, 2013.

RAMOS, B. G. Z; PASA, T. B. C. **O desenvolvimento da nanotecnologia: Cenário mundial e nacional de investimentos**. Revista Brasileira de Farmácia, Vol. 89, No. 2, p. 95-101, 2008.

SCHAFFAZICK, S. R; GUTERRES, S. S; FREITAS, L. L; POHLMANN, A. R. **Caracterização e estabilidade físico- química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos**. *Quím. Nova* [online], vol. 26, n. 5, p.726-737, 2003. ISSN 0100-4042.

SOUTO, E. B.; SEVERINO, P; SANTANA, M. H. **A Preparação de nanopartículas poliméricas a partir da polimerização de monômeros: parte I. Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 96-100, 2012. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282012000100016&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 15 abr. 2018. Epub 09-Fev- 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000006>.

TIELAS, A; GABRIEL, B; SANTOS, C.S.C.; GARCIA, D; ALCORTA, J; BLANCHY, M; BLANCO, M; MENES, O; SANTIAGO GÁLVEZ, V. N, **"Nanomaterials - Guide for the SUDO E space industry"/"Nanomateriais - Guia para o espaço industrial SUDO E"**. 2014. E-book em Inglês (ISBN 978-989-99250-2-1), E-book em Português (ISBN 978-989-99250-1-4), Livro em papel em Português (ISBN 978-989-99250-0-7).

VIEIRA, D. B; GAMARRA, L. F. **Avanços na utilização de nanocarreadores no tratamento e no diagnóstico de câncer**. Einstein, Vol. 14, No. 1, p. 99-103, 2016. Disponível em:< <http://www.scielo>.

br/pdf/eins/v14n1/pt_1679-4508-eins-14-1-0099.pdf>. Acesso em: 15 de agosto de 2019.

Zarbin, A. J. G. **Química de (nano)materiais**. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. Química Nova, Vol.30, No. 6, p.1469- 1479, 2007.

PRODUÇÃO DE FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DOS HORMÔNIOS 17 β -ESTRADIOL E 17 α -ETINILESTRADIOL

Ramiro Picoli Nippes

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Sérgio Ursulino Junior

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Tháisa Frossard Coslop

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

RESUMO: A contaminação da água por diferentes poluentes é uma preocupação bastante pertinente, e que tem aumentado com o passar dos anos, principalmente após a criação da classe dos micropoluentes de preocupações emergentes, que incluem entre outras substâncias os hormônios naturais (17 β – Estradiol) e sintéticos (17 α – Etinilestradiol). Os hormônios entram no ambiente a partir do lançamento de esgoto doméstico em corpos hídricos e os processos de tratamento convencionais não eliminam esses hormônios, que são os principais causadores de interferência

no sistema endócrino de humanos e outros animais. Com isso, o grande desafio em questão é complementar o processo convencional com processos mais eficientes na eliminação desses compostos, como o processo de fotocatalise heterogênea, contudo, para sua total eficiência é necessária a presença de um catalisador junto ao processo. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi contribuir para o desenvolvimento de método de tratamento por fotocatalise a partir da produção de catalisadores capazes de degradar esses hormônios a partir da irradiação solar. Os catalisadores foram preparados a partir da dopagem do dióxido de titânio com nitrato dos metais de prata, cobre e ferro nas proporções molares de 1 e 5 % e caracterizados por diferentes técnicas instrumentais de análise mostrando a obtenção de catalisadores com potencial para degradação dos hormônios.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalise heterogênea, irradiação solar, dióxido de titânio.

ABSTRACT: Contamination of water by different pollutants is a very relevant concern, which has increased over the years, especially after the creation of the class of micro-pollutants of emerging concerns, which include among other substances natural hormones (17 β -Estradiol) and synthetic (17 α -Ethinylestradiol). Hormones enter the environment from the discharge of domestic sewage into water bodies and

conventional treatment processes do not eliminate these hormones, which are the main causes of interference in the endocrine system of humans and other animals. Thus, the great challenge in question is to complement the conventional process with more efficient processes in the elimination of these compounds, such as the heterogeneous photocatalysis process, however, for its total efficiency, the presence of a catalyst is necessary next to the process. Thus, the objective of this work was to contribute to the development of photocatalysis treatment method from the production of catalysts capable of degrading these hormones from solar irradiation. The catalysts were prepared by doping titanium dioxide with nitrate of silver, copper and iron metals in molar proportions of 1 and 5% and characterized by different instrumental analysis techniques showing catalysts with potential for hormone degradation.

KEYWORDS: Heterogeneous photocatalysis, solar irradiation, titanium dioxide.

1 | INTRODUÇÃO

Diariamente os seres humanos fazem uso de vários compostos orgânicos sintéticos, como, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, hormônios sintéticos, produtos veterinários, pesticidas, produtos e subprodutos industriais, aditivos alimentares e drogas ilícitas (ARRAIS *et al.*,2005).

A persistência dessas substâncias no ambiente levou a criação da classe dos micropoluentes de preocupações emergentes (ME). Este termo se refere aos contaminantes orgânicos encontrados em amostras aquosas em concentrações de nanogramas por litro (ng.L^{-1}) e microgramas por litro ($\mu\text{g.L}^{-1}$). (JORGENSEN; HALLING-SORENSEN, 2000).

Estudos revelam que estes micropoluentes mesmo presentes em pequenas concentrações podem interferir no sistema endócrino de humanos e de outros animais, afetando a saúde, o crescimento e a reprodução dos mesmos, sendo conhecidos como interferentes endócrinos (IE). Alguns efeitos citados estão associados à exposição de diversas espécies aos IE, como diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo de peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos. Nos seres humanos, esses efeitos podem incluir a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata, e a endometriose (BILA E DEZOTTI, 2007)

A lista de IE resultantes de atividades antrópicas e encontradas em águas residuais é extensa. Contudo, os hormônios naturais (estrone, 17β -estradiol e estriol) e sintéticos (17α -etinilestradiol e mestranol) são os principais causadores de atividades estrogênicas encontrado em corpos aquáticos e no esgoto bruto ou tratado. Esses hormônios possuem uma estrutura química básica de 17 átomos de carbono dispostos em quatro anéis ligados entre si (A, B, C, e D), estrutura conhecida

como ciclopentano-peridro-fenantreno (Figura 1). Esta estrutura pode conter ligações duplas, metilas, carbonilas e hidroxilas originando uma série de hormônios esteroidais derivados, como o caso do 17 α -Etinilestradiol que é obtido a partir da partir da adição de um radical etinil na molécula de 17 β -estradiol, no carbono 17, dando a ele maior potencial estrogênico e maior resistência à biodegradação (JÜRGENS et al., 2002). São excretados através da urina em suas formas biologicamente ativas, ou seja, como conjugados solúveis em água e, em menor proporção, por meio das fezes.

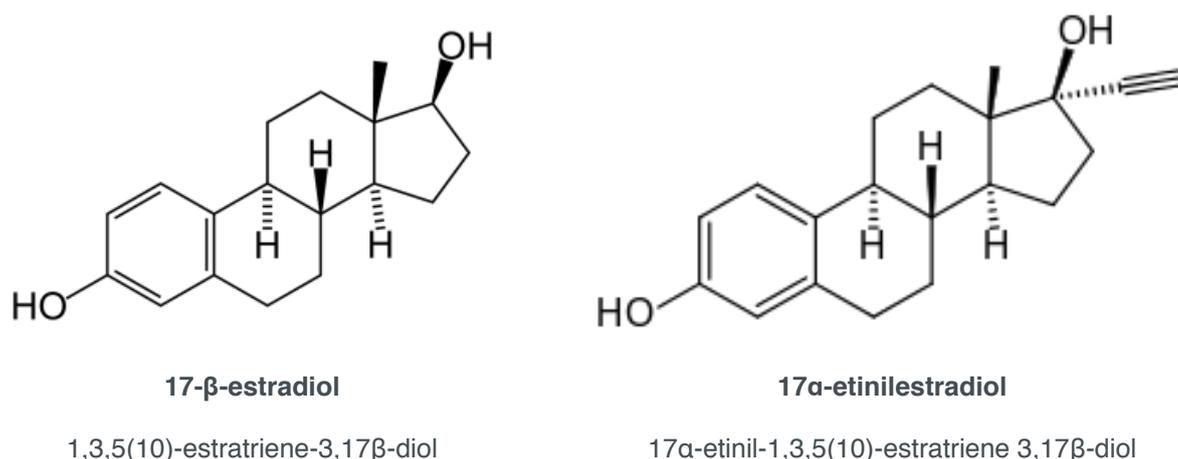


Figura 1 – Estrutura Molecular, nome e Fórmula Molecular dos principais hormônios causadores de atividades estrogênicas.

Desde o início dos anos 2000 já se falava da necessidade de novas alternativas para tratamento de água e em 2004, Kummerer afirmou que o processo constituído das etapas de clarificação-coagulação, floculação, sedimentação, filtração e cloração utilizadas na maioria das estações de tratamento de água (ETA) não eram muito eficazes na remoção de IE presentes nas águas contaminadas, assim, novas alternativas para tratamento destes compostos precisariam ser investigadas (KUMMERER, 2004). Entre as alternativas auxiliares de tratamento utilizadas, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) merecem destaque, pois, estes processos possuem a capacidade de transformar grande parte dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Cabe ressaltar ainda que os POA's se caracterizam pela geração de radicais oxidantes e altamente reativos em solução aquosa, em particular o radical hidroxila (\cdot OH).

Uma forma de gerar radicais hidroxilas é a utilização de meios fotoquímicos com radiação ultravioleta (UV) em combinação com dióxido de titânio (TiO_2), em um processo conhecido como fotocatalise heterogênea. Vários semicondutores podem agir como fotocatalisadores: TiO_2 , ZnO, CeO_2 , CdS, ZnS, entre outros (GOGATE; PANDIT, 2003). O semicondutor pode ser utilizado para reações de foto-oxirredução devido à sua estrutura eletrônica, caracterizada por uma banda de valência ocupada, uma banda de condução vazia e uma diferença de potencial (*band gap*) em um nível intermediário (HOFFMANN *et al.* 1995). O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado devido

a suas características inerentes, como por exemplo, baixo custo, baixa toxicidade, foto-estável e por ter uma larga faixa de pH dentro da qual pode atuar (SANTANA & FERNANDES-MACHADO, 2002; RODRIGUES et al., 2008).

No Brasil, onde há incidência de luz solar durante grande parte do ano é possível à utilização dessa fonte de energia como forma de diminuir os custos do processo. No entanto, o TiO_2 apresenta energia de *band gap* em torno de 3,2 eV, sendo eficaz em radiações de até 385 nm, inviabilizando a sua utilização sob a irradiação visível.

Mboula *et al.*, (2015) estudaram a fotodegradação de 17 β -estradiol (E2) utilizando TiO_2 (AEROXIDE® $S_{\text{BET}} = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) da Evonik Degussa GmbH (Frankfurt, Alemanha) como catalisador de referência e mais três catalisadores TiO_2 nanocristalino (ECT-1023t, $S_{\text{BET}} = 18,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); TiO_2 modificado com nitrogênio (N- TiO_2 , $S_{\text{BET}} = 141 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); e composto de óxido de grafeno- TiO_2 reduzido (GO- TiO_2 , $S_{\text{BET}} = 110 \text{ m}^2 / \text{g}$). GO- TiO_2 (teor de óxido de grafeno de 4,0% em peso). Os testes foram conduzidos em um reator de forma cilíndrica, irradiado com um simulador solar (Newport, EUA), equipado com uma lâmpada de arco Xenon de 450W. Os resultados alcançados demonstraram que não houve efeito de adsorção do hormônio. A degradação fotocatalítica de E2 foi influenciada pela natureza do catalisador e nos comprimentos de onda da irradiação (UV-vis ou UV). Entre os catalisadores testados o GO- TiO_2 foi o catalisador mais eficiente sob irradiação UV-visível e o ECT-1023t é o catalisador mais eficiente sob irradiação UV. No entanto, independentemente do tipo de irradiação, o Evonik Degussa GmbH é mais eficiente do que os outros catalisadores. Após 60 min de tratamento fotocatalítico sob irradiação UV, AEROXIDE®, ECT-1023t, GO- TiO_2 e N- TiO_2 E2 degradaram 98%, 77%, 48% e 27%, respectivamente. Sob simulação UV-vis luz solar, 86%, 40%, 59% e 23% de E2 foram degradados usando AEROXIDE®, ECT-1023t, GO- TiO_2 e N- TiO_2 , respectivamente.

No entanto, o TiO_2 apresenta *band gap* de 3.2 eV, o que limita os comprimentos de onda da fotoexcitação necessário para ativar essas reações à luz ultravioleta (UV) (<400 nm). Porque a luz UV representa 3% a 5% da energia solar energia radiativa, a maioria da energia solar é supérflua e, portanto, é desperdiçado quando a fotorreação catalisada por TiO_2 é realizada sob a excitação da energia solar. O esforço então é ampliar a faixa de absorção de luz pelo TiO_2 em direção aos comprimentos de onda da luz visível.

O aumento da fotoatividade do TiO_2 dopado com metal na região do visível pode ser explicado pelo surgimento de estados eletrônicos decorrentes da estrutura eletrônica do dopante, em níveis intermediários na região do *band gap* do material. Assim, a transição de transferência de carga desses estados para a BC do TiO_2 acaba por tornar possível a excitação do semiconductor por fótons com menos energia que a do *band gap* do TiO_2 puro (DEVI & KUMAR 2011), ou seja, para aumentar a atividade catalítica do TiO_2 sob radiação solar, uma das alternativas é utilizá-lo dopado com metais, dentre eles, destacam-se os metais de transição que além do baixo custo, quando comparado a metais mais nobres, apresentam orbitais de valência do tipo d

e tem se mostrado uma rota muito eficaz para melhorar a sua atividade fotocatalítica na região do visível.

Da Silva *et al.*, (2013) sintetizaram (método hidrotérmico), caracterizaram e avaliaram a atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO_2 (Degussa P-25) dopados com metais (Au, Ag, Zn, Pd e Cu). A partir dos resultados alcançados os autores concluíram que, em relação à energia de *band gap*, ela diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, para um mesmo pH de síntese. Nos fotocatalisadores dopados foi possível verificar que o metal dopante promoveu uma redução na energia de *band gap* e, assim, um aumento na atividade fotocatalítica, conforme esperado. No entanto, os autores ressaltam que, a absorção de radiação em comprimentos de onda na região do visível, por si só, não assegura um aumento na atividade fotocatalítica, pois esta depende, dentre outros fatores, da taxa de recombinação das espécies fotogeradas.

Lei *et al.*, (2014) prepararam e caracterizaram nanomateriais de TiO_2 dopados com Ag e avaliaram sua fotoatividade na redução de Cr (VI) sob luz visível. Com os resultados, os autores puderam afirmar que a energia de *band gap* diminuiu após a dopagem com Ag. Em comparação com o TiO_2 calcinado à 500 °C, pode-se observar claramente que as posições da borda de absorção de todas as amostras dopadas com Ag se estendem para a região visível. Os resultados mostraram que a dopagem com Ag e a temperatura de calcinação desempenharam um papel importante na microestrutura e na atividade fotocatalítica das amostras. Amostras de TiO_2 dopadas com Ag calcinadas a 400 °C apresentaram maior atividade fotocatalítica do que as outras amostras sob luz visível.

Ganesh *et al.*, (2012) prepararam e caracterizaram TiO_2 dopado com Fe (0,1 a 10% de Fe) seguindo uma técnica convencional de co-precipitação. De acordo com os resultados, os autores concluíram que 0,1% em peso de Fe já é suficiente para transformar o TiO_2 de totalmente rutilico para a fase totalmente anatase e aumentar a área de superfície específica do TiO_2 de 23,25 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para 65,92 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A dopagem com Fe conferiu um desvio para a capacidade de absorção de luz do TiO_2 e reduziu consideravelmente a sua energia de *band gap*. Entre os TiO_2 dopados com Fe, o que é dopado com 0,1% em massa apresentou a maior atividade fotocatalítica para a degradação do azul de metileno (MB) sob irradiação de luz solar simulada.

Desta forma, considerando a baixa eficácia dos processos convencionais de tratamento de água para a remoção de interferentes endócrinos e o potencial de desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento a partir da utilização do TiO_2 como fotocatalisador para degradação desses compostos, o presente trabalho apresentou como objetivo a síntese e caracterização de semicondutores para uso no processo de degradação dos hormônios 17 β – Estradiol e 17 α – Etinilestradiol com irradiação solar.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo dos fotocatalisadores, utilizou-se catalisadores comerciais TiO_2 (Kronos) que foram dopados com três metais de transição a partir do uso de nitrato de férrico P.A. (Synth), nitrato de cobre II P.A. (Synth) e nitrato de prata P.A. (Synth). Reagentes utilizados foram em grau cromatográfico.

2.1 Preparação dos Fotocatalisadores

O TiO_2 puro foi usado como precursor e dopado com três metais de transição, Cu, Ag e Fe, tendo como fonte os nitratos de cada metal respectivamente. A metodologia empregada foi baseada no trabalho de Mecha *et al.*, (2016) com as seguintes etapas: inicialmente foi adicionado ao TiO_2 quantidades adequadas de cada nitrato, para se obter a proporção desejada, 1 e 5% (m/m). Em seguida adicionou-se água destilada e a mistura obtida foi colocada sob agitação constante durante 24 horas.

Após as 24 h iniciais a mistura foi colocada na estufa a 100 °C por mais 24 horas para retirada d'água. Em seguida, a amostra foi calcinada em mufla à 500°C por 24h conforme metodologia proposta por Sluasarski-Santana *et al.*, (2017). Após a calcinação o material obtido foi macerado para redução das partículas. Desta forma foram obtidos sete fotocatalisadores incluindo o precursor e denominados de acordo com o metal de transição presente e seu percentual: TiO_2 ; TiO_2/Ag -1, TiO_2/Ag -5, TiO_2/Cu -1, TiO_2/Cu -5, TiO_2/Fe -1, TiO_2/Fe -5, respectivamente.

2.2 Caracterização dos Fotocatalisadores

As técnicas de caracterização empregadas foram: Para visualização da morfologia das amostras de catalisadores, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu SS – 550, Superscan, software Superscan SS-550. As amostras foram aderidas em um suporte com utilização de uma fita dupla-face, condutora de carbono e posteriormente metalizadas com ouro para garantir a condutividade elétrica de sua superfície de observação. A metalização foi realizada em metalizador Ball-TEC SCD 050.

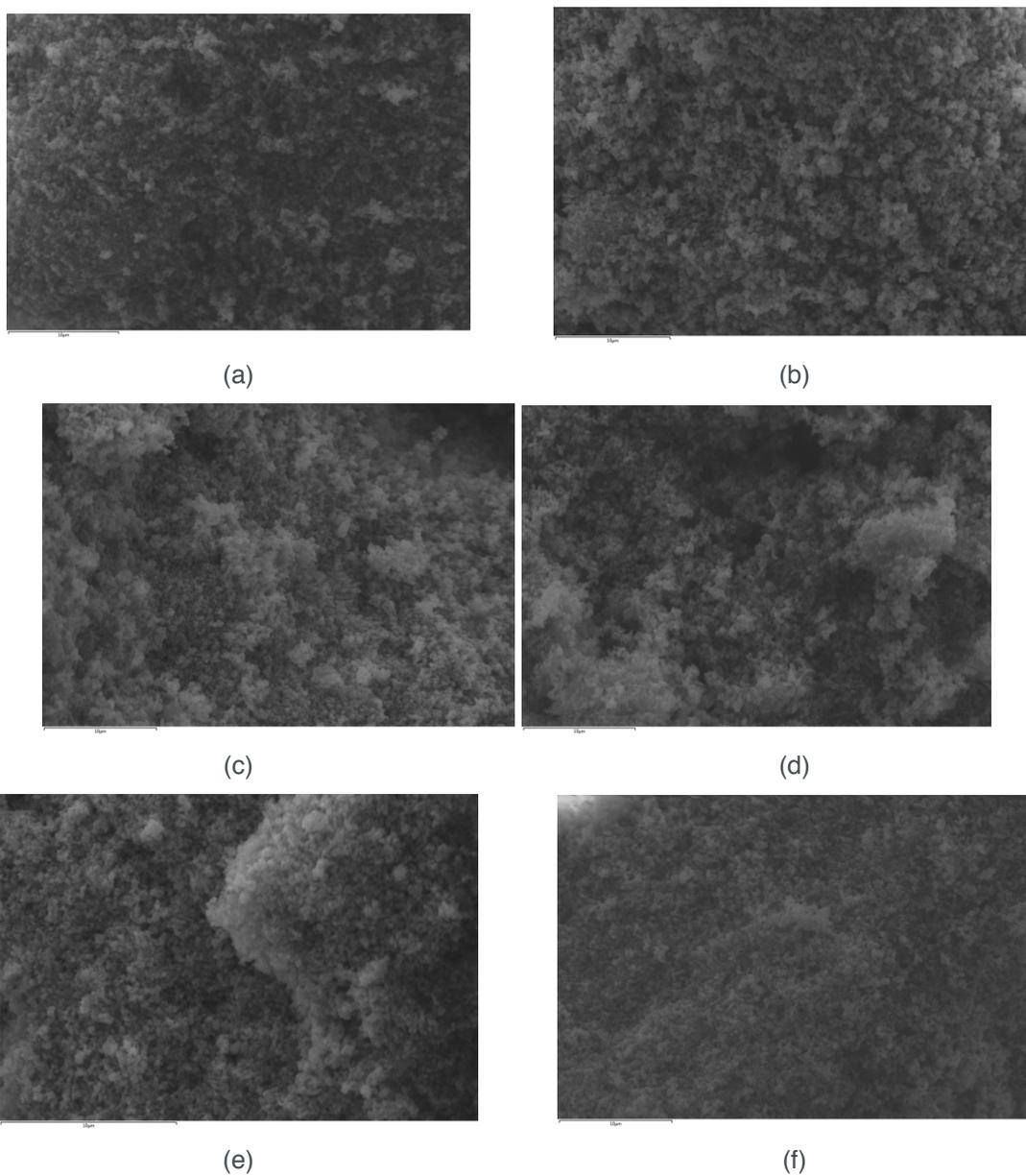
Para uma análise qualitativa de como os elementos químicos estão distribuídos na superfície do material foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). As análises foram realizadas na Central de Microscopia (CMI) do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

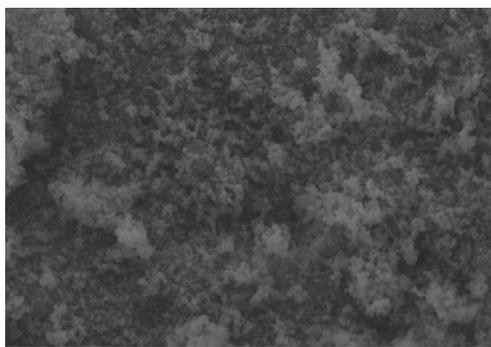
Para determinação da energia de *band gap* foi realizada a análise de Espectroscopia Fotoacústica. Esta análise foi realizada em equipamento do Departamento de Física DFI/UEM, com programação de fenda de 3,16, velocidade de 300 m/s, frequência de 23Hz e tempo de espera de 1 s. E por fim foi realizada a análise de Difração de raios-X por meio do difratômetro de Raios-X Bruker D8

Advance, intervalo de 2θ de 5 a 85° , radiação $\text{CuK}\alpha$, $0,24^\circ/\text{min}$ na varredura, 40 kV e 50 mA.

3 | RESULTADO E DISCUSSÕES

A partir da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível obter as micrografias das superfícies dos fotocatalisadores junto com os espectros de EDS e fazer uma análise morfológica dos mesmos. As micrografias são apresentadas na Figura 2 e o resultado do EDS é apresentado na Tabela 1.





(g)

Figura 2 – Micrografias para os fotocatalisadores (a) TiO₂ puro, (b) TiO₂/Ag-1, (c) TiO₂/Ag-5, (d) TiO₂/Cu-1, (e) TiO₂/Cu-5, (f) TiO₂/Fe-1 e (g) TiO₂/Fe-5.

Fotocatalisador	Ti (%)	Metal de transição (%)	σ
TiO ₂	100	-	0,0
TiO ₂ /Ag-1	98,9	1,1	0,6
TiO ₂ /Ag-5	96,6	3,4	1,1
TiO ₂ /Cu-1	97,3	2,7	0,6
TiO ₂ /Cu-5	96,8	3,2	0,8
TiO ₂ /Fe-1	99,1	0,9	0,4
TiO ₂ /Fe-5	66,4	3,6	0,6

Tabela 1 – Resultado da análise de EDS para os fotocatalisadores.

A partir das micrografias foi possível observar, em todas as amostras analisadas, um conjunto de aglomerados formados por partículas de reduzidas dimensões reunidas. De forma geral, o processo de incorporação dos metais de transição não representou nenhuma alteração significativa na morfologia dos catalisadores sintetizados, quando estes são comparados com seu precursor. Com relação à técnica de EDS, foi possível detectar a presença dos íons metálicos incorporados ao TiO₂ e mesmo o EDS sendo uma técnica de caráter qualitativo, pode-se afirmar que houve uma incorporação dos íons metálicos ao TiO₂.

A partir dos difratogramas obtidos para os fotocatalisadores foi possível observar que as amostras de TiO₂ comercial e TiO₂ impregnado com os metais de transição apresentaram picos idênticos em toda extensão 2θ , mostrando que não houve mudança de fase ativa após os procedimentos de impregnação. Para o dióxido de titânio foram obtidos todos os planos cristalinos da fase anatase identificados segundo a ficha catalográfica (PDF#841286) do ICDD conforme visto na (Figura 3) corroborando com o trabalho de Li et al. (2016). Além de todos os picos característicos também apresentou alta cristalinidade. A Figura 3 mostra picos muito intensos em 25.4° e 48.2°, que representa a fase anatase do dióxido de titânio (código ICSD 009852), provando a predominância desse tipo de estrutura no material (Teixeira et al., 2016), como indicado pelo fabricante (80% anatase e 20% rutila).

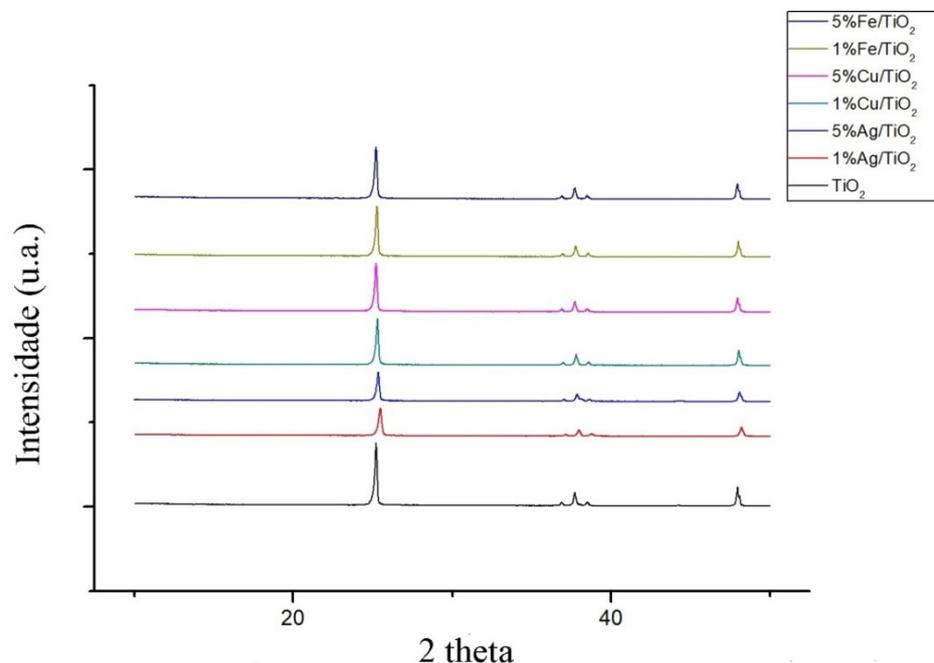


Figura 3 – Difratoograma dos fotocatalisadores TiO_2 puro, TiO_2/Ag -1, TiO_2/Ag -5, TiO_2/Cu -1, TiO_2/Cu -5, TiO_2/Fe -1 e TiO_2/Fe -5.

Pela espectroscopia de fotoacústica é possível investigar a energia de *band gap* de fotocatalisadores e comparar possíveis modificações em suas propriedades após processos de síntese. Com a teoria de absorção ótica entre bandas (TOYODA; TSUBOYA, 2003), pode-se conhecer a energia de *band gap* dos catalisadores utilizando sinal fotoacústico pelo método linear, esse método consiste em traçar uma linha tangente ao ponto de inflexão da curva e extrapolar até o eixo ordenado, encontrando o comprimento de onda característico em nanômetros (λ). Com o auxílio da Equação 1, onde h é a constante de planck e c a velocidade da luz, é possível encontrar , que é a energia de *band gap* dos catalisadores. Os valores encontrados com o auxílio da Equação 1 e também utilizando o método linear da teoria de absorção ótica entre bandas estão listados na Tabela 2.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Já para a utilização do método linear, utilizou-se a Equação 4.1 para transformar os valores de λ (nm) obtidos do espectro fotoacústico para energia E (eV), ou seja, encontrando os valores de $h\nu$, que é a energia de fótons. A Tabela 2 apresenta os valores de *band gap* obtidos para cada catalisador. A partir dos valores obtidos de foi possível afirmar que houve uma redução nos valores de energia, para os catalisadores dopados com metais de transição, quando comparado com os seus respectivos precursores, na maioria dos casos a redução insignificante. O catalisador que apresentou menor energia de *band gap* foi o TiO_2/Fe -5 com valor de 2,88 eV,

esse valor pode indicar de que o catalisador possa ser ativado em comprimentos de onda próximos a luz solar, no entanto, vale ressaltar, que é necessário avaliar outros parâmetros, a partir de outras técnicas de caracterização, para aprofundar o conhecimento sobre a atividade fotocatalítica dos catalisadores. Também é necessário empregar os fotocatalisadores obtidos, em testes de fotocatalise, para avaliar o seu desempenho na degradação dos hormônios.

Catalisador	Band gap (eV)
TiO ₂	3,34
TiO ₂ /Ag-1	3,30
TiO ₂ /Ag-5	3,23
TiO ₂ /Cu-1	3,27
TiO ₂ /Cu-5	3,18
TiO ₂ /Fe-1	3,20
TiO ₂ /Fe-5	2,88

Tabela 2 - Energias de *band gap* dos fotocatalisadores determinadas pela espectroscopia de fotoacústica.

4 | CONCLUSÕES

Após a realização deste trabalho pode-se concluir que com é possível produzir fotocatalisadores por técnica simples de dopagem com nitratos de diferentes metais de transição para possíveis aplicações no tratamento de efluentes contendo hormônios naturais e sintéticos. A determinação da energia de band gap é essencial para determinar a luz irradiação adequada a ser utilizada no sistema reacional. Para os fotocatalisadores produzidos, a solar não é a mais adequada, porém, é possível degradar esses hormônios num sistema reacional simples por fotocatalise heterogênea.

AGRADECIMENTOS

Os autores gentilmente agradecem ao DEQ/UEM pelo apoio de sempre.

REFERENCIAS

ARRAIS, P. S. D. *et al.* **Prevalência e fatores determinantes do consumo de medicamentos no Município de Fortaleza**, Cad. Saúde Pública, vol.21, n.6, p. 1737-1746. 2005.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M.; **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências**. Quimica Nova, n. 30, p. 651, 2007.

DA SILVA, W. L., LANSARIN, M. A. E MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Quimica Nova**, v. 36, n. 3, p. 382-

386, 2013.

GANESH, I.; KUMAR, P. P.; GUPTA, A. K.; SEKHAR, P. S. C.; RADHA, K.; PADMANABHAM, G.; SUNDARARAJAN, G. **Preparation and characterization of Fe-doped TiO₂ powders for solar light response and photocatalytic applications.** *Processing and Application of Ceramics*, v. 6, n. 1, p. 21–36, 2012.

GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. **A review of Imperative Technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2003.

JORGENSEN, S. E. e B. HALLING-SORENSEN. **Drugs in the environment.** *Chemosphere*, v.40, p.9. 2000.

JÜRGENS, M. D.; HOLTHAUS, K. I. E.; JOHNSON, A. C. et al. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 21, n. 3, p. 480–488, 2002.

KÜMMERER, K. **The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges.** *Journal of Environmental Management*, v. 90, p.13. 2009.

LEI, X.F., XUE, X.X., YANG, H. **Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr (VI) under visible light.** *Applied Surface Science*, v. 321, p. 396–403, 2014.

LI, C., SUN, Z., XUE, Y., YAO, G., & ZHENG, S. **A facile synthesis of gC₃N₄/TiO₂ hybrid photocatalysts by sol–gel method and its enhanced photodegradation towards methylene blue under visible light.** *Advanced Powder Technology*, v. 27, n. 2, p. 330-337, 2016.

MECHA, A. C.; ONYANGO, M. S.; OCHIENG, A.; JAMIL, T. S.; FOURIE, C. J. S.; & MOMBA, M. N. B. **UV and solar light photocatalytic removal of organic contaminants in municipal wastewater.** *Separation Science and Technology*, v. 51, n. 10, p. 1765–1778, 2016.

MBOULA, V. M. *et al.* **Photocatalytic degradation of estradiol under simulated solar light and assessment of estrogenic activity.** *Applied Catalysis B Environmental*, v. 162, p. 437-444, 2015.

SANTANA, V. S., FERNANDES-MACHADO, N. R., **Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO₂ e Nb₂O₅, sob irradiação visível.** *Acta Scientiarum*, v. 24, n. 6, p. 1681 – 1686, 2002.

SLUASARSKI-SANTANA, V. ; SCHIMIDT, T. M. P. ; BRITES-NOBREGA, F. F.; CALDATO, A. A. F.; SALES-JR, E.; OLSEN SCALIANTE, M. H.. ; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. . **Degradation of the fish skins dyeing wastewater in the presence of Fe +2 in solution and Nb₂O₅ supported on NaA and NaX zeolites.** *Engevista (UFF)*, v. 19, p. 68-85, 2017.

TEIXEIRA, S. et al. Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly(vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 497–504, 2016.

TOYODA, T.; TSUBOYA, I. Apparent band-gap energies of mixed TiO₂nanocrystals with anatase and rutile structures characterized with photoacoustic spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 74, n. 1 II, p. 782–784, 2003.

MICROENCAPSULAMENTO DE ÓLEOS ESSENCIAIS: CONCEITOS E APLICAÇÕES

Lidiane Diniz do Nascimento

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Universidade Federal do Pará; Coordenação de Botânica, Museu Paraense Emílio Goeldi.
Belém – Pará.

Márcia Moraes Cascaes

Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Pará.
Belém – Pará.

Kauê Santana da Costa

Faculdade de Biotecnologia, Universidade Federal do Oeste do Pará.
Santarém – Pará.

Eloisa Helena de Aguiar Andrade

Coordenação de Botânica, Museu Paraense Emílio Goeldi; Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Pará.
Belém – Pará.

Elisângela Lima Andrade

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

Cristiane Maria Leal Costa

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

Lênio José Guerreiro de Faria

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

RESUMO: Os óleos essenciais em sua forma natural são altamente instáveis e suscetíveis à oxidação, logo, o microencapsulamento tem se mostrado uma alternativa para a proteção destes bioativos da ação da luz, calor, umidade, assim como da perda de compostos voláteis. Neste trabalho são apresentadas a importância e perspectivas do mercado de óleos essenciais, conceitos relacionados à técnica de microencapsulamento, métodos de encapsulamento, tipos de cápsulas e matrizes encapsulantes mais utilizadas em óleos essenciais.

PALAVRAS-CHAVE: mercado de óleos essenciais; microencapsulação; *spray drying*.

ESSENTIAL OILS MICROENCAPSULATION: CONCEPTS AND APPLICATIONS

ABSTRACT: The essential oils in their natural form are highly unstable and susceptible to oxidation, so the microencapsulation has been shown an alternative for the protection of these bioactives from the action of light, heat, moisture, as well as the loss of volatile compounds. This paper presents the importance and future perspectives of the market of essential oils, concepts related to the microencapsulation technique, encapsulation methods, types of capsules and encapsulated matrices most used

in essential oils.

KEYWORDS: essential oil market; microencapsulation; *spray drying*.

1 | INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais são uma mistura complexa de terpenos e terpenóides, os quais compõem as características aromáticas de cada planta. Muitas vezes, os principais componentes são precursores, intermediários e produtos finais de uma determinada rota biossintética, e seus teores podem variar de acordo com a época do ano ou estágio de desenvolvimento da planta. Os terpenos são compostos químicos de baixo peso molecular, constituídos por unidades de isoprenóides que consistem em cinco átomos de carbono, e estes podem se agrupar para formar monoterpenos (C₁₀), sesquiterpenos (C₁₅) e diterpenos (C₂₀). Terpenos oxigenados ou terpenóides podem ser aldeídos, alcoóis, cetonas, ácidos, ésteres e éteres (COOK; LANARAS, 2016).

Há uma variedade de técnicas disponíveis para a encapsulação de compostos. Como grande parte dos materiais encapsulados são naturalmente líquidos, muitos dos processos são baseados no princípio da secagem, tais como *spray drying* ou encapsulamento em leito fluidizado (NEDOVIC et al., 2011). A diferença entre encapsulação, microencapsulação e nanoencapsulação está no tamanho da cápsula (SOUZA, 2005).

A microencapsulação é uma técnica relativamente recente e corresponde a uma das variantes do processo de encapsulação. Consiste na separação de uma substância (partícula sólida, gotas de líquidos, dispersões, extratos, óleos ou ainda micro-organismos) do meio externo por meio de uma barreira material, a cápsula. Seu objetivo é liberar, através de estímulos (biodegradação, difusão, ruptura mecânica, conforme a ação da temperatura e/ou do pH) a substância ativa armazenada na cápsula em locais e momentos específicos. As microcápsulas têm a capacidade de modificar e melhorar a aparência e as propriedades de uma substância (AZAMBUJA, 2018; FIB, 2013).

Esta revisão aborda a importância dos óleos essenciais não apenas para a natureza, mas também para fins comerciais à nível mundial, pois cada vez mais o mercado busca por novidades e os óleos essenciais têm se mostrado uma alternativa viável e interessante aos compostos sintéticos. Além disso, também são apresentados conceitos relacionados a técnica de microencapsulamento de óleos essenciais.

2 | ÓLEOS ESSENCIAIS: IMPORTÂNCIA ECONÔMICA E PERSPECTIVAS

Os óleos essenciais são metabólitos secundários que podem ser biossintetizados em diferentes órgãos das plantas, tais como flores, botões florais, folhas, frutos,

ramos, casca, sementes, madeira, resinas, rizomas e raízes. São armazenados em células secretoras, cavidades, canais, células epidérmicas ou tricomas glandulares. Podem ser extraídos por diferentes métodos, sendo a hidrodestilação e extração por arraste a vapor os mais utilizados.

Outras formas de obtenção do óleo são as técnicas de prensagem a frio, *enfleurage*, extração por fluido supercrítico e extração por micro-ondas livre de solvente. Podem ser separados da fase aquosa por decantação e seu rendimento varia conforme a espécie de origem, assim como do órgão da planta, estágio de desenvolvimento e condições fisiológicas da planta, podendo também sofrer influência de condições climáticas e sazonalidade. Em geral, os rendimentos obtidos na extração dos óleos essenciais são baixos (cerca de 1%), o que os torna extremamente valiosos (ASBAHANI et al., 2015; BAKKALI et al., 2008; COOK; LANARAS, 2016; RÍOS, 2016).

Os óleos essenciais contêm muitos compostos bioativos, que, além de sua fragrância e sabor, também mostram uma vasta gama de atividades biológicas e propriedades específicas (COOK; LANARAS, 2016)(COOK; LANARAS, 2016), tais como atividade antioxidante (AVANÇO et al., 2017; MEZZA et al., 2018), antifúngica (FIGUEIREDO et al., 2018; LOPEZ-REYES et al., 2013; NAZZARO et al., 2017), antibacteriana (HAMDAOUI et al., 2018; LOU et al., 2017), anticolinesterásica (SILVA et al., 2019).

A demanda global do mercado de óleos essenciais foi de 226,9 quilotoneladas em 2018. Projeta-se expandir a uma taxa de crescimento anual composta (CAGR, do inglês, *compound annual growth rate*) de 8,6% de 2019 a 2025. A demanda por diferentes óleos, tais como manjeriço, jasmim, rosa, cardamomo, camomila, *grapefruit*, lavanda, mostarda, entre outros estão em crescimento no mundo todo (GRAND VIEW RESEARCH, 2019).

Botrel, Fernandes e Borges(2015) destacam que aromatizantes sintéticos, óleos essenciais e óleo resinas naturais são os principais componentes aromáticos utilizados pela indústria alimentícia. Nos últimos anos, o mercado de aromas tem buscado substâncias aromáticas provenientes de fontes naturais em substituição aos aromas sintéticos. Os óleos essenciais são usados como aroma natural em alimentos, cosméticos e produtos de higiene pessoal, devido a suas propriedades químicas.

O Brasil, em conjunto com a Índia, China e Indonésia, possui um lugar de destaque na produção de óleos essenciais. A posição brasileira deve-se aos óleos essenciais de cítricos, que são subprodutos da indústria de sucos. No passado, o país teve destaque como exportador de óleo essencial de pau-rosa, sassafrás e menta(BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009).Existem em torno de trezentos óleos essenciais de interesse comercial no mundo e, entre os dezoito mais importantes, o Brasil lidera a produção de dois: laranja (*Citrus sinensis*) e lima destilada (*Citrus aurantifolia*)(SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA, 2017).

Comercialmente, óleos essenciais são empregados em perfumes, produtos de higiene pessoal, desinfetantes, repelentes, velas, fitomedicamentos entre outros. Atualmente, há uma grande variedade de óleos essenciais disponíveis no mercado, tais como o óleo de pau-rosa (*Aniba rosaeodora*), capim limão (*Cymbopogon citratus*) citronela (*C. winterianus*), patchouli (*Pogostemon cablin*), sálvia (*Salvia officinalis*), lavanda (*Lavandula sp.*), alecrim (*Rosmarinus officinalis*), pimenta preta (*Piper nigrum*), limão (*Citrus limon*) e camomila (*Chamaemelum nobile*).

O crescimento da indústria de cuidados pessoais e o aumento da demanda por produtos com componentes naturais são projetadas para impulsionar o desenvolvimento do mercado durante os próximos anos. A crescente conscientização dos consumidores sobre os benefícios de saúde associados a esses óleos são projetadas para fomentar o crescimento da indústria global. O ramo de alimentos e bebidas tem crescido muito e esse segmento representou uma quota de 32,9% da demanda por óleos essenciais em 2015 (GRAND VIEW RESEARCH, 2019).

O uso de compostos bioativos em alimentos tem atraído o interesse das indústrias, devido aos benefícios potenciais para a saúde. No entanto, a eficácia depende da estabilidade, bioatividade e biodisponibilidade destes ingredientes ativos na matriz alimentícia. O gosto desagradável e a instabilidade limitam aplicação destes compostos. Portanto, a utilização de bioativos encapsulados, em vez de compostos livres, pode efetivamente amenizar estes problemas (HOLKEM; CODEVILLA; MENEZES, 2015).

3 | MICROENCAPSULAMENTO: CONCEITOS E APLICAÇÕES

A microencapsulação pode beneficiar o processo produtivo, convertendo os materiais líquidos em cápsulas sólidas, pós ou granulados, permite a utilização de técnicas de processamento eliminando *downtime* em linhas de produtos ou encurtando o tempo gasto em operações de limpeza. A encapsulação pode, ainda, ser usada em casos onde é desejável a adição de um novo ingrediente em um determinado momento do processo de produção, sem necessitar de novas linhas de alimentação e fases de incorporação. Para essas aplicações pode-se empregar cápsulas que serão ativadas termicamente ou por efeito de cisalhamento (FIB, 2013).

Outra vantagem da encapsulação é a diminuição da evaporação e da degradação de voláteis, tais como o aroma, o qual usualmente contém misturas de moléculas orgânicas e voláteis. Na indústria de alimentos, por exemplo, a preservação de componentes voláteis caros, como os flavorizantes, é imprescindível para a redução de perdas no processo de produção (NEDOVIC et al., 2011).

A substância encapsulada pode ser chamada de núcleo, material ativo, fase interna, recheio ou preenchimento enquanto que o material de formação da cápsula é chamado de material de parede, encapsulante, agentes carreadores, revestimento,

membrana, casca, cápsula, material portador, fase externa ou matriz (NEDOVIC et al., 2011; SOUZA et al., 2015).

As microcápsulas são pequenas partículas sólidas subdivididas em diferentes categorias de acordo com sua estrutura. São denominadas em microcápsula simples, matriz (microesfera) quando a substância se encontra distribuída uniformemente no material matriz, microcápsula irregular, multi-núcleos, multi-paredes ou ainda agrupamento de cápsulas(BAKRY et al., 2016), conforme a Figura 1.

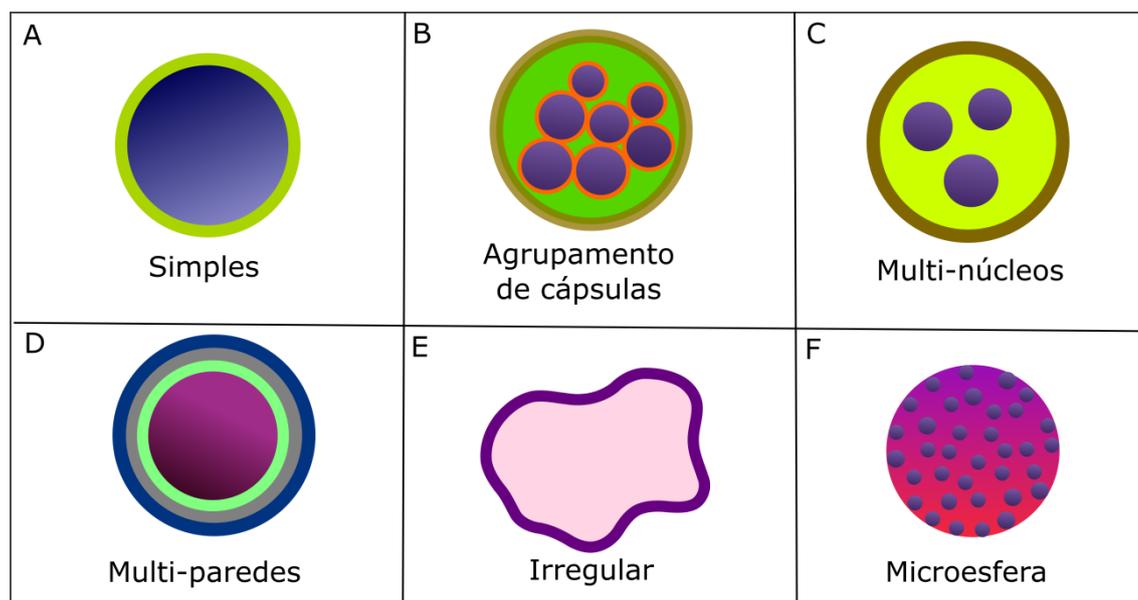


Figura 1 – Diferentes modelos de cápsulas.

O conceito de microcápsula surgiu da idealização do modelo celular. Neste, a membrana que envolve e protege o citoplasma e os demais componentes exerce ao mesmo tempo outras funções, como controlar a entrada e a saída de material na célula. De modo semelhante, a microcápsula consiste em uma camada de um agente encapsulante, geralmente um material polimérico que atua como um filme protetor, isolando a substância ativa(gotículas líquidas, partículas sólidas ou material gasoso), evitando sua exposição inadequada. Essa membrana se desfaz sob estímulo específico, liberando a substância no local ou no momento ideal. De acordo com o seu tamanho, as cápsulas são classificadas como nanopartículas ou micropartículas, variando de 0,01 a 0,2 μm e de 1 a 100 μm , respectivamente. Acima de 100 μm , são denominadas de macropartículas(FIB, 2013).

Muitos materiais podem ser utilizados como cobertura para as microcápsulas, dentre eles: goma arábica, ágar, alginato e carragena; os carboidratos amido, amidos modificados, dextrinas e sacarose; as celuloses carboximetilcelulose, acetilcelulose, nitrocelulose; os lipídios parafina, mono e diacilgliceróis, óleos e gorduras; os materiais inorgânicos sulfato de cálcio e silicatos;as proteínas do glúten, caseína, gelatina e albumina(FAVARO-TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008; MADENE et al., 2006; SOUZA et al., 2015).

O tipo e a geometria das partículas do núcleo e principalmente, do material encapsulante, determinam o mecanismo de liberação do núcleo. Alguns dos principais mecanismos envolvidos na liberação do núcleo, são: liberação controlada por difusão, ativada por degradação, ativada por solvente, controlada por pH, ativada por temperatura ou pressão. É importante ressaltar que na prática, esses mecanismos podem ser acionados em conjunto (AZEREDO, 2005; FAVARO-TRINDADE; PINHO; ROCHA, 2008).

O material escolhido para o processo de microencapsulação é muito importante, para a estabilidade das microcápsulas. Para uma melhor eficácia do processo, um material de parede ideal deve apresentar propriedades como: solubilidade, peso molecular adequado, cristalinidade, difusividade, propriedades emulsificantes, preservação do núcleo durante o período de estocagem, liberação do material ativo sob condições favoráveis, baixo custo e disponibilidade no mercado (GHARSALLAOUI et al., 2007; SOUZA et al., 2015).

Óleos essenciais microencapsulados estão sendo utilizados por vários segmentos da indústria, com destaque para a alimentícia, cujo objetivo geralmente é intensificar o sabor dos produtos, onde as cápsulas são “programadas” para se romperem rapidamente na boca (AZAMBUJA, 2018). Especiarias são encapsuladas para prolongar a vida de prateleira, manter sua potência e inibir reações com outros ingredientes. O cinamaldeído, por exemplo, agente aromático presente na canela e que possui propriedades antimicrobianas naturais, pode retardar o crescimento de leveduras em produtos de panificação. O uso de canela na forma encapsulada proporciona aroma ao produto, porém sem interferir no processo de levedação (FIB, 2013).

Na indústria de perfumes, os óleos microencapsulados também estão ganhando cada vez mais espaço, pois, desta forma, a liberação da fragrância ocorre de maneira controlada, aumentando o tempo de duração do perfume (AZAMBUJA, 2018). A microencapsulação também é usada pela maioria dos fabricantes de detergentes e cosméticos, em produtos sem enxágüe (desodorantes, perfumes e cremes) e em produtos com enxágüe (shampoos, sabões e detergentes) (SOUZA, 2005).

3.1 Microencapsulamento de óleos essenciais

Os óleos essenciais além de voláteis e quimicamente instáveis são extremamente sensíveis e naturalmente suscetíveis à degradação devido a exposição à luz, calor, oxigênio ou devido a interação com outros componentes presentes em formulações complexas, os quais podem limitar suas atividades biológicas (BENJEMAA et al., 2018; GONÇALVES et al., 2017).

A fim de controlar a liberação de ingredientes ativos ou ainda em aplicações específicas, os óleos essenciais podem ser empregados em diferentes tipos de formulações, seja no estado líquido, semilíquido ou sólido (GIRARDI et al., 2018). A transformação de óleos essenciais líquidos para a forma sólida pode tornar este

produto adequado para o uso em alimentos em pó, além disso, permite uma maior padronização da composição de produtos e suas formulações, pela simples dosagem e manuseio de pós secos com conseqüente redução de custos de estocagem e embalagem (BOTREL; FERNANDES; BORGES, 2015). As propriedades físicas e químicas dos encapsulados dependem das propriedades do aroma, bem como o material encapsulante (GUPTA et al., 2016).

A Tabela 1 apresenta uma série de óleos essenciais encapsulados por diferentes metodologias, tais como inclusão molecular, microfluidização, *spray drying*, gelificação iônica, coacervação, *casting*, liofilização e extrusão. Conforme pode ser observado, a técnica de *spray drying* é intensamente empregada, sobretudo em estudos que avaliam a melhora na estabilidade do óleo microencapsulado, bem como sua atividade antimicrobiana e perfil antioxidante. Os principais materiais de parede empregados são goma arábica, maltodextrina, proteína e amido. Portanto, confirma-se que esta técnica é versátil, mas que a variedade de materiais de parede ainda é uma limitação. O método de gelificação iônica também tem se mostrado uma alternativa para a microencapsulação de óleos essenciais. Quitosana e os ácidos cinâmico e benzóico são os principais materiais utilizados como matrizes encapsulantes.

Os óleos essenciais das espécies *Rosmarinus officinalis* (alecrim) e *Thymus vulgaris* (tomilho) são alguns dos mais descritos em processos de microencapsulação. O óleo de tomilho, por exemplo, já foi microencapsulado pelo método de gelificação iônica, microfluidização, coacervação, *spray drying*, inclusão molecular e extrusão. Conforme a literatura, seu óleo é rico em timol, composto amplamente descrito por sua atividade antifúngica, antibacteriana, larvicida e caráter antioxidante.

4 | CONCLUSÃO

Há uma tendência mundial da aplicação de substâncias naturais em substituição ao uso excessivo de produtos sintéticos, portanto, os óleos essenciais são uma fonte natural alternativa, já que muitos são descritos por seu aroma agradável, atividade antimicrobiana e antioxidante de seus componentes. Grande parte da produção mundial de óleos essenciais é destinada aos mercados de perfumaria, aromaterapia, cosméticos e alimentos.

A microencapsulação ganha cada vez mais destaque em diferentes segmentos da indústria, tais como alimentício, perfumaria e cosméticos, pois esta técnica permite a proteção dos óleos e seus componentes voláteis de possíveis degradações por oxidação e/ou calor, mascarando aromas indesejáveis, controlando a taxa de liberação em condições específicas e portanto, favorecendo a obtenção de um produto final com propriedades diferenciadas e de valor agregado.

Espécie (nome comum)	Componentes majoritários do óleo essencial	material de parede	Método utilizado	Aplicação	autor
<i>Aniba rosaedora</i> (pau-rosa)	α -terpineol e linalol	alginato de sódio	microfluidização	caracterizar a nanoemulsão e atividade antibacteriana	(SALVIA-TRUJILLO et al., 2015)
(cardamomo)	1,8-cineol	goma arábica e proteína de soro de leite	<i>spray drying</i>	estabilidade do óleo encapsulado	(AL-ISMAIL et al., 2015)
<i>Cinnamomum burmanii</i> (canela da Indonésia)	cinamaldeído	maltodextrina e goma arábica	<i>spray drying</i>	efeito do armazenamento na microcápsula	(PRATIWI; DARMADJI; HASTUTI, 2017)
<i>Cinnamomum zeylanicum</i> (canela)	cinamaldeído	goma arábica, proteína de soro de leite e maltodextrina	<i>spray drying</i>	influência de diferentes materiais de parede	(FELIX et al., 2017)
<i>Citrus aurantifolia</i> (limão)	-	proteína do soro de leite concentrada e maltodextrina	<i>spray drying</i>	propriedades da partícula	(CAMPELO et al., 2018)
<i>Citrus sinensis</i> (laranja)	D-limoneno(95,7 %) e mirceno (1,66 %)	maltodextrina, amido modificado e alginato de sódio	<i>spray drying</i> e coacervação	propriedades da microcápsula	(MÜLLER et al., 2016)
<i>Coriandrum sativum</i> (coentro)	linalol (83%)	quitosana	<i>spray drying</i>	eficiência do encapsulamento, atividade antimicrobiana e potencial antioxidante	(DUMAN; KAYA, 2016)
<i>Cymbopogon citratus</i> (capim limão)	geranial, neral e geraniol	alginato de sódio	microfluidização	caracterizar a nanoemulsão e atividade antibacteriana	(SALVIA-TRUJILLO et al., 2015)
<i>Cymbopogon citratus</i> (capim limão)	-	alginato de sódio	<i>casting</i>	propriedades físicas e atividade antimicrobiana	(RIQUELME; LIDIA; MATIACEVICH, 2017)
<i>Cymbopogon martinii</i>	geraniol, acetato de geranila e linalol	alginato de sódio	microfluidização	caracterizar a nanoemulsão e atividade antibacteriana	(SALVIA-TRUJILLO et al., 2015)
<i>Eugenia caryophyllata</i> (cravo)	eugenol e acetato de eugenila	alginato de sódio	microfluidização	caracterizar a nanoemulsão e atividade antibacteriana	(SALVIA-TRUJILLO et al., 2015)
<i>Gaultheria procumbens</i>	salicatode metila (96,25%), Z-citral (1,02%), E-citral (1,11%)	quitosana e ácido cinâmico	gelificação iônica	estabilidade e atividade antibacteriana	(KUJUR et al., 2017)
(laranja)	limoneno	maltodextrina, amido de arroz e proteína hidrolisada	<i>spray drying</i>	caracterizar a microcápsula	(MÁRQUEZ-GOMEZ et al., 2017)
(lavanda)	acetato de linalil (25%)	goma acácia e maltodextrina	<i>spray drying</i>	proteger os componentes do óleo essencial	(BURHAN et al., 2019)
<i>Lippia turbinata</i>	-	gelatina tipo A e goma arábica	coacervação	controle de fungos patogênicos	(GIRARDI et al., 2017)
<i>Melaleuca alternifolia</i> (melaleuca)	terpine-4-ol e terpineno	alginato de sódio	microfluidização	caracterizar a nanoemulsão e atividade antibacteriana	(SALVIA-TRUJILLO et al., 2015)
<i>Melaleuca alternifolia</i> (melaleuca)	terpinen-4-ol (42,99%); γ -terpineno (20,52%) e α -terpineno (9,21%)	beta-ciclodextrina	inclusão molecular	desenvolvimento de uma nova metodologia para inclusão molecular	(SHRESTHA; HO; BHANDARI, 2017)
<i>Mentha piperita</i> (hortelã)	-	quitosana e ácido cinâmico	gelificação iônica	atividade antifúngica	(BEYKI et al., 2014)
<i>Mentha spicata</i> (menta)	mentol	alginato de sódio	microfluidização	caracterizar a nanoemulsão e atividade antibacteriana	(SALVIA-TRUJILLO et al., 2015)
<i>Origanum majorana</i> (manjerona)	terpine-4-ol, cis-tujan-4-ol	alginato de sódio	microfluidização	caracterizar a nanoemulsão e atividade antibacteriana	(SALVIA-TRUJILLO et al., 2015)

<i>Origanum vulgare</i> (orégano)	o-cimeno, γ -terpineno, terpinen-4-ol, timol e terpinoleno	hidroxipropilmetilcelulose maltodextrina, e dióxido de silício coloidal	spray drying	preservação da atividade antioxidante	(ASENSIO et al., 2017)
<i>Origanum vulgare</i> (orégano)	carvacrol, cimeno, γ -terpineno, timol e β -cariofileno	proteína de soro de leite	spray drying	atividade antimicrobiana	(FERNANDES et al., 2018)
<i>Origanum vulgare</i> (orégano)	carvacrol (85,89%)	maltodextrina e goma arábica	spray drying	atividade antimicrobiana	(PARTHENIADIS et al., 2019)
<i>Pelargonium graveolens</i>	citronelol e geraniol	alginato de sódio	microfluidização	caracterizar a nanoemulsão e atividade antibacteriana	(SALVIA-TRUJILLO et al., 2015)
<i>Peumus boldus</i> (boldo)	limoneno (69,26%), eucaliptol (30,74%)	gelatina e goma arábica	coacervação	preservação da qualidade de semente	(GIRARDI et al., 2018)
<i>Piper nigrum</i> (pimenta preta)	-	hidroxipropil-beta-ciclodextrina	inclusão complexa (via liofilização)	atividade antioxidante e antibacteriana	(RAKMAI et al., 2016)
<i>Premna serratifolia</i>	eugenol (47,89%); acetato de eugenila (9,13%); massoil (29,78%); cis-2-oxabicyclo, 4,4,0- decano (12,35%)	maltodextrina	spray drying	atividade antibacteriana	(NURLIANA; MUSTA; RUDI, 2018)
<i>Prosopis laevigata</i>	-	goma de mesquita e mucilagem de cacto nopal	spray drying	caracterização das emulsões	(CORTÉS-CAMARGO et al., 2017)
<i>Prunus amygdalus dulcis</i> (amêndoa)	-	quitosana	co-extrusão / gelificação	proteção de óleo essencial de amêndoa	(LUCÍA; MARCELA; AINHOA, 2017)
<i>Psidium guajava</i> (Goiaba)	-	hidroxipropil-beta-ciclodextrina	inclusão complexa (via liofilização)	atividade antioxidante e antibacteriana	(RAKMAI et al., 2018)
<i>Rosmarinus officinalis</i> (alecrim)	1,8-cineol	proteína do soro de leite e maltodextrina	liofilização	propriedades da microcápsula	(TURASAN; SAHIN; SUMNU, 2015)
<i>Rosmarinus officinalis</i> (alecrim)	-	isolado proteico de soro e inulina	spray drying	influência dos materiais de parede na microcápsula	(FERNANDES et al., 2016)
<i>Rosmarinus officinalis</i> (alecrim)	α -pineno (14,9%), β -pineno (12,3%), 1,8-cineol (44,8%), β -linalol (1,7%), cânfora (20,2%) e cariofileno (3,4%)	proteína de soro de leite e inulina	spray drying	conservante de queijo	(FERNANDES et al., 2017)
<i>Rosmarinus officinalis</i> (alecrim)	-	quitosana e ácido benzóico	gelificação iônica	atividade antioxidante e antibacteriana	(HADIAN et al., 2017)
<i>Rosmarinus officinalis</i> (alecrim)	-	quitosana e ácido benzóico	gelificação iônica	atividade antibacteriana	(MOHSENABADI et al., 2018)
<i>Rosmarinus officinalis</i> (alecrim)	α -pineno (26,12%), 1,8 cineol (9,55%), cânfora (8,84%)	amido de trigo	secador de cabine	efeito fitotóxico	(ALIPOUR et al., 2019)
<i>Salvia officinalis</i> (sálvia)	cânfora, 1,8-cineol, canfeno, acetato de sabinila	alginato de sódio	microfluidização	caracterizar a nanoemulsão e atividade antibacteriana	(SALVIA-TRUJILLO et al., 2015)
<i>Schinus molle</i>	sabineno (48,63–51,74%), limoneno (10,20–16,98%), bicilogermacreno (18,12%)	goma arábica e maltodextrina	spray-drying	potencial inseticida	(LÓPEZ et al., 2014)

<i>Thymus capitatus</i>	carvacrol (76,1%), γ-terpineno (6,7%), p-cimeno (3,9%)	óleo de soja	emulsificação?	atividade antibacteriana	(BENJEMAA et al., 2018)
<i>Thymus vulgaris</i> (tomilho)	Timol (65,7%), p-cimeno (20%),γ-terpineno (5,4%)	quitosana e ácido benzóico	gelificação iônica	atividade antifúngica	(KHALILI et al., 2015)
<i>Thymus vulgaris</i> (tomilho)	timol e p-cimeno	alginato de sódio	microfluidização	caracterizar a nanoemulsão e atividade antibacteriana	(SALVIA- TRUJILLO et al., 2015)
<i>Thymus vulgaris</i> (tomilho)	timol (53,57%), p-cimeno (15,51%); limoneno (7,14%)	gelatina tipo b de pele bovina e goma arábica	coacervação complexa	conservante para produtos de confeitaria	(GONÇALVES et al., 2017)
<i>Thymus vulgaris</i> (tomilho)	timol (60,45%), p-cimeno (19,58%)	maltodextrina	spray drying	atividade antimicrobiana	(TOMAZELLI JUNIOR et al., 2018)
<i>Thymus vulgaris</i> (tomilho)	timol (65,8%); p-cimeno (19,1%); carvacrol (6,1%)	beta-ciclodextrina	inclusão molecular	agente antioxidante a antimicrobiano em alface	(VIACAVA et al., 2018)
<i>Thymus vulgaris</i> (tomilho)	timol (53,2%), o-cimeno (17%), carvacrol (5,46%)	amido de milho	extrusão termoplástica	atividade larvicida	(MAIA et al., 2019)
<i>Zataria multiflora</i>	carvacrol (4–57%), timol (1– 45%), p-cimeno (4–20%), γ-terpineno (1–38%) e linalol (1–33%).	agar, alginato e carragenina	dispersão	atividade antioxidante	(KAVOOSI et al., 2018)

Tabela 1 – Óleos essenciais encapsulados por diferentes técnicas e suas respectivas aplicações.

REFERÊNCIAS

- AL-ISMAIL, K. M. et al. **Effect of microencapsulation of cardamom's essential oil in gum Arabic and whey protein isolate using spray drying on its stability during storage.** *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, v. 7, n. 5, p. 613–620, 2015.
- ALIPOUR, M. et al. **Phytotoxicity of encapsulated essential oil of rosemary on germination and morphophysiological features of amaranth and radish seedlings.** *Scientia Horticulturae*, v. 243, p. 131–139, 2019.
- ASBAHANI, A. EL et al. **Essential oils : From extraction to encapsulation.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 483, p. 220–243, 2015.
- ASENSIO, C. M. et al. **Antioxidant stability study of oregano essential oil microcapsules Prepared by spray-Drying.** *Food Chemistry*, v. 82, n. 12, p. 2864–2872, 2017.
- AVANÇO, G. et al. **Curcuma longa L . essential oil composition , antioxidant effect , and effect on Fusarium verticillioides and fumonisin production.** *Food Control*, v. 73, p. 806–813, 2017.
- AZAMBUJA, W. **Microencapsulação de Óleos Essenciais.** Disponível em: <<https://www.oleosessenciais.org/wagner-azambuja/>>. Acesso em: 10 jul. 2019.
- AZEREDO, H. M. C. **Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos.** *Revista alimentos e Nutrição*, v. 16, n. 1, p. 89–97, 2005.
- BAKKALI, F. et al. **Biological effects of essential oils – A review.** *Food and Chemical Toxicology*, v. 46, p. 446–475, 2008.

- BAKRY, A. M. et al. **Microencapsulation of Oils : A Comprehensive Review of Benefits , Techniques , and Applications.** Comprehensive Review in Food Science and Food Safety, v. 15, p. 143–182, 2016.
- BENJEMAA, M. et al. **Nanoencapsulation of Thymus capitatus essential oil : Formulation process , physical stability characterization and antibacterial e efficiency monitoring.** Industrial Crops & Products, v. 113, n. July 2017, p. 414–421, 2018.
- BEYKI, M. et al. **Encapsulation of Mentha piperita essential oils in chitosan – cinnamic acid nanogel with enhanced antimicrobial activity against Aspergillus flavus.** Industrial Crops & Products, v. 54, p. 310–319, 2014.
- BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. **Brazilian essential oils: General view, developments and perspectives.** Quimica Nova, v. 32, n. 3, p. 588–594, 2009.
- BOTREL, D. A. .; FERNANDES, R. V. B. .; BORGES, S. V. Microencapsulation of Essential Oils Using Spray Drying Technology. In: SAGIS, L. M. C. (Ed.). . **Microencapsulation and microspheres for food applications.** San Diego: Academic Press, 2015. p. 235–251.
- BURHAN, A. M. et al. **Optimisation of the microencapsulation of lavender oil by spray drying.** Journal of Microencapsulation, v. 36, n. 3, p. 250–266, 2019.
- CAMPELO, P. H. et al. **Stability of lime essential oil microparticles produced with protein-carbohydrate blends.** Food Research International, v. 105, p. 936–944, 2018.
- COOK, C. M.; LANARAS, T. Essential Oils : Isolation , Production and Uses. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P. M.; TOLDRA, F. (Eds.). . **Encyclopedia of Food and Health.** [s.l.] Elsevier Ltd., 2016. p. 552–557.
- CORTÉS-CAMARGO, S. et al. Microencapsulation by spray drying of lemon essential oil : Evaluation of mixtures of mesquite gum – nopal mucilage as new wall materials. **Journal of Microencapsulation,** v. 34, n. 4, p. 395–407, 2017.
- DUMAN, F.; KAYA, M. **Crayfish chitosan for microencapsulation of coriander (Coriandrum sativum L .) essential oil.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 92, p. 125–133, 2016.
- FAVARO-TRINDADE, C. S.; PINHO, S. C. DE; ROCHA, G. A. **Microencapsulation of food ingredients.** Brazilian Journal of Food Technology, v. 11, n. 2, p. 103–112, 2008.
- FELIX, P. H. C. et al. **Physicochemical and thermal stability of microcapsules of cinnamon essential oil by spray drying.** Journal of Food Processing and Preservation, v. 41, p. 1–9, 2017.
- FERNANDES, D. E. B. et al. **Microencapsulated rosemary (Rosmarinus officinalis) essential oil as a biopreservative in Minas cheese.** Journal of Food Processing and Preservation, v. 41, p. 1–9, 2017.
- FERNANDES, R. et al. **Behaviour of microencapsulated rosemary essential oil by spray drying in different relative humidities.** Ciência Agrícola, v. 14, n. 1, p. 73–82, 2016.
- FERNANDES, R. V. B. et al. **Microencapsulated oregano essential oil in grated Parmesan cheese conservation.** International Food Research Journal, v. 25, p. 661–669, 2018.
- FIB - Food Ingredients Brasil. **A microencapsulação a serviço da indústria alimentícia.** Food Ingredients Brasil - FIB, n. 25, p. 30–36, 2013.

- FIGUEIREDO, P. L. B. et al. **Seasonal study of methyleugenol chemotype of *Ocimum campechianum* Essential Oil and Its Fungicidal and Antioxidant**. *Natural Product Communications*, v. 13, p. 1–4, 2018.
- GHARSALLAOUI, A. et al. **Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients : An overview**. *Food Research International*, v. 40, p. 1107–1121, 2007.
- GIRARDI, N. S. et al. **Microencapsulation of *Lippia turbinata* essential oil and its impact on peanut seed quality preservation**. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 116, p. 227–233, 2017.
- GIRARDI, N. S. et al. **Microencapsulation of *Peumus boldus* essential oil and its impact on peanut seed quality preservation**. *Industrial Crops & Products*, v. 114, n. February, p. 108–114, 2018.
- GONÇALVES, N. D. et al. **Encapsulated thyme (*Thymus vulgaris*) essential oil used as a natural preservative in bakery product**. *Food Research International*, v. 96, p. 154–160, 2017.
- GRAND VIEW RESEARCH. **Essential Oils Market Size & Share, Industry Growth Report, 2019-2025**. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/essential-oils-market>>. Acesso em: 20 set. 2003.
- GUPTA, S. et al. Encapsulation: entrapping essential oil/flavors/aromas in food. In: GRUMEZESCU, A. M. (Ed.). **Encapsulation Nanotechnology in the Agri-food Industry**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. p. 229–268.
- HADIAN, M. et al. **Encapsulation of *Rosmarinus officinalis* essential oils in chitosan-benzoic acid nanogel with enhanced antibacterial activity in beef cutlet against *Salmonella typhimurium* during refrigerated storage**. *LWT - Food Science and Technology*, v. 84, p. 394–401, 2017.
- HAMDAOUI, A. EL et al. **Essential oil composition , antioxidant and antibacterial activities of wild and cultivated *Lavandula mairei* Humbert**. *Biochemical Systematics and Ecology*, v. 76, p. 1–7, 2018.
- HOLKEM, A. T.; CODEVILLA, C.; MENEZES, C. **Emulsification / internal ionic gelation : Alternative for microencapsulation bioactive compounds**. *Ciência e Natura*, v. 37, p. 116–124, 2015.
- KAVOOSI, G. et al. **Microencapsulation of zataria essential oil in agar , alginate and carrageenan**. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 45, p. 418–425, 2018.
- KHALILI, S. et al. **Encapsulation of Thyme essential oils in chitosan-benzoic acid nanogel with enhanced antimicrobial activity against *Aspergillus flavus***. *LWT - Food Science and Technology*, v. 60, n. 1, p. 502–508, 2015.
- KUJUR, A. et al. **Microencapsulation of *Gaultheria procumbens* essential oil using chitosan-cinnamic acid microgel : Improvement of antimicrobial activity , stability and mode of action**. *LWT - Food Science and Technology*, v. 86, p. 132–138, 2017.
- LOPEZ-REYES, J. et al. **Efficacy of Plant Essential Oils on Postharvest Control of Roots Caused by Fungi on Different Stone Fruits in vivo**. *Journal of Food Protection*, v. 76, n. 4, p. 631–639, 2013.
- LÓPEZ, A. et al. **Insecticidal activity of microencapsulated *Schinus molle* essential oil**. *Industrial Crops & Products*, v. 53, p. 209–216, 2014.
- LOU, Z. et al. **The antioxidant, antibacterial, antibiofilm activity of essential oil from Citrus**

medica L. var. sarcodactylis and its nanoemulsion. LWT - Food Science and Technology, v. Volume 80, p. 371–377, 2017.

LUCÍA, C.; MARCELA, F.; AINHOA, L. **Encapsulation of Almond Essential Oil by Co-Extrusion / Gelling Using Chitosan as Wall Material.** Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, p. 67–74, 2017.

MADENE, A. et al. **Flavour encapsulation and controlled release – a review.** International Journal of Food Science and Technology, v. 41, p. 1–21, 2006.

MAIA, J. D. et al. **Improved activity of thyme essential oil (Thymus vulgaris) against Aedes aegypti larvae using a biodegradable controlled release system.** Industrial Crops & Products, v. 136, p. 110–120, 2019.

MÁRQUEZ-GÓMEZ, M. et al. **Spray-dried microencapsulation of orange essential oil using modified rice starch as wall material.** Journal of Food Processing and Preservation, p. 1–9, 2017.

MEZZA, G. N. et al. **Antioxidant activity of rosemary essential oil fractions obtained by molecular distillation and their effect on oxidative stability of sunflower oil.** Food Chemistry, v. Volume 242, p. 9–15, 2018.

MOHSENABADI, N. et al. **Physical and antimicrobial properties of starch-carboxy methyl cellulose film containing rosemary essential oils encapsulated in chitosan nanogel.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 112, p. 148–155, 2018.

MÜLLER, P. et al. **Encapsulation efficiency and thermal stability of orange essential oil microencapsulated by spray drying and by coacervation.** Boletim do Centro de Pesquisas de Processamentos de Alimentos, v. 34, p. 133–150, 2016.

NAZZARO, F. et al. **Essential oils and antifungal activity.** Pharmaceuticals, v. 86, n. 10, p. 1–20, 2017.

NEDOVIC, V. et al. **An overview of encapsulation technologies for food applications.** Procedia Food Science, v. 1, p. 1806–1815, 2011.

NURLIANA, L.; MUSTA, R.; RUDI, L. **Mixroencapsulation of essential oil from rogo plant (Premna serratifolia L.) as antibactery Escheria coli.** International Journal of Engineering Sciences & Research Technology, v. 7, n. 8, p. 314–323, 2018.

PARTHENIADIS, I. et al. **Formulation , characterization and antimicrobial activity of tablets of essential oil prepared by compression of spray-dried powder.** Journal of Drug Delivery Science and Technology, v. 50, p. 226–236, 2019.

PRATIWI, I. Y.; DARMADJI, P.; HASTUTI, P. **Effect of storage temperature on the stability of microencapsulated essential oil from cinnamon (Cinnamomum burmanii).** Advances of Science and Technology for Society, n. July 2016, p. 130014- 1 to 130014-7, 2017.

RAKMAI, J. et al. **Characterization and evaluation of bio-ef fi cacies of black pepper essential oil encapsulated in hydroxypropyl-beta- cyclodextrin.** Food Hydrocolloids, v. 65, p. 157–164, 2016.

RAKMAI, J. et al. **Antioxidant and antimicrobial properties of encapsulated guava leaf oil inhydroxypropyl-beta-cyclodextrin.** Industrial Crops & Products, v. 111, p. 219–225, 2018.

RÍOS, J.-L. **Essential Oils: What they are and how the terms are used and defined.** In: PREEDY, V. (Ed.). **Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety.** 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. p. 3–10.

- RIQUELME, N.; LIDIA, M.; MATIACEVICH, S. **Food and Bioproducts Processing Active films based on alginate containing lemongrass essential oil encapsulated : Effect of process and storage conditions.** Food and Bioproducts Processing, v. 104, p. 94–103, 2017.
- SALVIA-TRUJILLO, L. et al. **Physicochemical characterization and antimicrobial activity of food-grade emulsions and nanoemulsions incorporating essential oils.** Food hydrocolloids, v. 43, p. 547–556, 2015.
- SHRESTHA, M.; HO, T. M.; BHANDARI, B. R. **Encapsulation of tea tree oil by amorphous beta-cyclodextrin powder.** Food chemistry, v. 221, p. 1474–1483, 2017.
- SILVA, S. . et al. **Chemical profile of lippia thymoides, evaluation of the acetylcholinesterase inhibitory activity of its essential oil, and molecular docking and molecular dynamics simulations.** PLoS ONE, v. 14, n. 3, p. 1–17, 2019.
- SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA. **Óleos essenciais : uma fonte de divisas a ser mais explorada no Brasil.** Disponível em: <[https://www.sna.agr.br/oleos-essenciais-uma-fonte->](https://www.sna.agr.br/oleos-essenciais-uma-fonte-). Acesso em: 5 abr. 2019.
- SOUZA, A. L. R. . et al. **Microencapsulation of juice and pulp fruits for spray drying: a review abstract.** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, v. 17, n. 3, p. 327–338, 2015.
- SOUZA, M. S. M. DE. **Cosméticos & Perfumes - Vol. VI - nº 38 - 2005.** Cosméticos e Perfumes, v. VI, n. 38, p. 46–53, 2005.
- TOMAZELLI JUNIOR, O. et al. **Microencapsulation of essential thyme oil by spray drying and its antimicrobial evaluation against Vibrio alginolyticus and Vibrio parahaemolyticus.** Brazilian Journal of Biology, v. 78, n. 2, p. 311–317, 2018.
- TURASAN, H.; SAHIN, S.; SUMNU, G. **Encapsulation of rosemary essential oil.** LWT - Food Science and Technology, v. 64, p. 112–119, 2015.
- VIACAVA, G. E. et al. **Effect of free and microencapsulated thyme essential oil on quality attributes of minimally processed lettuce.** Postharvest Biology and Technology, v. 145, p. 125–133, 2018.

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E GÁS DE SÍNTESE AO LONGO DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO GLICEROL

Jules Mitoura dos Santos Junior

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
São Luís – Maranhão

Annamaria Doria Souza Vidotti

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
São Luís - Maranhão

Reginaldo Guirardello

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química
Campinas – São Paulo

Antônio Carlos Daltro de Freitas

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
São Luís - Maranhão

RESUMO: O Brasil apresenta grande destaque no panorama mundial de biodiesel devido a sua alta diversidade de espécies vegetais que podem ser utilizadas para a produção deste. Dentre os subprodutos gerados na produção de biodiesel, o glicerol representa aproximadamente 10% do volume do final de produto. Uma alternativa para o uso direto deste excedente é a gaseificação com água supercrítica (SCWG, do inglês *Supercritical Water Gasification*). O processo de SCWG se apresenta como uma alternativa importante para obtenção de combustíveis de baixa emissão de poluentes

utilizando fontes renováveis. A gaseificação do glicerol utilizando água supercrítica apresenta bons índices de formação de hidrogênio e gás de síntese (*syngas*). Para obtenção dos resultados da reação, o equilíbrio de fases foi analisado a condições de pressão (P) e entalpia (H) constantes utilizando a metodologia de maximização de entropia ($maxS$). Foi estudada a SCWG do glicerol variando as condições de temperatura (723-1123 K), pressão (240-280 bar) e composição de biomassa (0,23-0,48 %wt). Utilizou-se o software GAMS versão 23.9.5 para solucionar o problema de otimização $maxS$ e obter os resultados para o comportamento termodinâmico da reação. A análise estatística foi realizada utilizando o software STATISTICA 10[®] na forma de um planejamento 2³. Verificou-se que a formação dos gases de interesse é influenciada majoritariamente pelos efeitos da temperatura e composição de biomassa, alcançando formação máxima para altas temperaturas (1123K) e baixas concentrações de biomassa (0,23 %wt). A SCWG para o glicerol apresentou comportamento levemente endotérmico para todas as condições avaliadas. Para ambos os resultados, a pressão apresenta-se como parâmetro sem significância estatística a 95% de confiança dentro das condições avaliadas.

PALAVRAS-CHAVE: Glicerol, SCWG e maximização de entropia.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF HYDROGEN AND SYNTHESIS GAS FORMATION DURING THE GLYCEROL SUPERCRITICAL WATER GASIFICATION REACTION

ABSTRACT: Brazil is very prominent in the biodiesel world scenario due to its high diversity of plant species that can be used for its production. Among the byproducts generated in the production of biodiesel, glycerol represents approximately 10% of the volume of the final product. An alternative to the direct use of this surplus is Supercritical Water Gasification (SCWG). The SCWG process presents itself as an important alternative for obtaining low pollutant fuels using renewable sources. Glycerol gasification using supercritical water has good syngas formation rates. To obtain the reaction results, phase equilibrium was analyzed at constant pressure (P) and enthalpy (H) conditions using the entropy maximization methodology ($maxS$). Glycerol SCWG was studied by varying the temperature (723-1123 K), pressure (240-280 bar) and biomass composition (0.23-0.48% wt) conditions. GAMS software version 23.9.5 was used to solve the $maxS$ optimization problem and obtain the results for the thermodynamic behavior of the reaction. Statistical analysis was performed using STATISTICA 10[®] software as a planning 2³. It was found that the formation of gases in question is mainly influenced by the effects of temperature and biomass composition, reaching maximum formation for high temperatures (1123 K) and low biomass concentrations (0.23% wt). SCWG for glycerol showed slightly endothermic behavior for all conditions evaluated. For both results, pressure is presented as a parameter without statistical significance at 95% confidence within the evaluated conditions.

KEYWORDS: Glycerol, SCWG and entropy maximization.

NOMENCLATURAS

B – Segundo coeficiente do virial.

B_{ij} – Segundo coeficiente do virial cruzado.

ϕ_i – Coeficiente de atividade do componente i .

R – Constante universal dos gases.

H_i^k – Entalpia do componente i na fase k .

H_i^0 – Entalpia do componente i no estado padrão.

S_i^k – Entropia do componente i na fase k .

S_i^0 – Entropia do componente i no estado padrão.

n_i^k – Número de mols do componente i na fase k .

n_i^0 – Número de mols no estado padrão.

α_{mi} – Número de átomos do elemento i no componente m .

NC – Número de componentes presentes no sistema.

NF – Número de fases para as condições da temperatura e pressão determinadas.

NE – Número de elementos que possuem o átomo em questão em sua

composição.

μ_i^k – Potencial químico do componente i na fase k .

1 | INTRODUÇÃO

A utilização excessiva de derivados de petróleo para geração de energia tem sido motivo de preocupação constante, pois o processo de queima de combustíveis fósseis para obtenção de energia lançam na atmosfera gases poluentes que agravam o efeito estufa (CO_2 , N_2O , CH_4 , CFCs e outros), além de que se trata de uma fonte não renovável de energia. O fato de o atual sistema socioeconômico mundial ser muito dependente dos derivados do petróleo, tem impulsionado a procura por fontes renováveis de alto potencial energético e que causem pouco impacto ao meio ambiente para que seja possível ter uma matriz energética diversificada e pouco prejudicial ao meio ambiente. Entre as fontes de energia renováveis, a biomassa apresenta-se como uma fonte alternativa para aumentar a independência energética dos combustíveis fósseis e minimizar os impactos ambientais (López-González *et al.*, 2014).

A biomassa é definida como todo material constituído principalmente de substâncias orgânicas de origem animal e vegetal (De Oliveira Resende *et al.*, 2017). A biomassa tem destaque entre as fontes renováveis de energia, por possuir a capacidade de prover combustíveis, produtos químicos, alimento e fibras sendo também fonte primária para obtenção de energia e calor, no entanto, devido ao seu grande volume há um impasse quanto ao seu transporte e armazenamento, isso desencadeia uma grande motivação na conversão desta matéria-prima em combustíveis ou intermediários de manuseio mais favorável, como gases e líquidos de menor volume e maior poder calorífico (Silva, 2016). O processo de gaseificação com água supercrítica se apresenta como um potencial alternativo para o uso de diversas fontes de biomassa para produção de gases de alto valor agregado, podendo romper grandes moléculas de biomassa em moléculas menores, como o monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), hidrogênio (H_2), dióxido de carbono (CO_2) e outros componentes (Lachos-Perez, 2015).

Dentre as principais características do processo de gaseificação utilizando água supercrítica como meio reacional, pode-se destacar a baixa produção de carvão e alcatrão, pois a reação isola os reagentes uns dos outros, dificultando as reações de segunda ordem de formação de alcatrões e carvão (Huelsman, 2014). Além disso, o processo de gaseificação em água supercrítica possibilita o uso de biomassa úmida sem que seja necessário pré-tratamentos térmicos da mesma. Dessa forma, para fontes de biomassa com elevados conteúdos de umidade, o processo de gaseificação utilizando água supercrítica aparenta ser uma opção de tecnologia viável (Calzavara *et al.*, 2005).

Segundo Freitas (2015), a ideia principal do processo de SCWG de biomassa é produzir compostos de interesse a partir da biomassa úmida, em condições de temperatura relativamente mais baixas quando comparados com os processos de gaseificação convencionais.

A literatura apresenta poucos modelos desenvolvidos para a gaseificação em água supercrítica. A gaseificação da glicose em água supercrítica pode ser utilizada como um bom modelo para representar a gaseificação de materiais celulósicos mais complexos (Freitas, 2015).



A reação de gaseificação com água supercrítica apresenta como vantagem o alto índice de formação de hidrogênio, efeito decorrente da possibilidade de operar com fontes de biomassa com alto teor de umidade. Isso fica claro ao analisar a Equação 2 e verificar que a adição de água favorece o deslocamento da reação de *water gas shift*, gerando assim mais hidrogênio.

O Brasil tem grande destaque no panorama mundial do biodiesel por conta da sua diversidade de matéria prima de origem vegetal. O glicerol é o principal subproduto gerado na produção de biodiesel e este pode ser destinado ao processo de gaseificação com água supercrítica para a formação de hidrogênio e syngas, que é uma mistura composta majoritariamente por CO, H₂ e CO₂. O syngas pode ser utilizado para produzir energia, produtos químicos e biocombustíveis, tal como o bioetanol mediante de reações de síntese catalítica (Ardila, 2015). O gás de síntese é a principal matéria prima para a produção de combustíveis sintéticos através da reação de Fischer-Tropsch (Pachauri e He, 2006). Dentre as demais aplicações para o hidrogênio formado da SCWG de biomassa, as células de combustível convertem o hidrogênio em energia pela via eletroquímica com elevada eficiência energética e baixos níveis de poluição (Carrette *et al.*, 2001).

Tendo em vista que as condições de temperatura, pressão e composição de biomassa apresentam influencia direta na formação de gases ao longo da reação de SCWG, este trabalho tem como objetivo verificar termodinamicamente a SCWG do glicerol por meio de um modelo formulado como uma programação linear baseado em maximização de entropia, de forma a avaliar as melhores condições operacionais para a formação de hidrogênio e syngas, além da caracterização térmica do processo, utilizando para isso a metodologia de superfícies de resposta.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Avaliação termodinâmica

A metodologia apresentada neste trabalho, tem como base o critério de maximização de entropia ($maxS$). Sob condições de pressão (P) e entalpia (H) constantes, o equilíbrio pode ser determinado pelo máximo da entropia (Castier, 2009). A abordagem do equilíbrio de fases como um problema de maximização de entropia é interessante para determinação da temperatura de equilíbrio do sistema principalmente em reações exotérmicas (Freitas, 2012).

Um problema de maximização de entropia pode ser descrito como o apresenta na Equação 3. Para a solução deste problema, quatro restrições devem ser respeitadas, estas são a não negatividade do número de mols (Eq. 4), a conservação do número de mols (Eq. 5), a conservação de átomos (Eq. 6) e a manutenção da entalpia do sistema (Eq. 7).

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \bar{S}_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \bar{S}_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \bar{S}_i^s \quad (3)$$

$$n_i^k \geq 0 \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^{NF} n_i^k = n_i^o, i = 1, \dots, NC \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{m_i} \left(\sum_{i=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{m_i} n_i^0, m = 1, \dots, NE \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} (n_i^g H_i^g + n_i^l H_i^l + n_i^s H_i^s) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^0 H_i^0 = H^0 \quad (7)$$

Para obtenção dos coeficientes de fugacidade dos componentes do sistema, utilizou-se a equação do virial truncada no segundo termo (Eq.8).

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_j^m y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (8)$$

A metodologia empregada neste trabalho, e o uso da equação do virial na representação das não idealidades do sistema foram utilizadas por Freitas e Guirardello (2012) com bons resultados, onde uma validação do modelo termodinâmico com dados experimentais é reportada, apresentando excelente concordância dentro de toda faixa de condições operacionais testada.

Os modelos termodinâmicos abordados neste trabalho foram resolvidos pelo método de busca GRG (Gradiente Reduzido Generalizado), através do solver CONOPT, no software GAMS.

A Tabela 1 apresenta as propriedades termodinâmicas dos componentes químicos envolvidos e considerado como possíveis de se formar na reação de SCWG do glicerol, ao longo das simulações realizadas no software GAMS.

Componente	$V_c \left(\frac{m^3}{k \text{ mol}} \right)$	$P_c (\text{bar})$	$T_c (K)$	ω
Água	0,056	220,6	647,3	0,344
Glicerol	0,264	75,0	850,0	0,513
Dióxido de Carbono	0,094	73,7	304,1	0,225
Oxigênio	0,073	50,4	154,6	0,022
Hidrogênio	0,064	13,0	33,0	0,000
Nitrogênio	0,089	34,0	126,2	0,038
Ácido Fórmico	0,125	58,1	588,0	0,316
Ácido Acético	0,171	57,9	594,5	0,445
Metano	0,099	45,8	191,1	0,011
Metanol	0,118	81,0	512,6	0,565
Etano	0,146	48,7	305,3	0,099
Etanol	0,167	61,5	513,9	0,649
Propano	0,200	42,5	369,8	0,152
Butano	0,255	38,0	425,1	0,200
Monóxido de Carbono	0,058	64,8	180,0	0,582
Dióxido de Carbono	0,082	101,3	431,2	0,851
Amônio	0,072	113,5	405,4	0,257

Tabela 1 – Propriedades termodinâmicas dos componentes químicos utilizados nas simulações.

Fonte: Poling et al. (2001).

2.2 Avaliação estatística

Os resultados para o problema de $maxS$ foram obtidos através de simulações no software GAMS, com auxílio do solver CONOPT para calcular o problema do equilíbrio de fases dadas as restrições impostas. O tratamento estatístico dos resultados apresentados neste trabalho foi feito com auxílio do software TIBCO® STATISTICA™ na forma de um planejamento 2^3 (3 fatores independentes com repetição no ponto central, repetição desconsiderada por se tratar de um modelo computacional). A reação foi caracterizada para a formação do syngas avaliando temperaturas entre 586 e 1259 K, pressões na faixa de 226 a 293 bar e alimentação de glicerol variando entre 0,08 a 0,52% em fração mássica na alimentação.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos das simulações feitas no software GAMS tratando o equilíbrio como um problema de maximização de entropia seguindo as condições reacionais fornecidas pelo planejamento experimental feito no software STATISTICA®. Os resultados apresentados na Tabela 2 são a formação de hidrogênio, a razão hidrogênio/monóxido de carbono e syngas ao longo da SCWG do glicerol, além da temperatura de equilíbrio do sistema para determinadas condições de temperaturas, pressões e composição de biomassa na alimentação.

Verificando os resultados apresentados na Tabela 2, nota-se que o aumento da concentração de biomassa tende a diminuir a formação de hidrogênio e conseqüentemente, a formação de syngas também diminui ao longo da reação. Este comportamento é previsto pelo modelo de Lu et al. (2006) quando estes afirmam que a formação de gases é um inversamente proporcional a concentração de biomassa na alimentação. Verifica-se também, que a temperatura é um parâmetro muito significativo para a formação de hidrogênio e syngas, onde estes são favorecidos pelo aumento da temperatura.

Os resultados da Tabela 2 indicam que os parâmetros de maior influência para a formação de hidrogênio e syngas são a temperatura e composição de biomassa para todas as condições de pressão avaliadas. Nota-se também, que a pressão é o parâmetro de menor influência sobre a SCWG do glicerol, onde verifica-se variação média de 0,86% sobre a formação de hidrogênio variando a pressão de 240 a 280 bar, essa diferença é insignificante, a um nível de 95% de confiança. Este comportamento está de acordo com análise feita por Withag et al. (2012) ao avaliar a reação de SCWG de compostos representativos de biomassa.

Temperatura (K)	Pressão (bar)	Glicerol (%wt)	H ₂	H ₂ /CO	T _{eq} (K)
723,00	240,00	0,24	3,52E-03	1513,046	497,161
723,00	240,00	0,48	2,60E-04	14748,518	393,957
723,00	280,00	0,24	3,26E-03	1511,662	497,194
723,00	280,00	0,48	2,60E-04	14225,311	395,748
1123,00	240,00	0,24	2,41E-01	11,067	919,066
1123,00	240,00	0,48	3,59E-02	43,744	643,302
1123,00	280,00	0,24	2,24E-01	11,081	919,891
1123,00	280,00	0,48	3,33E-02	43,221	643,477
586,64	260,00	0,38	1,60E-04	0,000	382,027
1259,36	260,00	0,38	2,36E-01	5,887	908,982
923,00	226,36	0,38	9,68E-03	242,000	548,703
923,00	293,64	0,38	8,51E-03	283,667	548,815
923,00	260,00	0,09	1,49E-01	56,576	844,035
923,00	260,00	0,53	4,90E-04	3441,439	415,015

923,00	260,00	0,38	9,04E-03	301,333	548,764
923,00	260,00	0,38	9,04E-03	301,333	548,764

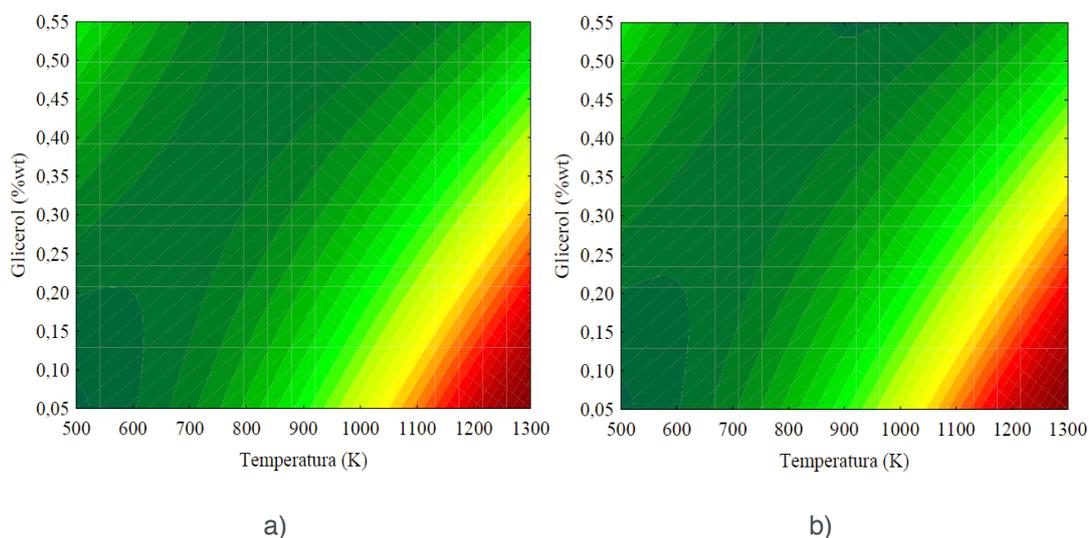
Tabela 2 – Delineamento experimental seguido dos resultados das simulações para a SCWG do glicerol.

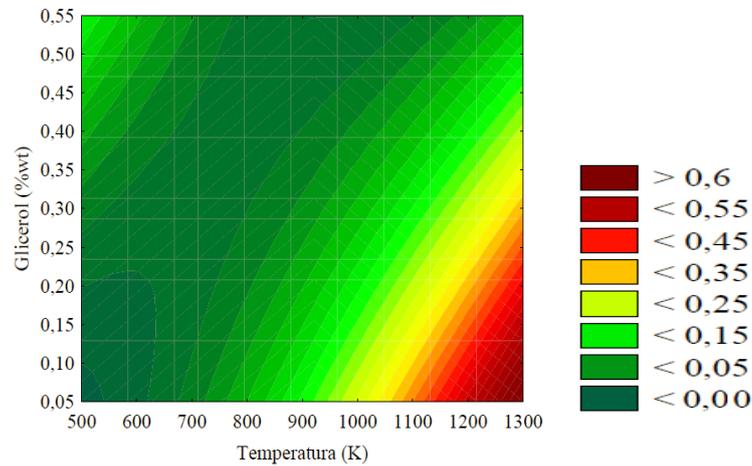
A Figura 1 apresenta as curvas de nível para a formação de hidrogênio para valores fixados de pressão (240 (a), 260 (b) e 280 (c) bar) variando os demais parâmetros (temperatura e composição na alimentação).

Analisando as Figuras 1 (a, b e c), verifica-se que a formação de hidrogênio apresenta comportamento semelhante para todas condições de pressão analisadas, com base nessa análise, fica mais evidente que a pressão é um parâmetro de pouco efeito com respeito à formação de hidrogênio ao longo da reação de SCWG do glicerol.

A Figura 2 apresenta a superfície de resposta para a formação de syngas ao longo da SCWG do glicerol fixando a pressão em 260 bar e variando os demais parâmetros.

A superfície de resposta apresentada na Figura 2 mostra que a formação de syngas possui maiores índices de formação operando a altas temperaturas e baixas concentrações de biomassa na alimentação, o que está de acordo com o apresentado na Tabela 2.





c)

Figura 1 – Curvas de nível para a formação de hidrogênio em função da temperatura e composição de glicerol na alimentação para valores de pressão fixados (a: 240 bar; b: 260 bar; c: 280 bar).

A Figura 3 apresenta a curva de nível para a razão molar H_2/CO , que é um dos principais parâmetros de qualidade utilizados para caracterização e especificação de qualidade do Syngas, formada ao longo da SCWG do glicerol.

A razão H_2/CO apresenta comportamento inverso ao observado para a formação de hidrogênio e syngas, sendo decrescente com o aumento da temperatura e da fração água/glicerol na alimentação. As razões de crescimento da formação de syngas e decrescimento da razão H_2/CO , são previstas pela Equação 2, pois o aumento de água na alimentação favorece o deslocamento da reação de *water gas shift* para a formação de hidrogênio, componente majoritário para a formação do syngas em processos de SCWG, com conseqüente consumo do CO formado ao longo da reação em detrimento da formação de maiores concentrações de CO_2 . A razão H_2/CO para as condições analisadas, apresenta valor mínimo igual a 11, sendo distante da proporção 2/1, relação ótima para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch (Freitas, 2012).

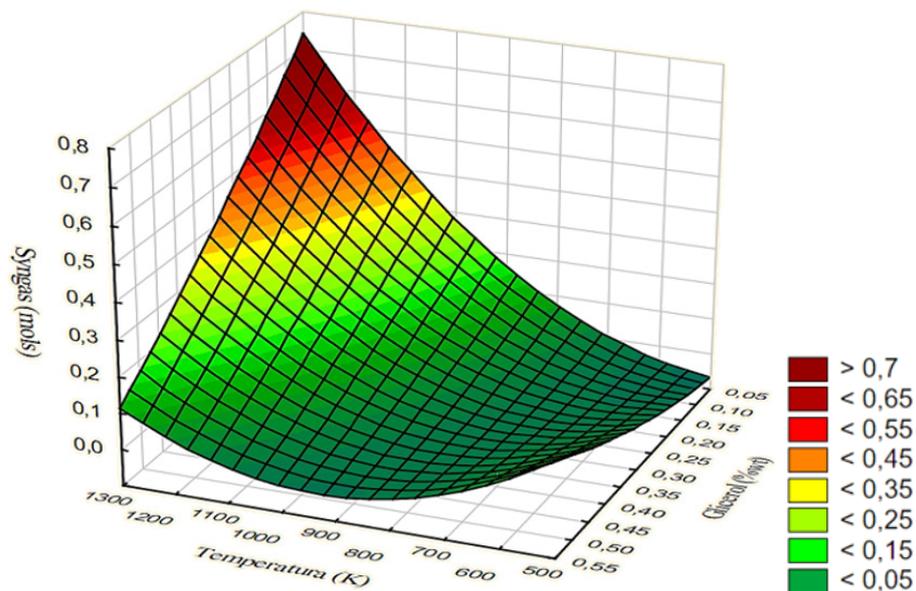


Figura 2 – Superfície de resposta para a formação de syngas ao longo da SCWG do glicerol a 260 bar.

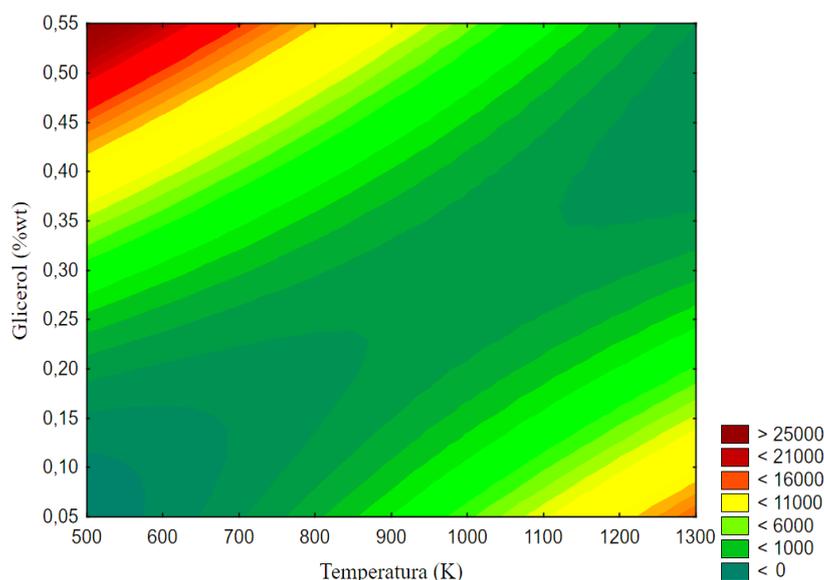


Figura 3 – Razão H₂/CO para o gás formado da SCWG do glicerol a 260 bar.

A razão H₂/CO apresenta comportamento inverso ao observado para a formação de hidrogênio e syngas, sendo decrescente com o aumento da temperatura e da fração água/glicerol na alimentação. As razões de crescimento da formação de syngas e decrescimento da razão H₂/CO, são previstos pela Equação 2, pois o aumento de água na alimentação favorece o deslocamento para a formação de hidrogênio, componente majoritário para a formação do syngas. A razão H₂/CO para as condições analisadas, apresenta valor mínimo igual a 11, sendo distante da proporção 2/1, relação ótima para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch (2012).

A Figura 4 apresenta a temperatura de equilíbrio do sistema como função da concentração de biomassa fixando valores da temperatura inicial.

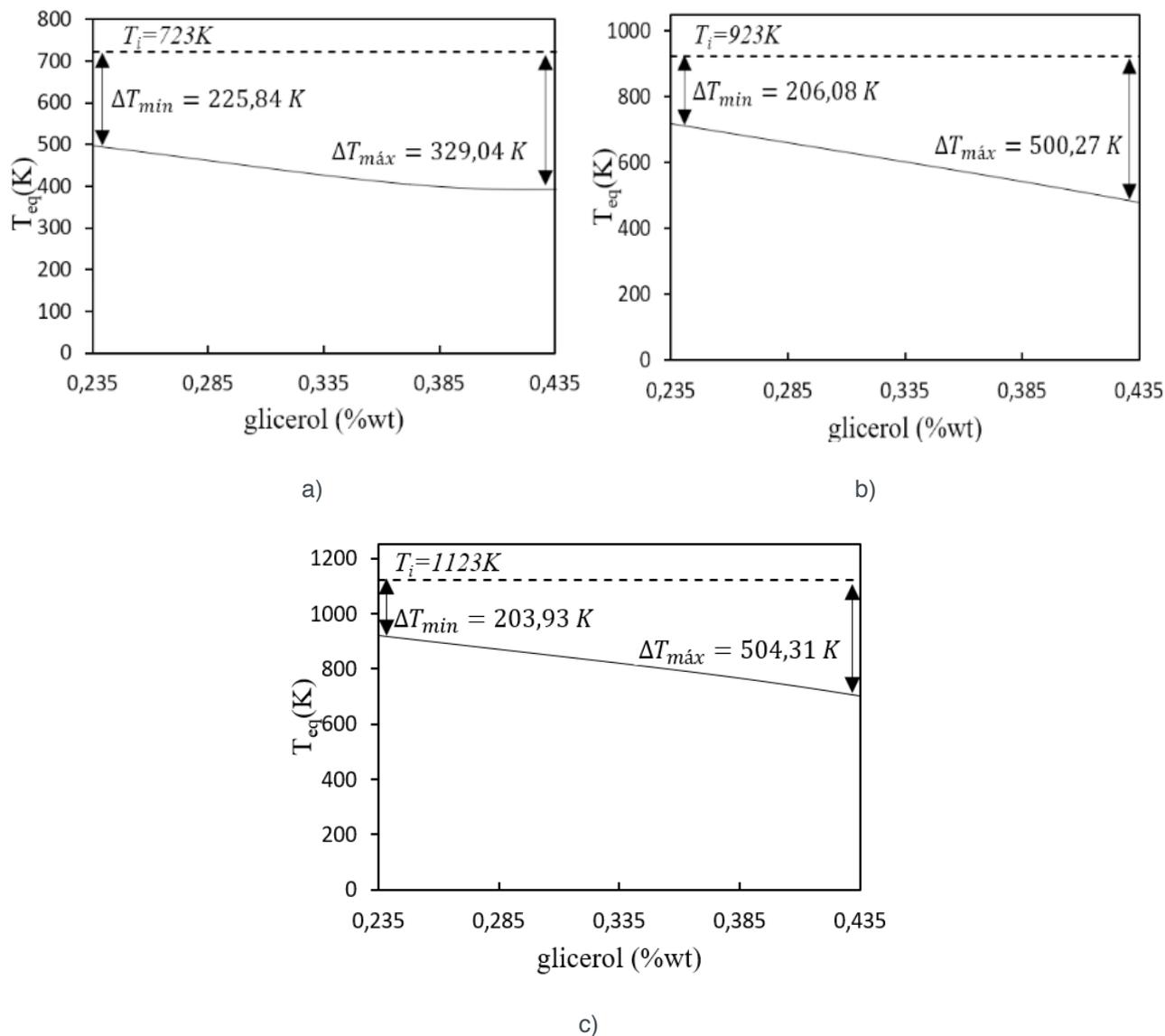


Figura 4 – Comportamento térmico da SCWG do glicerol em função da composição de biomassa na alimentação para temperaturas (a: 723 K; b: 923 K; c: 1123 K).

Os resultados apresentados na Figura 4 indicam que a reação de SCWG do glicerol apresenta comportamento levemente endotérmico para toda faixa de condições analisadas. Maiores diferenças entre as temperaturas iniciais e de equilíbrio ao longo da reação são encontradas à medida que se eleva a composição de biomassa na alimentação. A temperatura de equilíbrio diminui em 20,5% variando a concentração inicial de biomassa do menor para o maior valor em análise (0,235 a 0,435 %wt de glicerol). O aumento da temperatura inicial para a SCWG do glicerol, implica na elevação da temperatura de equilíbrio, um resultado semelhante ao apresentado por Freitas e Guirardello (2012) para a gaseificação da glicose e celulose.

Para as condições nas quais o sistema de SCWG do glicerol foi termodinamicamente caracterizado nesse trabalho, este apresenta comportamento endotérmico, tendo em vista que a temperatura de equilíbrio é sempre menor que a temperatura inicial, esse comportamento se mostrou mais acentuado para maiores concentrações de biomassa na alimentação, indicando que reações de caráter

endotérmico são responsáveis pelo consumo da biomassa na parcela inicial da reação. A pressão não apresentou influência estatística, a 95% de confiança, dentro das condições testadas sobre o comportamento térmico da reação de SCWG do glicerol.

4 | CONCLUSÃO

Com base no apresentado, conclui-se que para a obtenção de maiores índices de syngas ao longo da reação de SCWG do glicerol, deve-se operar em altas temperaturas e baixas concentrações de glicerol na alimentação. Estas condições favorecem a diminuição da razão H_2/CO para valores mais próximos do almejado para aplicação do mesmo na síntese de Fischer-Tropsch. Muito embora, em nenhuma das condições avaliadas foram obtidas razões molares H_2/CO próximas de 2. A pressão não apresentou influência significativa para a formação de syngas dentro das condições testadas considerando 95% de confiança, com base nos testes estatísticos realizados. A SCWG para o glicerol apresentou comportamento levemente endotérmico para todas as condições avaliadas, com comportamento endotérmico mais pronunciado para regiões com maior concentração de biomassa na alimentação, um indicativo de que as reações de consumo de biomassa são essencialmente endotérmicas. Com base nos dados obtidos por esse trabalho, é possível ainda inferir que as condições que favorecem a formação de hidrogênio ao longo da reação de SCWG do glicerol, favorecem também a diminuição do efeito endotérmico ao longo da reação, um fator importante visando futuras aplicações industriais desse processo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasil (Processo: 402882 / 2016-4).

REFERÊNCIAS

ARDILA, Y. C. Gaseificação da biomassa para a produção de gás de síntese e posterior fermentação para bioetanol: modelagem e simulação do processo. 2015.

CALZAVARA, Y. et al. Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 4, p. 615-631, 2005. ISSN 0196-8904.

CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K.; STIMMING, U. Fuel cells—fundamentals and applications. **Fuel cells**, v. 1, n. 1, p. 5-39, 2001. ISSN 1615-6846.

CASTIER, M. Solution of the isochoric–isoenergetic flash problem by direct entropy maximization. **Fluid Phase Equilibria**, v. 276, n. 1, p. 7-17, 2009. ISSN 0378-3812.

DE OLIVEIRA RESENDE, M. et al. NOTA TÉCNICA: DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA ESPECIALISTA PARA SELEÇÃO DE REATORES DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA. **REVISTA ENGENHARIA NA AGRICULTURA-REVENG**, v. 25, n. 1, p. 83-91, 2017. ISSN 2175-6813.

FREITAS, A. C.; GUIRARDELLO, R. Supercritical water gasification of glucose and cellulose for hydrogen and syngas production. **Equilibrium**, v. 1, p. 6, 2012.

FREITAS, A. C. D. **ANÁLISE TERMODINÂMICA DE PROCESSOS DE REFORMA DO METANO E DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**. 2012. 313 (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP

FREITAS, A. C. D. D. Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch. 2012.

_____. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. 2015.

HUELSMAN, C. M. Phenol Gasification in Supercritical Water: Chemistry, Byproducts, and Toxic Impacts. 2014.

LACHOS-PEREZ, D. Projeto e construção de uma unidade piloto para hidrólise e gaseificação em água sub/supercrítica. 2015.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. et al. Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: kinetic and evolved gas analyses. **Energy**, v. 71, p. 456-467, 2014. ISSN 0360-5442.

LU, Y. et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 7, p. 822-831, 2006. ISSN 0360-3199.

PACHAURI, N.; HE, B. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities. Proceedings of the ASABE Annual International Meeting, 2006, American Society of Agricultural and Biological Engineers St. Joseph p.1-16.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. Mcgraw-hill New York, 2001.

SILVA, S. C. F. Gaseificação de Vinhaça em água supercrítica. 2016. 102 (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo

WITHAG, J. A. et al. System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water—a thermodynamic analysis. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 61, p. 157-166, 2012. ISSN 0896-8446.

PERFORMANCE OF A CYCLONE ADAPTED WITH WATER SPRAYERS

Ana Clara Alves Justi

Federal University of Mato Grosso - Institute of Physics, Cuiabá-MT Brazil

Gabriel Henrique Justi

Federal University of Mato Grosso – School of Engineering, Cuiabá-MT Brazil

Mônica Lopes Aguiar

Federal University of São Carlos - Department of Chemical Engineering, São Carlos-SP Brazil

ABSTRACT: Sugarcane bagasse is a lignocellulosic material used as fuel for energy cogeneration to supply the thermal and electric energy requirements of sugar mills. The combustion of this biomass releases pollutants including particulate material, which can have adverse effects in the environment and towards human health. One way to remove this type of pollutant from combustion emissions is to use modified cyclones fitted with water sprayers. The objective of this study was to achieve maximum efficiency of particle collection from waste gas streams in the sugar and alcohol industry. The variables gas velocity, mass flow, temperature, and collection time were optimized, and evaluation was made of the effect of water addition within the cyclone. In the absence of water, the highest collection efficiency achieved after optimization was 82%. The addition of water, using a liquid/gas ratio of 2.5 L.m⁻³, resulted in

increase of the collection efficiency from 82 to 97%, representing a 14% improvement. For particles with aerodynamic diameters of 10 and 2.5 μm, the collection efficiencies increased from 65 to 87% and from 20 to 46%, respectively. It could be concluded that optimization and the spraying of water within the cyclone resulted in improved treatment of the effluent gas, and that the technique represents an excellent option for use in the sugar and alcohol industry.

KEYWORDS: bagasse, cogeneration, collection, efficiency, particulate material.

1 | INTRODUCTION

The global significance of the Brazilian sugar and alcohol industry has increased over the years, due not only to the large scale of production, but also to the new technologies that have been developed. One example of the latter is energy cogeneration, involving the combustion of sugarcane straw or bagasse to generate steam and electric energy (HOFSETZ and SILVA, 2012).

Energy cogeneration must include treatment of the effluent gases, in order to prevent emission to the atmosphere of pollutants such as particulate material (PM), which is widely acknowledged to lead to harm to the environment and human health

(GUTTIKUNDA et al., 2013; HABIL and TANEJA, 2013; LI, XIA and NEL, 2008; PARK et al., 2013; PUNGLER and WEST, 2013; SUN et al., 2013).

Various systems are available for controlling PM emissions, including fabric filters, electrostatic precipitators, gravitational collectors, gas scrubbers, and cyclones (WANG, PEREIRA and HUNG, 2004). Selection of the best option needs to consider aspects including economic feasibility, the effectiveness of the technique, and the requirements of existing legislation.

The cyclone is a mechanical separator that uses centrifugal force to separate solid or liquid particles from a gas stream. The first cyclone patent was recorded in the United States in 1885. The patented separator was very different to the cyclones currently used, whose simple construction and low installation and operating costs have led to increased popularity and improvements in the design. The cyclones available in the 1920s already possessed many of the features of modern cyclones (HOFFMANN and STEIN, 2008). Today, cyclones are widely used in the chemical, food, pharmaceutical, cement, and mining sectors, among others. In catalytic cracking processes in oil refineries, cyclones are important for retaining the catalyst and ensuring continuous operation. In the cyclone, the gas enters tangentially at the top of the device, generating a peripheral descending helical flow towards the lower part of the cone, followed by a central ascending helical flow towards the top, where the clean gas exits the system in the outlet duct (MACINTYRE, 1990). The centrifugal force resulting from the spiral movement causes the solid particles to be transferred towards the walls and separated from the gas flow. Consequently, the PM deposits at the walls of the cyclone and descends by gravity to the base of the equipment, where it is collected (MESQUITA, ARAÚJO, and NEFUSSI, 1988).

The collection efficiency of cyclones for particles with aerodynamic diameter (D_a) of around 25 μm is around 90%, although the efficiency decreases considerably in the case of particles with D_a smaller than 10 μm (LEE, JUNG and PARK, 2008). Given that these smaller particles are in the size range most harmful to health, it is therefore necessary to modify cyclones in order to improve collection efficiencies. A modification that has attracted increasing attention is the injection of water into the interior of the cyclone, in the form of a spray that enhances the PM collection efficiency. The solid particles separated from the gas are transferred in the water to the base of the cyclone, where they are collected in the form of sludge (MACINTYRE, 1990). The water injected into the system leads to agglomeration of the particles, resulting in better separation of the fine particulate material ($\text{PM}_{2.5}$) and consequently higher collection efficiency for particles smaller than 10 μm . In addition, the water spray creates a film on the inner walls of the cyclone, hence preventing the particle bounce that occurs in simple cyclones and causes decreased collection efficiency (MACINTYRE, 1990).

This technique emerged in the 1990s and has subsequently led to advances in research and industrial applications involving the treatment of gaseous effluents

(KRAMES, BÜTNER and EBERT, 1993; YANG and YOSHIDA, 2004; LEE, JUNG AND PARK, 2008 and MOMENZADEH and MOGHIMAN, 2010).

There have been no previous studies concerning the efficiency of collection of particulates from biomass burning, using cyclones fitted with water sprays, especially considering inhalable particles (those with aerodynamic diameter smaller than 2.5 μm). Therefore, the aim of the present work was to achieve the maximum possible efficiency of collection of this type of particle present in emissions from sugar cane bagasse combustion in the sugar and alcohol industry. An experimental design approach was used for optimization, considering the influence of the variables gas velocity ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), mass flow ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$), temperature ($^{\circ}\text{C}$), and collection time (min) on the efficiency of collection of $\text{PM}_{2.5}$ by a cyclone operating without water sprayers. After establishing the optimum conditions, evaluation was made of the effect on the $\text{PM}_{2.5}$ collection efficiency of introducing a water spray.

2 | METHODOLOGY

2.1 Experimental system

The collection efficiency tests were performed using an experimental gaseous effluent treatment system installed in the Environmental Control Laboratory of the Chemical Engineering Department of the Federal University of São Carlos, (Figure 1).

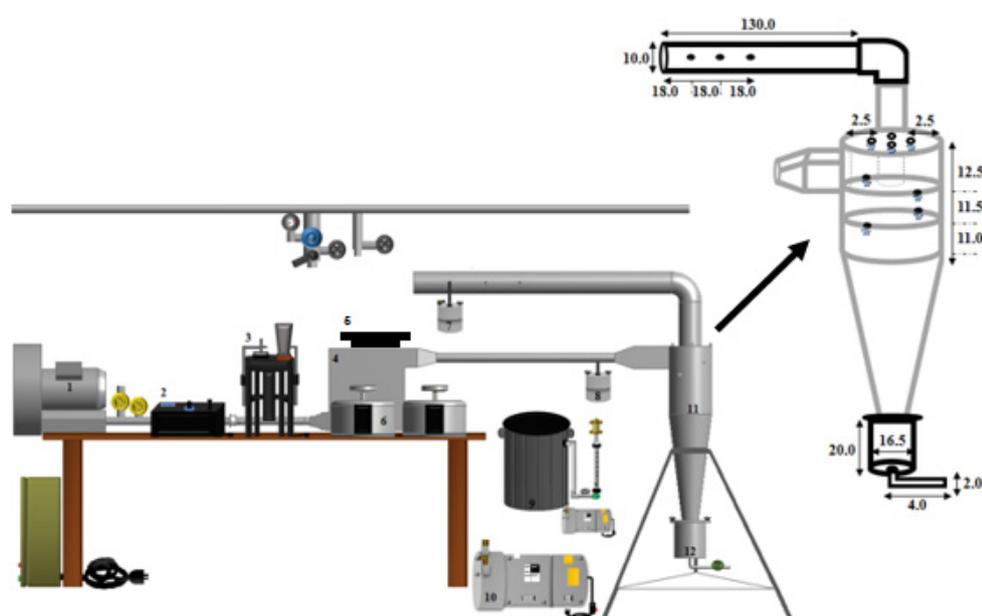


Figure 1. Experimental system used to perform the experiments and the dimensions of the cyclone in centimeters

The system consisted of the following components: blower (1); rotating plate

speed controller (2); rotating plate (3); heater (4); electrical resistances (5); voltage regulators (6); outlet and inlet sampling probes (7 and 8, respectively); water reservoir with pump and flow control rotameter (9); air pump (10); cyclone (11) and cyclone collecting box (12).

The blower transferred the gas without particles, with the flow being controlled using valves, an orifice plate, and a manometer gauge. The flow passed through a rectangular section, where it was heated by the electric resistances, according to the power supplied by the voltage regulators. The PM was fed by the rotating plate, controlled by the speed regulator, and the gaseous fluid containing the solid particles was transferred to the cyclone inlet and the sampling probe (at the same velocities). During passage through the cyclone, a large portion of the particles was deposited in the collecting box, while the treated gas exited through the upper duct and the outlet sampling probe (at the same velocities).

The cyclone was constructed according to the geometric relations described by Stairmand (1951), with modifications to increase the collection efficiency. The upper part and the cylindrical structure of the cyclone were fitted with eight fan-type water spray nozzles with 1.8 mm aperture diameters. Subsequently, the upper duct was extended in order to reduce the turbulence induced by the cyclonic movement of the gaseous fluid. A collecting box was also added, for collection of the sludge at the outlet. The cylindrical and conical sections of the cyclone were fabricated from sheet steel. The steel inlet and outlet ducts (5.1 and 10.2 cm, respectively) were attached to steel elbows (5.1 cm) with angles of 90°.

The ash particulate material used to feed the cyclone was obtained from the boiler outlet of a sugar and alcohol production facility. The size distribution of the particles was determined using a Mastersizer MicroPlus particle analyzer (Model MAF 5001, Malvern Instruments). The particles presented a mean volumetric diameter of 9.0 μm and density of 2 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Morphological and elemental chemical characterization of the PM was performed by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray detection (EDS), using a Philips Model XL-30 FEG instrument, at the Structural Characterization Laboratory (LCE) of the Materials Engineering Department (DEMa) of UFSCar. The elemental analysis showed the presence of carbon (C, 31.2%), oxygen (O, 9.1%), silicon (Si, 51.5%), potassium (K, 1.1%), calcium (Ca, 1.0%), iron (Fe, 3.2%), and magnesium (Mg, 2.9%).

2.2 Isokinetic sampling

Isokinetic sampling was used in order to obtain material representative of the total particle flow in the system. This procedure employed a pump (Model 5KH35HNA522X, GE Motors), two standard air rotameters (AppliTech), a set of interconnection hoses, and inlet and outlet sampling probes (with nozzle diameters of 0.003 and 0.004 m,

respectively) connected to a support for membrane filters.

The input and output probes were positioned within the ducts, at the points at which the mean velocities were determined. The sampling gas flow rates were calculated based on the mean velocity values and the nozzle areas of the probes, and were adjusted using the rotameters. The membrane supports were sealed using plastic seals and screws, so that there was no possibility of escape of the gaseous fluid and particles. This ensured that isokinetic conditions were maintained, with the velocity of the gaseous fluid within the ducts being the same as that within the sampling probes.

2.3 Isokinetic sampling collection efficiency

The isokinetic sampling collection efficiency was determined by calculation of the mass collected (m_c), using the equation:

$$m_c = m_f - m_i \quad (1)$$

Where (m_f) is the final mass of the membrane and particles, and (m_i) is the initial mass of the membrane.

The concentrations of PM in the inlet and outlet of the cyclone ($C_{i,o}$) were determined using the equation:

$$C_{i,o} = \frac{m_c}{T_c \cdot Q_s} \quad (2)$$

Where (T_c) is the collection time and (Q_s) is the volumetric flow rate in the sampling probe.

Finally, the isokinetic sampling collection efficiency of the cyclone (η) was calculated as follows:

$$\eta = \frac{C_e - C_s}{C_e} \quad (3)$$

Where (C_i) and (C_o) are the PM mass concentrations in the inlet and outlet, respectively.

2.4 Experimental fractional collection efficiency

The experimental fractional collection efficiency was determined by transferring the membranes used for the collection to beakers containing water and fifteen drops of sodium polyacrylate ((C₃H₃NaO₂)_n, available commercially as Disperlam L).

The beakers were placed in an ultrasonic bath to assist dispersion of the particles, followed by removal of the membranes from the solution. The suspensions of PM were then analyzed using the Malvern Instruments Mastersizer MicroPlus analyzer. The particle size distribution curves were then used to construct the experimental fractional collection efficiency curves, given by the equation:

$$\eta_{(dp)} = 1 - \frac{(1-\eta) \cdot f_s(dp)}{f_e(dp)} \quad (4)$$

Where $(\eta_{(dp)})$ is the experimental fractional collection efficiency for a particle of diameter (dp) , $(f_{s(dp)})$ is the fraction of particles of diameter in the top outlet of the cyclone, and $(f_{e(dp)})$ is the fraction of particles of diameter (dp) in the cyclone feed.

2.5 Theoretical fractional collection efficiency

For the purpose of comparison, after determination of the experimental fractional collection efficiency, the theoretical fractional collection efficiency (η_{ft}) was determined, as follows (LOZIA and LEITH, 1990):

$$\eta_{ft} = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_{50}}{d_p}\right)^\beta} \quad (5)$$

Where (D_{50}) is the 50% particle collection efficiency cut diameter and (β) is an exponent that depends on the (D_{50}) cut diameter.

2.6 Experiments

An experimental design was performed using the calibrated experimental system in tests without operation of the water sprayers. The first step was selection of the main variables to be analyzed, considering feasible operational criteria, with the setting of values that enabled evaluation of the maximum, mean, and minimum conditions of the equipment. The variables and their values are shown in Table 1.

Variables	Levels		
	Maximum (1)	Medium(0)	Minimum (-1)
V1 = gas velocity (m.s ⁻¹)	30	20	10
V2 = Mass flow (g.min ⁻¹)	0,5	0,3	0,1
V3 = Temperature (°C)	95,5	75,5	55,5
V4 = Collection time (min)	60	40	20

Table 1. Planning variables and their values

A Box-Behnken factorial design was adopted, based on the fact that it is suitable for experiments performed under conditions representing maximum, mean, and minimum levels. Furthermore, accurate results can be obtained without the need to employ extreme conditions. Considering the four variables ($k = 4$), with three replicates at the central point ($nr = 3$) and three levels ($n = 3$), the experimental design required a total of 27 different assays.

The assays were performed similarly for sampling at the inlet and the outlet, using Schleicher & Schuell mixed ester membranes with pore size of $0.8 \mu\text{m}$ and diameter of 47 mm. Any moisture present in the membranes was previously removed by heating for 24 h at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ in an oven (Model LTR 583/05, Nova Ética).

The membranes were then placed for 24 h in an electrostatic charge eliminator (Model PRX U, Haug), in order to reduce the influence of static electricity on the membrane surface. Finally, the initial masses of the membranes (prior to particle collection) were obtained by weighing on an analytical balance (S/N 1128191483, Mettler Toledo). The membranes were placed onto the supports, with care being taken to avoid any bypass leakages. The supports together with the sampling probes were only installed in the system after it had been fully adjusted according to the conditions established for each experiment (ALVES, 2017). In order to avoid possible carryover between experiments, the gas alone was first allowed to recirculate within the equipment for a period of 10 min. After these procedures, the supports with the probes were installed in the inlet and outlet ducts and the collection start time was recorded at the moment that the suction pump was switched on. After the collection period, the membranes were placed in an oven for 24 h at $60 \text{ }^\circ\text{C}$, followed by weighing to obtain the final masses (after particle collection).

The isokinetic sampling collection efficiency results were submitted to statistical evaluation, using Statgraphics v. XVII software, in order to determine the significance of the variables and to identify the optimal condition.

The experimental design used 24 representative combinations of equipment parameters, considering different spray nozzle arrangements and water flow rates (ALVES, 2017). The 24 experiments were performed under the optimum condition obtained in the experiments without the water sprayers, with a triplicate of the best result.

2.7 Particle diameter conversion

In this work, the size distributions of the particulate material were determined using a Mastersizer MicroPlus particle analyzer (Model MAF 5001, Malvern Instruments), which provided values in terms of volumetric diameter.

Therefore, for conversion to aerodynamic diameter (D_a), which is the parameter considered in current environmental legislation, the following equation was used was performed:

$$\sqrt{C_a \cdot D_a} = \sqrt{\frac{C_v \cdot \rho_p}{\chi \cdot \rho_0}} \cdot D_v \quad (6)$$

where (C_a) and (C_v) are aerodynamic diameter and volumetric diameter correction factors, respectively, (ρ_p) is the PM density, (ρ_0) is the unit density, and (χ) is the approximate shape factor of the PM (equal to 1.95 for charcoal ash).

3 | RESULTS AND DISCUSSIONS

The isokinetic sampling collection efficiencies (η) obtained in the 27 experiments performed without the water sprayers are shown in Figure 2.

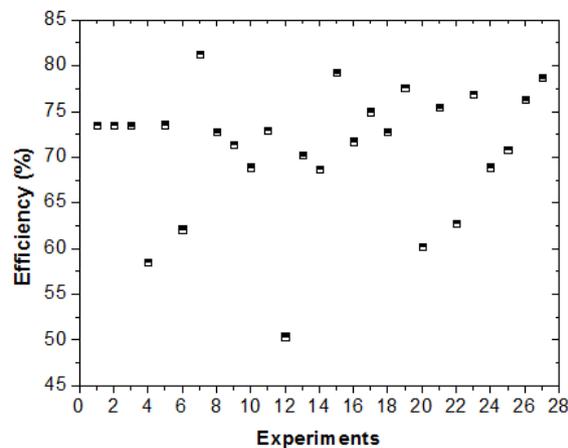


Figure 2. Results of sampling efficiencies of isokinetic sampling (without water sprays)

The highest value of η was 81.3%, which was achieved using a gas velocity of $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, mass flow rate of $0.5 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, temperature of $75.5 \text{ }^\circ\text{C}$, and collection time of 40 min.

The lowest value of η was 50.4%, obtained with a gas velocity of $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, mass flow rate of $0.3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, temperature of $75.5 \text{ }^\circ\text{C}$, and collection time of 20 min. It can also be seen that for most of the conditions employed, the values of η were in the range from 70 to 80%.

The Pareto diagram was used as a basis for further optimization of the separation process, using only the significant variables. The data were treated using response surface methodology. It should be noted that the isokinetic sampling collection efficiency was higher in the gas velocity range from 25 to $35 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, with collection time from 50 to 60 min, as shown in Figures 3a and b.

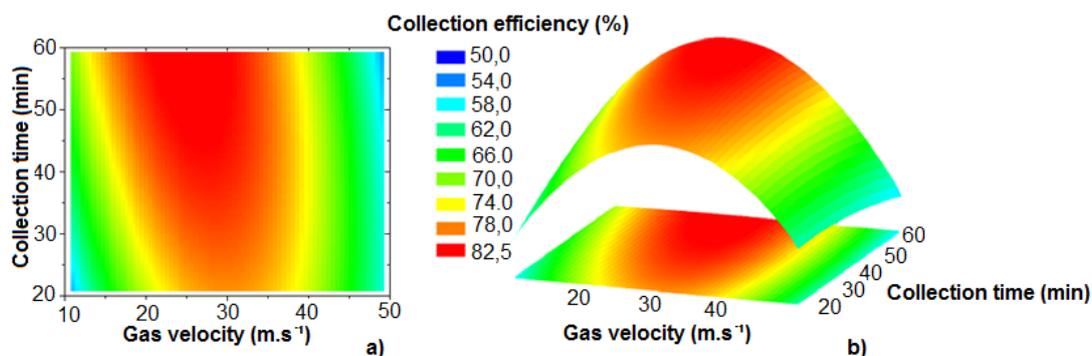


Figure 3. Contour Surface (a) and Response Surface (b)

The results obtained in determination of the significant and insignificant variables were in agreement with the findings of Koch and Licht (1977) and Massarani (2002), who reported that the collection efficiency increased with increase of the gas velocity up to 30 m.s^{-1} . In the present work, the mass flow rate variable was insignificant, since the feeding of particulate material into the system was independent of the plate rotation rate. On the other hand, the collection time variable was significant, since a longer collection period provided particle collection that was more representative, compared to shorter times. Finally, the temperature variable was found to be insignificant, because a higher temperature led to a proportional increase of the viscosity of the gas, resulting in lower isokinetic sampling collection efficiency, as observed previously by Koch and Licht (1977).

After establishing the response surface methodology, statistical treatment provided the optimum values of the variables required to optimize the separation process and maximize the isokinetic sampling collection efficiency (η), which was estimated at 82.5%. Although the significances obtained for the mass flow and temperature variables were below 0.05%, these variables were also considered in the optimization, since the process studied was one in which all the variables were interconnected. Table 3 shows the values obtained using the model. It is worth noting that even though the variables mass flow and temperature did not reach significance above 0.05%, as it is a process in which all variables are interconnected, they were also considered in the optimization. Table 2 shows the values proposed by the model.

Variables	Optimal value	Goal
Gas velocity (m.s^{-1})	26.0	
Mass flow (g.min^{-1})	0.1	82.5 %
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	55.5	
Collection time (min)	55.5	

Table 2. Values to obtain the optimization of separation processes

Experiments were then carried out in triplicate, using the optimum values obtained with the model, in order to validate the experimental design procedure

employed (Table 3).

Experiment	Collection efficiency (%)	Mean (%)
1	82.5	
2	82.4	82.4
3	82.4	

Table 3. Model validation results

The results obtained are shown in Table 3. The deviation of the mean, relative to the target value, was 0.03%, demonstrating that the model performed satisfactorily for the case studied, and that the cyclone separation process was successfully optimized.

In comparison with the theoretical fractional collection efficiency curve, the experimental curve showed higher values in the volumetric diameter (D_v) range from 0.2 to 2.0 μm , which could be explained by the effect of filtration of gas by the membrane. The results were in agreement for the other ranges of D_v , confirming that the methodology was effective (Figure 4).

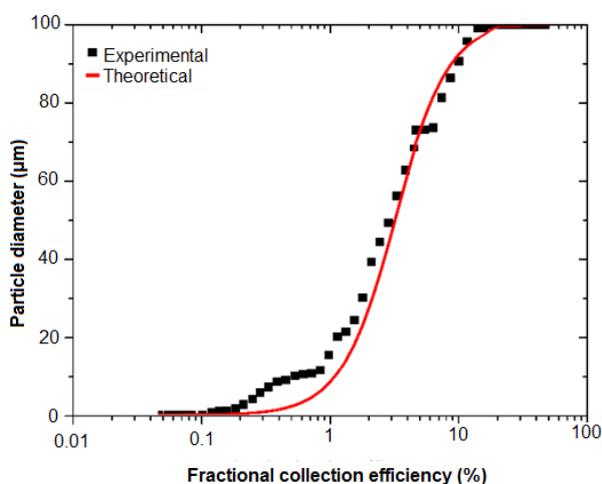


Figure 4. Results for experimental and theoretical fractional collection efficiencies for experiments performed without water sprays

When the water sprayers were used, higher water flow rates led to proportional increases in the isokinetic sampling collection efficiency (η), as shown in Figures 5a and b. A maximum value of η of 97% was achieved in the experiment with all the sprayers operational, with a liquid/gas (L/G) ratio of 2.5 $\text{L}\cdot\text{m}^{-3}$. The increase in the isokinetic sampling collection efficiency was due to two mechanisms. The most important was associated with the addition of water inside the cyclone, with the droplets providing media for the collection of particles that could not be collected using the cyclone under dry operational conditions. The second mechanism was the prevention of particle bounce at the walls of the cyclone, since the addition of water

provided a film of moisture that reduced the impact energy of the individual particle at the wall, hence retaining the particle and preventing it from being transported in the gas stream towards the top outlet of the cyclone.

The lowest isokinetic sampling collection efficiency was 84%, using L/G of 0.7 L.m⁻³ and only one water sprayer nozzle operational. However, despite being the lowest value in these tests, the efficiency was nonetheless 2% higher than found for the cyclone operated under dry conditions (Figures 5a and b).

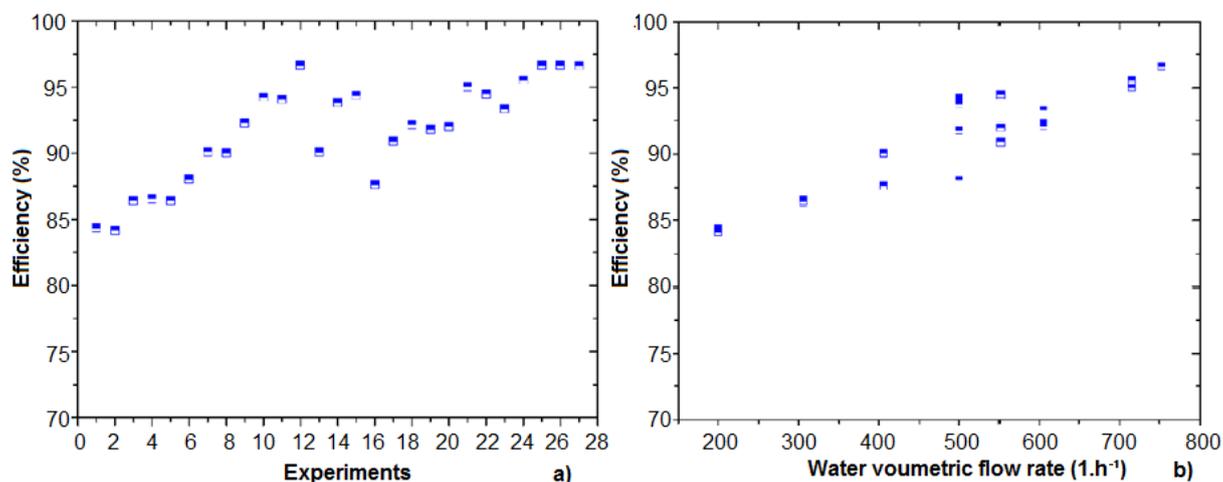


Figure 5. Results of isokinetic sampling efficiencies (with water sprayers) (a) and results of isokinetic sampling efficiencies in relation to water flows (b)

Comparison of the fractional collection efficiencies (η_{ft}) for the cyclone operated with and without the spray system showed that use of the sprayers resulted in higher values of η_{ft} for particles in the entire diameter range considered (0.01-10 μm). Importantly, for respirable particles (with aerodynamic diameter of 10 μm) and inhalable particles (with aerodynamic diameter of 2.5 μm), the η_{ft} values increased from 65 to 87% and from 20 to 46%, respectively, with a conversion factor of approximately 1.5 (Figure 6).

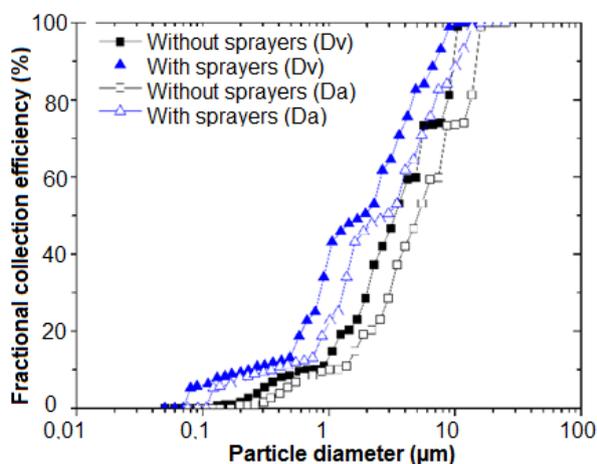


Figure 6. Fractional collection efficiency results for volumetric (Dv) and aerodynamic (Da) diameters

These results are significant, given that the respiration of PM_{10} and the inhalation of $PM_{2.5}$ can lead to a range of detrimental effects on human health. The results demonstrated that the injection of liquid into the cyclone effectively increased the removal of particles in the diameter size range of greatest interest.

4 | CONCLUSION

Optimization of the variables gas velocity, mass flow rate, temperature, and collection time resulted in an isokinetic sampling collection efficiency of 82% for the cyclone operated under dry conditions, while the efficiency increased to 97% when water was sprayed into the system at a liquid/gas ratio of 2.5 L.m⁻³. The fractional collection efficiency increased from 65 to 87% for particles with aerodynamic diameter of 10 μm , and from 20 to 46% for particles with aerodynamic diameter of 2.5 μm . Therefore, comparing the performance of the cyclone with other types of equipment employed to treat gaseous effluents, it represents an excellent option for use in the sugar and alcohol industry. However, considering the public health aspects, subsequent filtration of inhalable particles would be recommended.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A. C. M. **Optimization of the separation processes of a cyclone adapted with water sprayers**. 2017. 134 f. Dissertation (Masters Chemical Engineering) - Department of Chemical Engineering, Federal University of São Carlos - São Paulo, 2017.
- GUTTIKUNDA, S. K. et al. **Particulate pollution in Ulaanbaatar**, Mongolia. *Air Quality, Atmosphere & Health*, v. 6, n. 3, p. 589-601, 2013.
- HABIL, M.; MASSEY, D. D.; TANEJA, A. **Exposure of children studying in schools of India to PM levels and metal contamination: sources and their identification**. *Air Quality, Atmosphere & Health*, v. 6, n. 3, p. 575-587, 2013.
- HOFFMANN, A. C.; STEIN, L. E.; BRADSHAW, P. **Gas cyclones and swirl tubes: principles, design and operation**. *Applied Mechanics Reviews*, v. 56, n. 2, p. b28-b29, 2003.
- HOFSETZ, K.; SILVA, M. A. **Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption**. *Biomass and bioenergy*, v. 46, p. 564-573, 2012.
- KOCH, W. H.; LICHT, W. **New design approach boosts cyclone efficiency**. *Chemical engineering*, v. 84, n. 24, p. 80-88, 1977.
- KRAMER, J.; BÜTTNER, H.; EBERT, F. **Particle separation in a wet operated cyclone**. *Journal of Aerosol Science*, v. 24, p. S591-S592, 1993.
- LEE, B.; JUNG, K.; PARK, S. **Development and application of a novel swirl cyclone scrubber**. *Experimental. Journal of Aerosol Science*, v. 39, n. 12, p. 1079-1088, 2008.
- LI, N.; XIA, T.; NEL, A. E. **The role of oxidative stress in ambient particulate matter-induced lung diseases and its implications in the toxicity of engineered nanoparticles**. *Free radical biology and*

medicine, v. 44, n. 9, p. 1689-1699, 2008.

LOZIA, D. L.; LEITH, D. **The logistic function and cyclone fractional efficiency**. Aerosol Science and Technology, v. 12, n. 3, p. 598-606, 1990.

MACINTYRE, A. J. **Ventilação Industrial e Controle Da Poluição**. 2. Ed. São Paulo; LTC, 1990.

MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em sistemas particulados**. 2.ed. Rio de Janeiro: E-Papers, p.1-152, 2002.

MESQUITA, A. L. S.; GUIMARÃES, F. A.; NEFUSSI, N. **Engenharia de Ventilação Industrial**. São Paulo: Editora CETESB, 1988.

MOMENZADEH, A.; MOGHIMAN, M. **Effect of droplet injection on particle separation efficiency of cyclone separators**. In: 13th Annual & 2nd International Fluid Dynamics conference, 2010.

PARK, M. et al. **Effects of air pollution on asthma hospitalization rates in different age groups in metropolitan cities of Korea**. Air Quality, Atmosphere & Health, v. 6, n. 3, p. 543-551, 2013.

PUNGER, E. M.; WEST, J. J. **The effect of grid resolution on estimates of the burden of ozone and fine particulate matter on premature mortality in the USA**. Air Quality, Atmosphere & Health, v. 6, n. 3, p. 563-573, 2013.

STAIRMAND, C. J. **The design and performance of cyclone separators**. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, v. 29, p. 356-383, 1951.

SUN, G. et al. **Characterizing PM_{2.5} pollution of a subtropical metropolitan area in China**. Atmospheric and Climate Sciences, v. 3, n. 1, p. 100, 2013.

WANG, L. K. et al. **Air pollution control engineering**. Totowa, New Jersey: Humana Press, 2004.

YANG, K.; YOSHIDA, H. **Effect of mist injection position on particle separation performance of cyclone scrubber**. Separation and purification technology, v. 37, n. 3, p. 221-230, 2004.

SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS: UMA PLATAFORMA PARA A EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

Luan Vittor Tavares Duarte de Alencar

Universidade Tiradentes, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos - PEP,
Aracaju – Sergipe

Laís Maria Santos Passos

Universidade Tiradentes, Curso de Engenharia Ambiental,
Aracaju – Sergipe

Ricardo Porto Santos

Universidade Tiradentes, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos - PEP,
Aracaju – Sergipe

Cleide Mara Faria Soares

Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP
Aracaju – Sergipe

Álvaro Silva Lima

Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP
Aracaju – Sergipe

Ranyere Lucena de Souza

Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP
Aracaju – Sergipe

RESUMO: Novos avanços na engenharia de processos abriram numerosas possibilidades para a produção em larga escala de muitos bioprodutos e, mais recentemente metodologias eficientes de recuperação e purificação de

de compostos tanto de origem orgânica ou inorgânica, tais como proteínas, enzimas, antibióticos, corantes, íons metálicos, etc. O uso de sistemas aquosos bifásicos é uma técnica de separação líquido-líquido descrita por ter uma elevada seletividade para um análio de interesse, biocompatibilidade e facilmente scale-up. Nesse contexto, o presente capítulo aborda o uso sistemas aquosos bifásicos, desde seu conceito, passando por sua caracterização com ênfase nos diagramas de fases, até sua aplicação para a recuperação ou purificação de compostos de interesse.

PALAVRAS-CHAVE: sistemas aquosos bifásicos; recuperação; purificação; compostos de interesse.

AQUEOUS BIPHASIC SYSTEMS: A PLATFORM FOR EXTRACTION AND PURIFICATION OF COMPOUNDS

ABSTRACT: New advances in process engineering have opened up numerous possibilities for the large scale production of many bioproducts and, more recently, efficient methodologies for the recovery and purification of both organic and inorganic compounds such as proteins, enzymes, antibiotics, dyes, metal ions, etc. The use of aqueous biphasic systems is a liquid-liquid separation technique described

for having high selectivity for an analyte of interest, biocompatibility and easily scale-up. In this context, this chapter discusses the use of biphasic aqueous systems, from its concept, through its characterization with emphasis on phase diagrams, until its application for the recovery or purification of compounds of interest.

KEYWORDS: aqueous biphasic systems; recovery; purification; compounds of interest.

1 | INTRODUÇÃO

Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) são conhecidos desde o final do século XIX, quando Martinus Beijerinck em 1886 observou a separação espontânea em duas fases líquidas e lípidas ao misturar soluções aquosas de gelatina com ágar ou amido solúvel. A partir desta observação, apenas na década de 50 que Albertsson evidenciou para a comunidade científica a grande potencialidade da aplicação desta técnica para separar biomoléculas em meio aquoso (ALBERTSSON; TJERNELD, 1990; BAGHLANI; SADEGHI, 2018).

Os SABs são constituídos pela combinação de dois diferentes compostos em meio aquoso que, acima de certas concentrações, formam duas fases líquidas que coexistem em equilíbrio. Cada fase do sistema torna-se enriquecido com um dos compostos, originando duas fases aquosas de natureza química e física diferentes, conduzindo a migração das biomoléculas para uma das fases por afinidade (ALBERTSSON; TJERNELD, 1990; PEREIRA et al., 2015). Segundo Alvarenga et al. (2015) e Ventura et al. (2013), as principais vantagens destes sistemas estão associados:

- Com o elevado conteúdo de água nas fases permitindo a separação de biomoléculas de diversas origens em condições não-desnaturantes;
- Favorável seletividade – SABs podem ser manipulados (constituintes, concentração, adição de adjuvantes, condições de operação, etc.) para uma adequada purificação;
- Baixo custo, devido ao uso de constituintes menos onerosos e simplicidade no aparato tecnológico;
- Possibilidade de reutilização de seus constituintes.

Aplicações eficientes de SABs dependem além das propriedades dos compostos a serem extraídos ou purificados, dos constituintes que formam os sistemas. A capacidade em manipular as propriedades das fases é dependente dos constituintes, pelo qual é determinante para se obter alta seletividade e uma separação adequada. Para este propósito, os constituintes devem ser cuidadosamente selecionados, considerando a capacidade em formar duas fases aquosas imiscíveis, promovida pela adição de compostos solúveis em água. Atualmente, uma série de compostos, tais como os polímeros, sais orgânicos e inorgânicos, solventes orgânicos, açúcares, líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos estão disponíveis para o uso em SABs (BAGHLANI; SADEGHI, 2018; BORGES et al. 2016; FERREIRA et al., 2014).

2 | DIAGRAMA DE FASES

As composições dos SABs são representadas por diagramas de fases, os quais expressam as concentrações dos componentes do sistema. Para os sistemas de duas fases aquosas, em que a concentração de água é bastante elevada (40 – 80 %, m/m) costuma-se utilizar a forma de eixo cartesiano para representá-lo (Figura 1), excluindo-se a composição de água. Nestes diagramas pode ser observada a composição química das duas fases que se encontram em equilíbrio termodinâmico, os quais são expressos em diferentes unidades correspondentes às frações molares ou mássicas. Entretanto, os autores geralmente comparam a eficiência ou os rendimentos de extração em função das composições de mistura (em termos mássicos) entre os SABs (FREIRE et al., 2012; ZASLAVSKY, 1995).

Nestes sistemas, a composição total da mistura dos componentes é representada pelo ponto de mistura (M) (Figura 1 (b)). A mistura separa-se em duas fases, que contêm as frações dos constituintes formadores. As composições destas duas fases são representadas pelos pontos da fase de topo (T) e da fase de fundo (F). A união destes pontos forma a linha de amarração, ou *tie-lines* (TL). A partir da união dos pontos extremos de cada linha de amarração forma-se a curva binodal, a qual separa o diagrama em duas regiões, acima da curva binodal tem-se a região bifásica e abaixo a monofásica. O ponto P_c é definido como ponto crítico, em que neste ponto a composição e o volume das fases coexistentes são iguais e podem fornecer coeficientes de partição igual a 1 (FREIRE et al., 2012; GLYK et al., 2014; ZASLAVSKY, 1995).

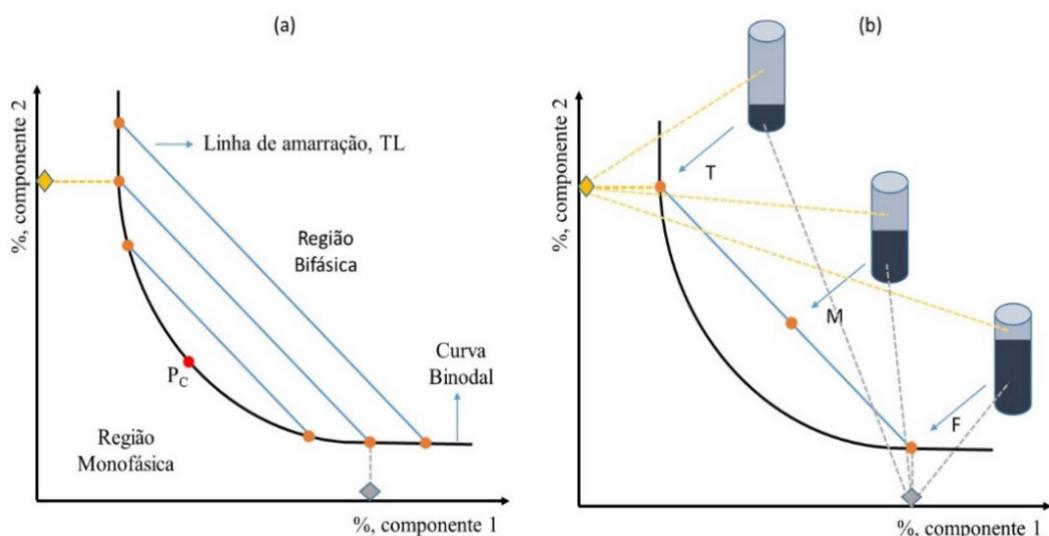


Figura 1: Diagrama de fases para um SAB. (a): —, curva binodal; —, linha de amarração (TL); ●, ponto crítico - P_c . Acima da curva binodal o sistema é bifásico abaixo dela o sistema é monofásico; (b): Três sistemas (tubos em azul) pertencentes à mesma linha de amarração. As composições das fases superiores e inferiores são representadas.

As curvas binodais podem ser determinadas por diferentes métodos. A

utilização da cromatografia líquida de alta eficiência é o mecanismo mais preciso para a determinação da composição das fases que formam o SAB (ALBERTSSON; TJERNELD, 1990). Por outro lado, um método bastante utilizado devido a simplicidade e rapidez baseia-se em um processo de titulação entre os componentes que formam os sistemas, porém esse método é baseado na observação visual de mudança das fases, o que pode aumentar o grau de incerteza da determinação. No entanto, este método é extensivamente o mais utilizado e comumente chamado método de titulação do ponto de turvação, ou do inglês “*cloud-point titration*” (GLYK et al., 2014). O procedimento experimental consiste em duas etapas principais: (i) adição gota a gota de uma solução aquosa contendo o componente 1 (agente *salting-out*) em uma solução aquosa contendo o componente 2 (ou o componente em seu estado puro) até que uma solução turva e bifásica ou vice-versa seja observada (Figura 2 (a)); (ii) adição gota a gota de água, até a formação de uma solução transparente e límpida que corresponde ao regime monofásico (Figura 2 (b)). As composições dos sistemas são determinadas pela quantificação da massa.

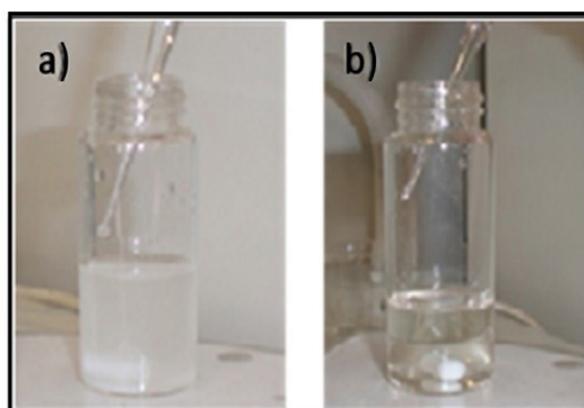


Figura 2: Ilustração da determinação experimental da curva binodal para os sistemas aquosos PEG – sal, a 25 °C: a) adição de uma solução aquosa de sal para a formação de uma mistura turva; b) adição de água para a formação de uma mistura límpida.

Para correlacionar os pontos experimentais que descrevem os diagramas de fases dos sistemas, o modelo matemático proposto por Merchuk et al. (1998) é mais comumente utilizado (Equação 1).

$$w_1 = A \exp[(Bw_2^{0.5}) - (Cw_2^3)] \quad (1)$$

Em que: w_1 e w_2 são as percentagens em fração de massa do componente 1 e do componente 2, respectivamente. Os parâmetros de ajuste A , B e C são obtidos pela regressão dos mínimos quadrados.

As *tie-lines* (TL) são comumente determinadas pelo método de Merchuk et al. (1998), que consiste na seleção de um ponto dentro da região bifásica (ponto M, na Figura 1(b)). A mistura é pesada e misturada cuidadosamente, após atingir o equilíbrio, as fases de topo e fundo são separadas e pesadas. Cada TL individual será determinada pela aplicação de regra da alavanca na relação entre a composição mássica da fase de topo e do sistema global. A determinação da TL é acompanhada pela resolução das Equações 2 a 5.

$$Y_T = (Y_M/\alpha) - ((1 - \alpha)/\alpha)Y_F \quad (2)$$

$$X_T = (X_M/\alpha) - ((1 - \alpha)/\alpha)X_F \quad (3)$$

$$Y_T = f(X_T) \quad (4)$$

$$Y_F = f(X_F) \quad (5)$$

Em que: $f(X)$ é a função que representa a binodal, o subscripto M, T e F denotam a mistura, fase de topo e fase de fundo, respectivamente. O valor de α é a razão entre a massa de topo e da massa total da mistura.

O comprimento da linha de amarração (usualmente referido como TLL, do inglês *Tie Line Length*) é um importante parâmetro termodinâmico, geralmente utilizado como variável determinante dos processos de partição. O comprimento da linha de amarração pode ser calculado aplicando a Equação 6 (MALPIEDI et al., 2009).

$$TLL = [(\Delta w_1)^2 + (\Delta w_2)^2]^{0,5} \quad (6)$$

Em que: Δw_1 e Δw_2 são as diferenças de concentração do componente 1 e 2 entre as fases, respectivamente.

Geralmente, para descrever a migração do soluto entre as fases coexistentes de um SAB uma grandeza adimensional chamada de coeficiente de partição (K) é utilizada, o qual assume o valor numérico da proporção entre as concentrações da molécula alvo na fase superior (topo) e fase inferior (fundo) do sistema (Equação 7). A determinação das recuperações da molécula alvo (associado à eficiência de extração – EE , %) nas fases de topo (R_T) e fundo (R_F), também são comumente utilizados para avaliar a eficiência dos SABs (Equação 8 e 9). Já o fator de purificação (PF) das moléculas é calculado pela razão da atividade específica depois (SA) e antes (SA_i) do procedimento de extração (Equação 10). Estes parâmetros são os principais mecanismos para avaliar a capacidade em particionar, recuperar ou purificar compostos em SABs (VENTURA et al., 2013).

$$K = \frac{[C_T]}{[C_F]} \quad (7)$$

$$R_T = 100 / \left(1 + \left(\frac{1}{R_V K}\right)\right) \quad (8)$$

$$R_B = 100 / (1 + R_V K) \quad (9)$$

$$PF = \frac{SA}{SA_i} \quad (10)$$

Em que: R_V é a razão volumétrica entre as fases (V_T é o volume da fase de topo – mL e V_F é o volume da fase de fundo – mL).

3 | FATORES QUE INFLUENCIAM A PARTIÇÃO EM SABS.

Nos SABS diversos fatores influenciam a distribuição desigual dos compostos entre as duas fases, a qual é resultante de um complicado e delicado balanço de interações entre a molécula alvo e as outras espécies presentes nas duas fases que coexistem em equilíbrio. As propriedades físico-químicas inerentes às composições das fases, tais como, hidrofobicidade, cargas na superfície, concentração dos constituintes e entre outros, são normalmente responsáveis pela partição das moléculas em SABS. Entretanto, nem todas essas propriedades são igualmente importantes, mas estas podem ser manipuladas para se obter um melhor desempenho de separação. (ALBERTSSON, 1986; ASENJO; ANDREWS, 2012).

4 | EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ATRAVÉS DE SABS

O uso de SABS tem sido satisfatoriamente estudado há mais de 50 anos, para a separação e purificação de moléculas biológicas, tais como DNA, proteínas, enzimas, alcaloides, antibióticos entre outros, e também compostos de origem não orgânica, como os íons metálicos e corantes (ALBERTSSON; TJERNELD, 1990; BAGHLANI; SADEGHI, 2018).

4.1 Extração e purificação de compostos bioativos

Os compostos bioativos podem ser caracterizados como sendo moléculas, compostos ou nutrientes presentes em vegetais (plantas) que possuem ação metabólica ou fisiológica específica provendo benéficos para a saúde humana. Estes compostos, por sua vez, exercem nas plantas proteção contra macro e micro-organismos, e incluem, os alcaloides, terpenos, esteroides e compostos fenólicos, que podem atuar como antioxidantes. A bioatividade desses compostos os fazem serem altamente recomendados/utilizados na prevenção e controle de algumas doenças, conservação de alimentos e uso em cosméticos (GECHEV et al., 2014).

A atividade antioxidante característica destes compostos é determinada pela habilidade de neutralizar radicais livres por doação de átomos de hidrogênio ou elétrons, ou complexar cátions metálicos, o que está associado à presença de grupos hidroxila da molécula. Estudos sugerem que, os compostos bioativos de extratos vegetais podem ser utilizados em formulações para prevenção e tratamento dos danos causados pelos radicais livres, desta forma são considerados de grande importância fisiológica e morfológica em plantas. Os compostos fenólicos estão presentes em todos os órgãos das plantas, sendo abundantes em legumes, frutas, grãos, vegetais como também encontrados no chocolate, vinho tinto, azeite de oliva, chá verde e café (ZHENG; WANG, 2001).

Atualmente, os antioxidantes apresentam uma relevância elevada numa vasta gama de aplicações utilizadas pela indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética. No entanto, para a utilização de antioxidantes em quantidades eficazes, é necessário sintetizá-los quimicamente, que pode acarretar problemas devido à sua origem não natural, ou extraí-los das suas fontes naturais (biomassa). Os métodos convencionais (a base de solventes orgânicos) para a extração e posterior purificação de antioxidantes são normalmente dispendiosos e não atendem aos princípios da química verde. Técnicas alternativas de extração e separação de biocompostos como a extração realizada com fluido supercrítico e a utilização do ultrassom, exigem temperaturas e pressões elevadas, além de equipamentos modernos e sofisticados, tornando o processo de extração oneroso e mais complexo (ZUÑIGA et al., 2003).

Ao escolher a técnica de extração e purificação, deve-se levar em consideração o custo-benefício das alternativas disponíveis. O objetivo deve ser encontrar métodos eficazes, com alta eficiência, porém simples e de baixo custo. Nesse sentido, uma biosseparação utilizando SABs é aconselhável na purificação de biomoléculas, pois permite separação seletiva, boa biocompatibilidade e relação custo-benefício favorável (VENTURA et al., 2013). A Tabela 01 mostra alguns exemplos de SABs para extração de compostos bioativos.

Aplicação	Constituintes do SAB	
	Componente 1	Componente 2
Extração de biomoléculas de aminoácidos, corantes alimentares e alcaloides (L-triptofano e rodamina, β -caroteno e cafeína)	Líquidos iônicos Derivados do fosfônio	Sal <i>Fosfato de potássio</i>
Extração de compostos fenólicos (vanilina e ácido gálico)	Líquidos iônicos Derivados do fosfônio Derivados do imidazólio	Sais <i>Fosfato de potássio</i> <i>Sulfato de Sódio</i>
Extração de ácido gálico, vanilina, ácido vanílico e ácido siríngico	Líquidos iônicos <i>Derivados do fosfônio</i> <i>Derivados do imidazólio</i> <i>Derivados de colina</i>	Polivinilpirrolidona Álcool polivinílico
Extração de capsaicina a partir da pimenta de Capsicum frutescens	Acetonitrila	Líquidos iônicos <i>Derivados de colina</i>
Extração de aminoácidos (L-tirosina e L-triptofano), antimicrobiano (tetraciclina) e alcaloide (cafeína)	Metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol	Sais <i>Fosfato de potássio dibásico anidro</i> <i>Fosfato de potássio monbásico anidro</i> <i>Fosfato de potássio</i>
Extração de antioxidantes (ácido ascórbico, ácido gálico, vanilina, rutina e malvidina) presentes em resíduos agroindustriais de frutas tropicais (acerola, goiaba e jamelão)	Metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol	Sais <i>Fosfato de potássio dibásico anidro</i> <i>Fosfato de potássio monbásico anidro</i> <i>Fosfato de potássio</i>

Tabela 01: Sistemas aquosos bifásicos aplicados para a extração e purificação de compostos bioativos.

Quando comparada a outras técnicas de separação, SABs apresentam vantagens como: rápida operação e altos rendimentos. Nos últimos anos, os SABs utilizando diferentes constituintes têm revelado um enorme potencial em processos de separação e purificação de compostos fenólicos, mantendo as suas características funcionais intactas (VENTURA et al., 2013; ZHANG et al., 2015).

4.2 Extração de corantes

Corantes são compostos orgânicos que dão cor aos materiais e são amplamente utilizados em diversas indústrias, tais como têxteis, cosméticos, papel e indústrias de plástico (AKSU, 2005). Na atualidade, estima-se que há mais de 100 mil diferentes corantes comercialmente disponíveis (ABDI et al., 2017). Esses compostos são uns dos principais poluentes da água descarregados das indústrias, uma vez que são estimados que por ano mais de 7×10^5 toneladas de águas residuais com corantes são geradas por várias indústrias em todo o mundo (ZAMORA-GARCIA et al., 2018).

Os efeitos do descarte inadequado desses efluentes podem ter impactos significativos no meio ambiente e na saúde humana. A presença de corantes em

corpos hídricos pode causar a formação de uma camada visível na superfície d'água, interferindo na penetração de luz solar e conseqüentemente nos processos de fotossíntese, que pode desencadear danos as comunidades aquáticas presentes no ecossistema (PATRA et al., 2018.) Efluentes contendo corantes descartados inadequadamente podem também afetar a saúde humana, causando queimadura ocular, dificuldade respiratória, náuseas e vômitos (KATHERESAN et al., 2018).

Uma das principais fontes dessas águas residuais é a indústria têxtil, o qual envolve o consumo de vários tipos de corantes (KATHERESAN et al., 2018). Em vista das legislações e regulamentos cada vez mais rigorosos, as indústrias associadas necessitam de tratamentos eficazes para os efluentes industriais carregados de corantes antes de liberá-los no meio ambiente (LIU et al., 2014).

Diante disso, vários métodos (físicos, químicos e biológicos) de tratamento de efluentes destinados a remoção ou degradação de corantes são propostos (PATRA et al., 2018). No entanto, a maioria dos métodos de tratamento possuem limitações, entre as quais, taxas de degradação lenta e custos elevados dos processos. Em virtude disso, métodos novos e eficientes que sejam economicamente viáveis são necessários para a remoção de corantes de efluentes industriais (ALVARENGA et al., 2015).

Nesse contexto, o uso de sistemas aquosos bifásicos pode ser uma alternativa aos métodos convencionais com boa perspectiva de aplicação real. Nas últimas décadas, esses sistemas foram introduzidos como uma opção promissora para a remoção de corantes de matrizes aquosas devido a suas vantagens já mencionadas (BORGES *et al.*, 2016). A Tabela 02 retrata exemplos reportados na literatura de SABs utilizados na recuperação de corantes, demonstrando altas eficiências de extração, o que evidencia que este método pode ser satisfatoriamente utilizado para a recuperação de diferentes corantes a partir de meios aquosos.

Corante	Tipo de SAB	Componente 1	Componente 2	EE (%)	Referência
Amarelo ouro Remazol RNL	Polímero - Sal	PEG 1500	Li ₂ SO ₄	100	(ALVARENGA et al., 2015)
Amaranto	SEP – Sal	[PPG 400]:[N ₄₄₄₄] Br	Na ₂ CO ₃	98	(ZHANG et al., 2018)
Amarelo do sol FCF	SEP – Sal	[PPG 400]:[N ₄₄₄₄] Br	Na ₂ SO ₄	95	(ZHANG et al., 2018)
Sudan III	Sal – LI	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	[P ₄₄₄₄]Cl	100	(FERREIRA et al., 2014)
Laranja II	Sal – LI	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	[C ₄ bim][dca]	99,4	(DIMITRIJEVIĆ et al., 2019)
Azul brilhante Remazol R	Sal – LI	K ₃ PO ₄	[C ₄ bim]Br	98	(DIMITRIJEVIĆ et al., 2019)

Preto Ácido 48	Surfactante - LI	<i>Tween 20</i>	[Ch][Bit]	99	(ESCUDERO et al., 2019)
Preto Reativo 5	Surfactante - LI	<i>Tween 20</i>	[Ch][Bit]	98,1	(ESCUDERO et al., 2019)
Azul brilhante Remazol R	Solvente orgânico - Sal	2-propanol	(NH ₄) ₂ SO ₄	97,2	(SANGLARD et al., 2018)
Verde malaquita	Polímero - Sal	PEO 1500	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	99,9	(BORGES et al., 2016)
Azul de metileno	Polímero - Sal	PEO 400	Na ₂ SO ₄	99,74	(BORGES et al., 2016)
Vermelho Reativo 195	Polímero - Sal	PEO 400	Na ₂ SO ₄	99,76	(BORGES et al., 2016)
Ácido cloranílico	Sal – LI	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	[P ₄₄₄₄]Br	100	(FERREIRA et al., 2014)
Azul índigo	Sal – LI	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	[P ₄₄₄₄]Cl	100	(FERREIRA et al., 2014)
Corantes Vermelhos Natural	Sal – LI	Tampão de citrato	[N ₄₄₄₄]Br	98	(VENTURA et al., 2013)
Pigmento Azul (PB29)	SEP - Polímero	[C ₂ H ₄ O ₃]:[Ch]Cl	PPG 400	100	(PASSOS et al., 2016)

Tabela 02: Eficiência de extração (EE) na remoção de corantes a partir de meio aquosos utilizando SABs. LI- líquido iônico; SEP - solventes eutéticos profundos.

CONCLUSÃO

Sistemas aquosos bifásicos podem ser vistos como um processo alternativo à ser aplicado para a extração e purificação de biomoléculas, como também compostos de origem não orgânica. Este sistemas apresentam vantagens que incluem uma rápida separação de fases, alta eficiência de extração, baixa viscosidade, alta polaridade, baixo custo e fácil reciclagem. Porém é importante ressaltar que para o desenvolvimento de um processo eficiente de extração, é necessário encontrar uma combinação adequada entre os constituintes do sistema.

Portanto, viabilizar a purificação de compostos bioativos a partir de uma biomassa, tais como compostos fenólicos, devem ser considerados por indústrias do ramo farmacêutico, alimentício ou biotecnológico. Especialmente agentes antioxidantes que são promotores da saúde, e podem ser utilizados como aditivos alimentícios naturais com menos efeitos colaterais possíveis, características indesejáveis estas que são observadas nos atuais antioxidantes sintéticos empregados.

Além disso, tendo em vista que os corantes são uns dos principais poluentes da água descarregados das indústrias, este capítulo mostrou a capacidade dos SABs como uma alternativa promissora para a removê-los de matrizes aquosas, mostrando a eficiência desse método. Dessa forma, o potencial de aplicação dessa tecnologia é inerente aos resultados de eficiência de remoção, com o ajuste para interação de acordo com a seleção adequada dos constituintes.

REFERÊNCIAS

- ABDI, J.; VOSSOUGH, M.; MAHMOODI, N. M.; ALEMZADEH, I. Synthesis of Metal-Organic Framework Hybrid Nanocomposites Based on GO and CNT with High Adsorption Capacity for Dye Removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 1145-1158, 2017.
- ALBERTSSON, P.A. **Partition of Cell Particles and Macromolecules**. 3^a ed. Nova York: Wiley, 1986. 346p.
- ALBERTSSON, P.A.J.G.; TJERNELD, F. **Aqueous Two-Phase Separations**. Nova York: Marcell Dekker, 1990.
- ALVARENGA, J. M.; FIDELES, R. A.; SILVA, M. V.; MURARI, G. F.; TAYLOR, J. G.; LEMOS, L. R.; RODRIGUES, G. D.; MAGESTE, A. B. Partition Study of Textile Dye Remazol Yellow Gold RNL in Aqueous Two-Phase Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 391, p. 1-8, 2015.
- ASENJO, J. A.; ANDREWS, B. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Phase separation and applications. **Journal of Chromatography A**, v. 1238, p. 1-10, 2012.
- AKSU, Z. Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 997-1026, 2005.
- BAGHLANI, M.; SADEGHI, R. The Capability of Tetra Alkyl Ammonium Bromides for Aqueous Biphasic Systems Formation with Both Polymers and Electrolytes in Aqueous Solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 465, p. 34-47, 2018.
- BORGES, G. A.; SILVA, L. P.; PENIDO, J. A.; LEMOS, L. R.; MAGESTE, A. B.; RODRIGUES, G. D. A Method for Dye Extraction Using an Aqueous Two-Phase System: Effect of Co-Occurrence of Contaminants in Textile Industry Wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 183, p. 196-203, 2016.
- DIMITRIJEVIĆ, A.; JOCIĆ, A.; ZEC, N.; TOT, A.; PAPOVIĆ, S.; GADŽURIĆ, S.; VRANEŠ, M.; TRTIĆ-PETROVIĆ, T. Improved single-step extraction performance of aqueous biphasic systems using novel symmetric ionic liquids for the decolorisation of toxic dye effluents, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 500-507, 2019.
- ESCUADERO, N.; DEIVE, F. J.; SANROMÁN, M. A. ÁLVAREZ, M. S.; RODRÍGUEZ, A. Design of Eco-friendly Aqueous Two-phase Systems for the Efficient Extraction of Industrial Finishing Dyes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 284, p. 625-632, 2019.
- FERREIRA, A. M.; COUTINHO, J. A. P.; FERNANDES, A. M.; FREIRE, M. G. Complete Removal of Textile Dyes from Aqueous Media Using Ionic-Liquid-Based Aqueous Two-Phase Systems. **Separation and Purification Technology**, v. 128, p. 58-66, 2014.
- FREIRE, M.G.; CLÁUDIO, A. F. M.; ARAÚJO, J. M. M.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M.; LOPES, J. N. C.; REBELO, L. P. N. Aqueous Biphasic Systems: A Boost Brought About by Using Ionic Liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 14, p. 4966, 2012.
- GECHEV, T.S.; HILLE, J.; WOERDENBAG, H. J.; BENINA, M.; MEHTEROV, N.; TONEVA, V.; FERNIE, A.R.; MUELLER-ROEBER, B. Natural products from resurrection plants: Potential for medical applications. **Biotechnology Advances**, v. 32, p. 1091-1101, 2014.

GLYK, A.; SCHEPER, T.; BEUTEL, S. Influence of Different Phase-Forming Parameters on the Phase Diagram of Several PEG-Salt Aqueous Two-Phase Systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 59, n. 3, p. 850-859, 2014.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, 2018.

LIU, L.; ZHANG, J.; TAN, Y.; JIANG, Y.; HU, M.; LI, S.; ZHAI, Q. Rapid Decolorization of Anthraquinone and Triphenylmethane Dye Using Chloroperoxidase: Catalytic Mechanism, Analysis of Products and Degradation Route. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 9-18, 2014.

MALPIEDI, L.P.; ROMANINI, D.; PICÓ, G.A.; NERLI, B.B. Purification of Trypsinogen from Bovine Pancreas by Combining Aqueous Two-Phase Partitioning and Precipitation with Charged Flexible Chain Polymers. **Separation and Purification Technology**, v. 65, p. 40-45, 2009.

MERCHUK, J.C.; ANDREWS, B.A.; ASENJO, J.A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Studies on phase inversion. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 711, p. 285-293, 1998.

PATRA, G.; BARNWAL, R.; BEHERA, S. K.; MEIKAP, B. C. Removal of Dyes from Aqueous Solution by Sorption with Fly Ash Using a Hydrocyclone. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5204-5211, 2018.

PEREIRA, J. F. B.; KURNIA, K. A.; FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P.; ROGERS, R. D. Controlling the Formation of Ionic-Liquid-based Aqueous Biphasic Systems by Changing the Hydrogen-Bonding Ability of Polyethylene Glycol End Groups. **ChemPhysChem**, v. 16, n. 10, p. 2219-2225, 2015.

SANGLARD, M. G.; FARIAS, F. O.; SOSA, F. H. B.; SANTOS, T. P. M.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Measurement and Correlation of Aqueous Biphasic Systems Composed of Alcohol(1-Propanol/2-Propanol/Tert-Butanol) + (NH₄)₂SO₄ + H₂O at 298K and a Textile Dye Partition. **Fluid Phase Equilibria**, v. 466, p. 7-13, 2018.

VENTURA, S. P. M.; SANTOS-EBINUMA, V. C.; PEREIRA, J. F. B.; TEIXEIRA, M. F. S.; PESSOA, A.; COUTINHO, J. A. P. Isolation of Natural Red Colorants from Fermented Broth Using Ionic Liquid-Based Aqueous Two-Phase Systems. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 40, n. 5, p. 507-516, 2013.

ZAMORA-GARCIA, I. R.; ALATORRE-ORDAZ, A.; IBANEZ, J. G.; TORRES-ELGUERA, J. C.; WROBEL, K.; GUTIERREZ-GRANADOS, S. Efficient Degradation of Selected Polluting Dyes Using the Tetrahydroxoargentate Ion, Ag(OH)₄⁻, in Alkaline Media. **Chemosphere**, v. 191, p. 400-407, 2018.

ZASLAVSKY, B.Y. **Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications**. 1^a ed. Nova York: Marcell Dekker, 1995.

ZHANG, H.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; CHEN, J.; WEI, X.; XU, P. Aqueous Biphasic Systems Formed by Deep Eutectic Solvent and New-Type Salts for the High-Performance Extraction of Pigments. **Talanta**, v. 181, p. 210-216, 2018.

ZHANG, W.; ZHU, D.; FAN, H.; LIU, X.; WAN, Q.; WU, X.; LIU, P.; TANG, L.Z. Simultaneous Extraction and Purification of Alkaloids from *Sophora Flavescens* Ait. by Microwave-Assisted Aqueous Two-Phase Extraction with Ethanol/Ammonia Sulfate System. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p.113-123, 2015.

ZHENG, W., & WANG, S. Antioxidant activity and phenolic composition in selected herbs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.49, p. 5165–5170, 2001.

ZUÑIGA, A. D. G. ROJAS, E. E. G.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. R. ; PEREIRA, J.A. M.; Revisão: técnicas usadas no processo de purificação de biomoléculas. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 21, n. 1, 2003.

AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM BIOCARVÃO PREPARADO POR PIRÓLISE DE CASCA DE EUCALIPTO

Lucas Destefani Paquini

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES),
Departamento de Química e Física

Alegre- Espírito Santo

Ueslei Giori Favero

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES),
Departamento de Química e Física

Alegre- Espírito Santo

Ruan de Oliveira Alves

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES),
Departamento de Química e Física

Alegre- Espírito Santo

Cynthia Pereira dos Santos

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES),
Departamento de Química e Física

Alegre- Espírito Santo

Jean Cota Coura

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES),
Departamento de Química e Física

Alegre- Espírito Santo

Renato Ribeiro Passos

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES),
Departamento de Agronomia

Alegre- Espírito Santo

Luciene Paula Roberto Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES),
Departamento de Química e Física

Alegre- Espírito Santo

Demetrius Profeti

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES),
Departamento de Química e Física

Alegre- Espírito Santo

RESUMO: Os efluentes têxteis com altas cargas de corantes tornaram-se um dos principais problemas ambientais da atualidade. Nesse mérito, diversos métodos direcionados ao tratamento dessas águas foram desenvolvidos com intuito de minimizar os impactos ambientais. Dentre esses, o método de adsorção constituiu-se como o mais economicamente viável, principalmente quando os materiais adsorventes são oriundos de fontes abundantes, como é o caso da biomassa da casca de eucalipto. Assim, o presente estudo investigou o equilíbrio de adsorção do corante Azul de metileno em biocarvão de eucalipto utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Sips e Liu. A partir disso, verificou-se que a remoção do corante pelo biocarvão apresentou alta eficiência quando comparado aos dados da literatura para adsorções similares com carvão ativado comercial. Outro fator relevante foi o comportamento do equilíbrio de adsorção, que seguiu as considerações do modelo de isoterma de Sips, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,99936.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorvente, Corantes, Adsorção, Biomassa

ABSTRACT: The textile wastewaters with high contents of dyes is one of the main environmental problem of actuality. In this context, different effluent treatment process have been developed for reducing the environmental degradation. Among them, the adsorption method is an alternative low-cost treatment process that can use adsorbent materials from industrial wastes or abundant natural sources such as eucalyptus husks biomass. Thus, this study investigated the adsorption equilibrium of Methylene Blue (MB) on biochar from pyrolysis of eucalyptus husk using Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich, Redlich-Peterson, Sips and Liu isotherm. It was observed a higher efficiency for dye removal by the biochar compared to the other materials found in literature. The Sips model best describes the uptake of MB dye ($R^2 = 0.99936$), which implies that its adsorption onto eucalyptus biochar is homogeneous.

KEYWORDS: Adsorbent, Dyes, Adsorption, Biomass

1 | INTRODUÇÃO

Uma temática cada vez mais abordada e que vem ganhando destaque no cenário geopolítico atual é o lançamento indiscriminado de corantes no meio ambiente. Com efeito, esse problema advém do despejo de águas residuais não tratadas, originadas principalmente do meio industrial, ocasionando assim um grande impacto ao meio ambiente (CONAMA, 2004). Partindo desse pressuposto, além de gerarem consequências irreversíveis ao meio natural, tais despejos promovem, em função de suas propriedades bioacumulativas e biomagnificantes, um conjunto de patologias ao ser humano, como consequência direta à exposição contínua e exacerbada a essas espécies (LAJAYER, 2017).

Na indústria têxtil, a água é usada como veículo para os produtos químicos no processamento de fibras, bem como na remoção dos excessos de produtos considerados indesejáveis para o produto final (SOUSA et al, 1999). A contaminação das águas naturais é um dos principais problemas sociais, causando preocupação constante e levando à criação de novas normas e regras estabelecer limites para a descarga de contaminantes, a fim de se minimizar os impactos ambientais (SOUSA et al, 1999).

Os corantes e pigmentos apresentam-se como um dos grupos mais problemáticos no que concerne às emissões de efluentes líquidos industriais. Essas espécies são emitidas em águas residuais de vários setores industriais principalmente a partir da fabricação de tecidos e acabamento têxtil e também das indústrias de coloração de alimentos, cosméticos, papel/celulose e tapetes. Águas residuais originadas da operação de tingimento de têxtil contêm corantes não aproveitados no processo produtivo, sendo esses cerca de 8-20% da carga total de poluição e 3-5% de substâncias químicas auxiliares, dispersos em grandes quantidades de água. A variedade de processos e produtos usados nas fábricas têxteis tornam os efluentes extremamente complexos, dificultando o seu devido tratamento.

A produção mundial de substâncias corantes é cerca de 700.000 toneladas e, desse total, 50% são corantes compostos pelo grupo azo (BELTRAME et al., 2004). Corantes catiônicos, comumente conhecidos como corantes básicos, são amplamente utilizados em tingimento de acrílico, nylon, seda e lã. Em virtude de sua estrutura química complexa, esses tipos de corantes são resistentes a desagregação/degradação por tratamentos químicos, físicos ou biológicos. Além disso, qualquer degradação por algum desses meios pode produzir substâncias tóxicas e cancerígenas como produtos (BHATT, 2006).

Dentre as substâncias normalmente utilizadas na coloração de produtos, o azul de metileno (AM) é um corante catiônico que possui uma variedade de aplicações, tais como no tingimento de algodão, lãs e papel e tinturas temporárias para cabelos (BHATT, 2006). Ainda que o azul de metileno não seja demasiadamente tóxico comparando-se aos metais pesados por exemplo, a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde, como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano (GUPTA, 2011). Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno pode ser considerado um composto modelo para a investigação da remoção de corantes e de contaminantes orgânicos presentes em soluções aquosas, por novos materiais adsorventes.

Partindo da magnitude da problemática supracitada, a remoção de contaminantes de águas residuais de forma eficiente tornou-se imprescindível para a garantia da sustentabilidade dos processos industriais, em termos da redução dos impactos ambientais. Alguns métodos como precipitação, seguido de coagulação, ou filtração por membrana, têm sido utilizados para a remoção de substâncias tóxicas de água residual (AHMARUZZAMAN, 2011). No entanto, estes processos tornam-se inviáveis por produzir grandes volumes de lamas e baixa remoção das substâncias, ou mesmo serem de alto custo limitando o uso na prática (AHMARUZZAMAN, 2011). Dentre as diferentes alternativas para o tratamento de águas residuais, o processo de adsorção torna-se um dos métodos mais eficazes e viáveis economicamente para o tratamento de efluentes (AHMARUZZAMAN, 2011).

Nesse segmento, os carvões ativados constituem-se como um dos adsorventes mais antigos usados na indústria. Eles são largamente usados nos tratamentos de água residencial e de efluentes industriais (RUTHVEN, 1948). Industrialmente, possuem um significativo interesse e são aplicados em diversos casos, como no tratamento de poluentes atmosféricos. Além disso, podem ser utilizados na remoção de pesticidas, compostos orgânicos dissolvidos e metais pesados (LEGROURI, 2005).

O carvão é um material com uma elevada área superficial e alta porosidade (TANCREDI, 2004). As propriedades dos carvões são essencialmente atribuídas à sua área superficial, a um bom desenvolvimento da estrutura dos poros, assim como o tamanho dos mesmos (LEGROURI, 2005). A distribuição dos tamanhos dos poros

depende do tipo do material e da maneira de ativação do carvão.

De maneira geral, os principais adsorventes usados para a remoção de poluentes nas águas residuais empregam carvão ativado comercial, porém o uso do mesmo é restrito devido ao seu custo elevado. Para contornar esse problema, é desejável que se utilize materiais adsorventes de menor custo e maior eficiência na remoção das espécies (GUPTA et al., 2011). Assim, o desenvolvimento de materiais adsorventes de menor custo ganhou maior protagonismo nos últimos anos, principalmente em se tratando da utilização de biomassa como fonte primária (GUPTA et al., 2011).

Dentro da perspectiva da minimização dos custos inerentes ao processo de adsorção, o uso de resíduos agroindustriais como fonte de biomassa para a produção do biocarvão tem se tornado cada vez mais relevante. Essa classe de resíduos, é formada em grande parte por resíduos da produção agrícola presentes em abundância e que são de difícil decomposição quando dispostos no ambiente, por exemplo, palha de café, casca de eucalipto, fibra de coco, etc. Esses resíduos são constituídos por substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais conferem características interessantes à superfície dos biocarvões, devido à formação de grupos carboxilas, carbonilas, hidroxilas e aminas durante o processo de pirólise. Esses grupos superficiais funcionam como sítios adsorptivos que são capazes de reter as substâncias tóxicas presentes em efluentes (NGAH, et. Al., 2008 apud GUPTA et al., 2011).

O objetivo desse trabalho foi avaliar o equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno utilizando biocarvão proveniente da pirólise do resíduo agrícola de cascas de.

2 | METODOLOGIA

2.1 Preparação do biocarvão

Os resíduos da casca de eucalipto (*Eucalyptus grandis*) foram submetidos a um processo de pirólise lenta a 600 °C, com tempo de permanência de 60 minutos nessa temperatura. A pirólise foi conduzida em um reator metálico hermeticamente fechado, modelo SPPT-V60, com taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹. Após o processo de pirólise, os resíduos permaneceram no reator até que atingissem a temperatura ambiente. Esses materiais foram mantidos em recipiente fechado e livre de incidência solar até o início das análises.

2.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes são de grau analítico. A solução estoque do corante azul de metileno (Synth Produtos Químicos, 95%) foi preparada pela dissolução do corante em água deionizada na concentração de 1000 mg L⁻¹. As soluções de trabalho foram obtidas por diluição da solução estoque. Todas as soluções foram preparadas com

água ultrapura ($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), obtida a partir do sistema purificação de água da marca Megapurity RO/UP.

2.3 Estudo do equilíbrio

Os estudos intrínsecos ao equilíbrio de adsorção foram realizados em batelada a 25°C . Foi preparado um aparato adicionando-se 0,2 g do carvão de eucalipto em Erlenmeyers de 125 mL. Após foram adicionadas 20 mL de soluções de azul de metileno, na faixa de concentração de $100\text{-}1000 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 5,5 sob agitação (100 rpm) durante 24h para garantir completo equilíbrio. Após o tempo de equilíbrio, alíquotas desses frascos foram coletadas para a determinação da concentração de equilíbrio do corante. Para tanto, a determinação da concentração foi realizada por espectrofotometria, utilizando um espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis (Genesys, 10uv) em comprimento de onda de 665 nm.

Após proceder com os métodos supracitados, a análise do equilíbrio foi realizada por meio do estabelecimento de uma relação entre a quantidade de corante adsorvido no carvão e a concentração de equilíbrio, sendo que, a quantidade adsorvida por unidade de massa de carvão poderá ser verificada por meio da expressão (1).

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m_{ad}} \quad (1)$$

Em que q_e corresponde a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa do carvão (mg g^{-1}); os termos C_i e C_f correspondem a concentração inicial e final do corante, respectivamente; o termo m_{ad} corresponde a massa de carvão utilizada nos ensaios de adsorção.

Após estabelecer uma relação entre q_e e C_e , utilizou-se os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Sips, Liu e Redlich-Peterson para descrever o equilíbrio de adsorção. Todos os modelos matemáticos citados foram usados em suas formas não lineares e compilados por meio do algoritmo *Levenberg-Marquardt*.

2.4 Modelos de isotermas de Adsorção

Vários modelos de isotermas de adsorção foram desenvolvidos ao longo das últimas décadas, tendo como principal finalidade melhor descrever as condições do equilíbrio de adsorção (GUPTA, 2011). Nesse segmento, além de descrever o equilíbrio como relatado, tais modelos também se mostraram poderosas ferramentas para a obtenção de parâmetros relativos à energética dos sítios de adsorção; ao recobrimento máximo e ao quão heterogênea é uma superfície (NIAD, et. Al., 2008 *apud* GUPTA *et al.*, 2011). A Tabela 1 mostra os modelos matemáticos de isotermas utilizados nesse trabalho, onde é possível observar que a concentração de equilíbrio

(C_e) e a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente (q_e) compõem o conjunto básico de dados experimentais necessários para o estudo do equilíbrio.

Modelo	Equação	Parâmetros
Sips	$q_e = \frac{q_m \cdot K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1 + K_s \cdot C_e^{\frac{1}{n_s}}}$	q_m : Quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}) K_s : Constante de Sips (L mg^{-1}) n_s : Coeficiente de Sips
Liu	$q_e = \frac{(q_m \cdot (K_{liu} \cdot C_e)^{nL})}{1 + (K_{liu} \cdot C_e)^{nL}}$	q_m : Quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}) K_{liu} : Constante de Liu (L mg^{-1}) nL : Coeficiente de Liu
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	q_m : Quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}) K_L : Constante de Langmuir (L mg^{-1})
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	K_f : Constante de Freundlich n : Grau de Heterogeneidade da superfície
Dubinin-Radushkevich	$q_e = Q_m - k \varepsilon^2$	Q_m : capacidade máxima de adsorção (mol g^{-1}) k : constante de energia de ativação
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A_{RP} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^\beta}$	A_{RP} , K_{RP} e β são parâmetros específicos da isoterma de Redlich-Peterson

Tabela 1. Modelos não lineares de Isotermas de adsorção

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo geral, as isotermas de adsorção têm um papel importante na compreensão de como adsorvatos interagem com adsorventes. A execução dos experimentos referentes ao equilíbrio de adsorção, permitiu determinar valores de concentração no equilíbrio (C_e) e a quantidade de azul de metileno adsorvido por unidade de massa (q_e) após um tempo de equilíbrio de 24 horas. A Figura 1 mostra os dados experimentais de q_e em função de C_e e os modelos de isotermas de adsorção para o azul de metileno em biocarvão.

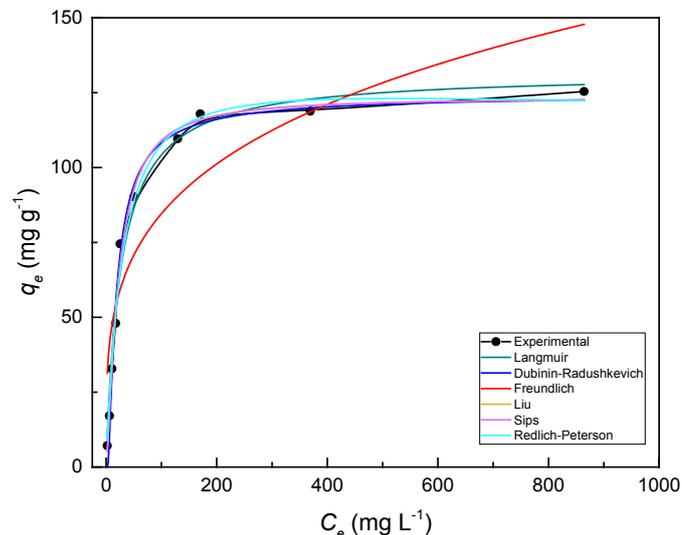


Figura 1. Isoterma de adsorção do azul de metileno em carvão de eucalipto.

Vale ressaltar que os dados experimentais foram ajustados a seis (06) modelos de isoterma de adsorção, nas suas formas não lineares. Desse modo, as equações apresentaram um determinado número de parâmetros, sendo normalmente de dois (02) a três (03), dependendo do modelo. Os parâmetros referentes a cada modelo de isoterma estão mostrados na Tabela 2, bem como os respectivos coeficientes de determinação (R^2).

Langmuir		Sips	
KL ($L\ mg^{-1}$)	0,03806	K_s ($L\ mg^{-1}$)	0,01588
$q_{m\acute{a}x}$ ($mg\ g^{-1}$)	131,55921	n_s	0,74815
R^2	0,98424	q_m ($mg\ g^{-1}$)	123,50506
Freundlich		R^2	0,99936
K_f ($mg\ g^{-1}(mg\ L^{-1})^{-1/n}$)	25,69034	Liu	
n	3,86471	K_{liu} ($L\ mg^{-1}$)	0,04509
R^2	0,79533	n_{liu}	1,33772
Dubinin-Radushkevich		q_m ($mg\ g^{-1}$)	123,48853
q_m ($mmol\ g^{-1}$)	$1,3551 \times 10^5$	R^2	0,99295
k ($mol^2\ J^{-2}$)	6,99227	Redlich-Peterson	
R^2	0,98877	β	1,05562
		A_{RP} ($mg\ L^{-1})^{-\beta}$	0,02387
		K_{RP} ($L\ g^{-1}$)	4,39493
		R^2	0,98655

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção obtidos a partir de ajustes não lineares

De maneira geral, todos os modelos, exceto o de Freundlich, se ajustaram muito bem aos dados experimentais. Dessa forma, por meio dos valores dos coeficientes

de determinação (R^2), foi possível observar que o modelo de isoterma de Sips é o que melhor descreve o equilíbrio de adsorção do corante no carvão de eucalipto, com valor de R^2 de 0,99936.

Nesse segmento, o modelo de Sips apresenta-se como uma combinação entre os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, sendo desenvolvido com o objetivo de prever a heterogeneidade dos sistemas adsorptivos. O referido modelo faz uso de um conjunto de condições de contorno, principalmente nos casos de aumento exacerbado de concentração (Sips, 1948 *apud* HO, 2004). Esse aumento está intrinsecamente ligado ao comportamento natural do modelo matemático de Freundlich, que apresenta um recobrimento em multicamada. Em condições de contorno (baixas concentrações), o modelo se adapta muito bem à isoterma de Langmuir. De maneira geral, os parâmetros da equação de Sips são governados principalmente pelas condições operacionais, como alterações de pH, temperatura e concentração do soluto (Sips, 1948 *apud* HO, 2004).

Em relação a viabilidade do biocarvão como material adsorvente, verificou-se que o mesmo apresenta uma eficácia de remoção muito próxima ao do carvão ativo comercial. Nesse sentido, verificou-se que a capacidade máxima de adsorção (q_m) do corante no biocarvão de eucalipto foi de 123,51 mg g⁻¹. Esse valor é comparável aos dados apresentados pela literatura, sendo cerca de 121,25 mg g⁻¹ a 135,74 mg g⁻¹ para a adsorção de azul de metileno em carvão ativo comercial (ELABBAS *et al*, 2016).

Outros parâmetros relevantes na isoterma de Sips são a constante de equilíbrio de Sips (K_s) e o coeficiente de Sips (n_s). Levando-se em conta a definição empírica para constante de equilíbrio, é possível afirmar que quanto maior for seu valor maior será a quantidade de produtos de adsorção formados (FOO, 2012). Isso porque, ao assumir um valor maior, o equilíbrio de adsorção desloca-se no sentido da formação dos produtos (GUPTA, 2011). De modo específico, a constante de equilíbrio de Sips apresentou um valor de 0,01588 L mg⁻¹. Na literatura, verifica-se, para adsorções similares, constantes em torno de 0,03658 a 0,13582 L mg⁻¹ (GUPTA, 2011).

O coeficiente de Sips é uma medida do quão heterogênea é o sistema adsorptivo em análise. Quando n_s tende a zero, há fortes indícios de que a adsorção seja governada pelas considerações de Freundlich e, portanto, há uma adsorção em multicamadas e com sítios energeticamente diferenciados. Entretanto, caso n_s tenda a 1, há indícios de que o processo de adsorção ocorra via monocamada e com maior homogeneidade energética entre os sítios. No caso do presente estudo, o ajuste revelou um n_s de 0,74815, ou seja, se aproximando de 1. Isso implica que potencialmente a adsorção deverá ocorrer via monocamadas e que os sítios ativos apresentam pequenas divergências energéticas (Sips, 1948 *apud* HO, 2004).

Outros modelos também se ajustaram relativamente bem aos dados experimentais, como os de Liu e Dubinin-Radushkevich (DR), com coeficientes de determinação de 0,99295 e 0,98877, respectivamente. Por outro lado, o modelo com

o pior ajuste foi o de Freundlich, possuindo um R^2 de 0,79533.

Um último modelo que destaca-se no conjunto de isotermas investigadas é o de Langmuir. Esse modelo, na maioria dos casos, é utilizado pela sua simplicidade matemática e facilidade de interpretação de seus parâmetros. Assim, no presente estudo o modelo de Langmuir não apresentou o melhor ajuste, porém seus conceitos foram utilizados de maneira indireta através de modelos derivados, como por exemplo a equação de Sips, no qual apresentou o melhor ajuste. Os parâmetros dessa equação revelaram uma adsorção mais próxima às considerações de Langmuir, principalmente por meio do valor assumido por n_s , assim como discutido anteriormente.

CONCLUSÃO

Conclui-se com esse estudo que a adsorção de azul de metileno em biocarvão de eucalipto apresentou um equilíbrio governado pela isoterma de Sips, com um coeficiente de determinação de 0,99936. Ainda, verificou-se que o carvão se mostrou eficiente na remoção do corante do meio aquoso, possuindo uma capacidade máxima de adsorção de 123,51 mg g⁻¹. Esse valor foi similar àqueles encontrados na literatura e reforçou a eficiência do material como adsorvente frente ao carvão ativo comercial. De maneira geral, a maioria dos modelos de isoterma verificados apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, com exceção ao de Freundlich, que obteve o pior coeficiente de correlação dentre os demais modelos testados. Portanto, os estudos conduzidos validaram a eficácia do biocarvão de eucalipto como um potencial adsorvente para o tratamento de águas residuais.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES).

REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1, p. 36-59, 2011.

BELTRAME, L. T. C.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A. Microemulsão: A nova tecnologia na remoção da cor de efluentes. **Química Têxtil**, n. 76, p. 64-75, 2004.

BHATT, R.; SREEDHAR, B.; PADMAJA, P. Adsorption of chromium from aqueous solutions using crosslinked chitosan–diethylenetriaminepentaacetic acid. **International journal of biological macromolecules**, v. 74, p. 458-466, 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA**. Resolução CONAMA nº 430/11, Brasília, DF, 2004.

ELABBAS, Saliha et al. Removal of Cr (III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble. **Journal of Environmental Management**, v. 166, n.1, p. 589-595, 2016.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 679-686, 2012.

GUPTA, Susmita Sen; BHATT-ACHARYYA, Krishna G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, n. 1, p. 39-58, 2011.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 158, n. 1, p. 77-97, 2004.

LAJAYER, B. A.; GHORBANPOUR, M.; NIKABADI, S.. Heavy metals in contaminated environment: Destiny of secondary metabolite biosynthesis, oxidative status and phytoextraction in medicinal plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, p. 377-390, 2017.

LEGROURI, K. et al. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, n. 1, p. 259-263, 2005.

SOUSA, F. W. et al. Single and multielementary isotherms of toxic metals in aqueous solution using treated coconut shell powder. **Desalination and Water Treatment**, v. 36, p. 289-296, 1999.

TANCREDI, N. et al. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, n. 2, p. 357-363, 2004.

INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO, PH E TEMPERATURA NO ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO

Priscila Pereira Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Departamento de Engenharia Química
Uberaba - MG

Bruno Henrique Peressin Lanzoni

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Departamento de Engenharia Química
Uberaba - MG

Evandro Roberto Alves

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Departamento de Engenharia de Alimentos
Uberaba - MG

RESUMO: O vermelho congo é um corante que quando descartado em corpos hídricos provoca desequilíbrios gerando sério impacto ambiental. Com o intuito de comparar a eficiência de remoção de algumas superfícies adsorventes, este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção de vermelho congo utilizando carvão ativado e outros dois resíduos, o bagaço de cana-de-açúcar e o couro *wetblue*. Para cada um dos adsorventes, foram verificadas a influência da agitação, pH e temperatura na eficiência de remoção utilizando-se 0,10 L de uma solução de corante 40 mg.L⁻¹ em 2 g de adsorvente a uma velocidade de 200 rpm durante 2 horas. Foi também estudada a cinética de adsorção utilizando-se concentrações correspondentes a 5, 10, 15, 20 e 40 mg.L⁻¹. Os resultados

mostraram que a agitação teve influência positiva na eficiência de remoção, sendo mais de 8% para o bagaço de cana e o carvão ativado e mais de 15% para o couro. O valor de pH igual a 2 foi considerado adequado tanto para o carvão ativado como para o couro *wet blue* e, para o bagaço de cana-de-açúcar o melhor pH foi 10. A temperatura de adsorção em carvão ativado e em bagaço de cana foi a de 45 °C, sendo que a mesma não interferiu na adsorção pelo couro. O carvão ativado e o bagaço de cana-de-açúcar se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem e o couro ao modelo cinético de difusão intrapartícula. Para as isotermas, todos os modelos se ajustaram melhor ao de Langmuir.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado, bagaço de cana, couro *wetblue*, cinética, isotermas.

INFLUENCE OF AGITATION, PH AND TEMPERATURE IN THE STUDY OF THE KINETICS AND ADSORPTION BALANCE OF CONGO RED DYE

ABSTRACT: Congo red is a dye that when disposed of in water bodies causes imbalances with a serious environmental impact. In order to compare the removal efficiencies of some adsorbent surfaces, this work aimed to study the adsorption of congo red using activated

carbon and two other residues, sugarcane bagasse and *wetblue* leather. For each of the adsorbents, the influence of agitation, pH and temperature on the removal efficiency was verified by using 0,10 L of a 40 mg.L⁻¹ dye solution in 2 g of adsorbent at a speed of 200 rpm during 2 hours. The adsorption kinetics was also studied using concentrations corresponding to 5, 10, 15, 20 and 40 mg.L⁻¹. The results showed the agitation had a positive influence on the removal efficiency, being more than 8% for sugarcane bagasse and activated charcoal and more than 15% for leather. The pH value of 2 was considered adequate for both activated charcoal and *wetblue* leather and for sugarcane bagasse the best pH was 10. The temperature for adsorption in activated charcoal and sugarcane bagasse was 45 °C, which did not interfere in the adsorption by leather. Activated charcoal and sugarcane bagasse were adjusted to the pseudo-second order and leather kinetic model was adjusted intraparticle diffusion. For isotherms, all models were better adjusted to Langmuir's model.

KEYWORDS: Activated carbon, cane bagasse, *wetblue* leather, kinetics, isotherms.

1 | INTRODUÇÃO

Corantes são compostos químicos que se fixam a um substrato alterando a sua cor. Essas substâncias são amplamente utilizadas em indústrias de cosméticos, alimentos, farmacêuticas e têxteis. O Vermelho Congo é um corante de caráter aniônico de fórmula C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂, e massa molecular 696,68 g.mol⁻¹. Sua estrutura contém anéis aromáticos de difícil degradação química e microbiana e é classificado como diazo por possuir dois grupos de ligações estáveis azo (-N=N-). Em relação ao seu comportamento em solução, apresenta cor roxa em valores de pH menores que 3 e vermelha acima de 5. O vermelho congo é tóxico, mutagênico e cancerígeno (UMBUZEIRO *et al.*, 2007).

Uma das preocupações a respeito das indústrias têxteis são os resíduos gerados durante as operações de tintura e tingimento. Os efluentes estão entre os mais poluentes, principalmente em relação a sua composição e quantidade de volume gerado. Em função dos problemas gerados pelo descarte inadequado de efluentes, a busca por métodos alternativos e de baixo custo que visam o tratamento eficiente dos corpos hídricos é um aspecto relevante. Diversos métodos são utilizados, tais como floculação, filtração com membrana e adsorção. A adsorção é um processo de aderência de moléculas (adsorvido) de um fluido em uma superfície sólida (adsorvente). A adesão é realizada através do contato entre o fluido e o adsorvente e pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção). Na adsorção física, a adesão ocorre devido as forças intermoleculares de Van der Waals e, na quimissorção, há a formação de uma ligação química entre o soluto e os sítios ativos (FOGLER, 2002).

Atualmente, diversos bioadsorventes têm sido avaliados em técnicas de bioadsorção para remoção de corantes, como por exemplo, o uso de bagaço de cana-de-açúcar, fibras de coco verde, caroço de manga, casca de banana, dentre outros.

O grau de adsorção depende de parâmetros como temperatura, pressão e área da superfície do adsorvente. A descoloração pode ser um resultado de mecanismos de adsorção e troca iônica, os quais são influenciados por fatores físico-químicos, tais como a interação corante-adsorvente, tamanho da partícula, pH e tempo de contato (NIGAM *et al.*, 2001).

O carvão ativado é constituído basicamente por carbono que contém milhares de poros em sua estrutura, conferindo a capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas, por meio de processos adsorptivos. Os usos mais comuns de carvão ativado são para a produção de filtros de adsorção de gases e no tratamento de águas (SHANNON, 2000).

Um dos subprodutos gerados nos processos de moagem e obtenção de álcool e açúcar é o bagaço em que, uma das aplicações na agroindústria sucroenergética é a combustão para a geração de energia. No entanto, a utilização do bagaço como fonte de energia gera poluentes como monóxido e dióxido de carbono, material particulado, óxidos de nitrogênio e cinzas residuais. Outra forma de utilização desse resíduo é o uso como material biossorvente para a remoção de contaminantes em efluentes industriais (MAPA, 2015).

Outro material que vem sendo explorado quanto a sua capacidade de adsorção é o couro *wetblue*. Este resíduo difere do couro natural somente pela presença de cromo. Nesse caso, o cromo tem a função de agir como ponte entre os grupos proteicos do couro, conferindo maior estabilidade química e mecânica ao produto. A presença do cromo amplia a capacidade de adsorção pelo fato dele aumentar as possibilidades de interações iônicas entre o couro *wetblue* e os corantes. A indústria do couro produz grande quantidade de resíduos sólidos a partir dos processos de beneficiamento com cromo para a obtenção do couro *wetblue*. Parte considerável do couro é perdida na forma de serragem e aparas, as quais, na maioria das vezes, não são descartadas de forma adequada, levando a contaminação ambiental devido a toxicidade do metal (PICCIN *et al.*, 2013).

O estudo da cinética de adsorção é essencial para o tratamento de efluentes pois torna possível determinar a velocidade com que o processo ocorre além do tempo em que o equilíbrio é atingido. A isoterma de adsorção é outra ferramenta importante que nos permite representar a capacidade adsorptiva para uma matriz sólida adsorvente. Dentre os modelos de isotermas mais utilizados, encontram-se o de Langmuir e Freundlich (SCHIMMEL, 2008).

Os principais objetivos deste trabalho são: avaliar e comparar a eficiência de adsorção do corante vermelho congo no bagaço de cana-de-açúcar, couro *wetblue* e carvão ativado através da espectrofotometria UV-vis e realizar o levantamento cinético e do equilíbrio do processo de adsorção a fim de analisar os parâmetros que influenciam a velocidade e seu comportamento.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matérias primas

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado foi obtido como um resíduo de um vendedor de caldo de cana-de-açúcar na cidade de Uberaba/MG. O resíduo de couro *wetblue* foi fornecido por um curtume situado na cidade de Franca/SP na forma de placas enroladas. O carvão ativado granular e corante vermelho congo foi obtido no laboratório F4 da unidade II da UFTM/ICTE.

2.2 Preparo e caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram lavados abundantemente com água destilada e, posteriormente, encaminhados a etapa de secagem ao sol durante 2 dias. O bagaço de cana-de-açúcar e o couro foram moídos e submetidos a um processo de separação granulométrica (4 mesh) para a obtenção de diferentes frações. O carvão ativado não foi peneirado por já conter granulometria adequada e homogênea (entre 3,5 e 4 mesh). Ao final, os sólidos foram reservados em frascos hermeticamente fechados. Para determinar as características físico-químicas, os adsorventes foram submetidos a análises em triplicata do teor de umidade, teor de cinzas, densidade aparente e massa específica conforme Di Bernardo e Dantas (2005).

2.3 Varredura espectral e curva de calibração

A fim de se confirmar o comprimento de onda de máxima absorção do corante vermelho congo, foram realizadas medidas em um espectrofotômetro, equipado com cubeta de vidro de 1 cm. Para a varredura espectral entre 320 a 800 nm foi utilizada solução de 40 mg.L⁻¹ de corante vermelho congo. A curva de calibração foi feita utilizando-se soluções do corante de concentrações que variaram de 0 a 40 mg.L⁻¹, após o comprimento de onda de máxima absorção ter sido ajustado. O branco analítico foi composto por água destilada.

2.4 Adsorção e eficiência de remoção

Foi preparada uma solução aquosa (40 mg.L⁻¹) do corante para simular a concentração em um efluente têxtil. Os parâmetros físicos temperatura, pH e influência de agitação foram estudados após o equilíbrio de adsorção ter sido atingido. Em todos os experimentos foram utilizados béqueres de 500 mL contendo 2,0 g de material adsorvente em 100 mL da solução do corante. Ao final do intervalo de tempo de equilíbrio, as amostras foram decantadas durante 5 minutos e, em seguida, analisadas em espectrofotômetro. O cálculo da eficiência de remoção foi realizado por meio da Equação 1.

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

Em que C_0 equivale a concentração inicial da solução de vermelho congo (40 mg.L^{-1}), C_F a concentração final, obtida logo após o período de 2 horas. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.5 Influência da agitação

As amostras foram submetidas à diferentes taxas de agitação e repouso. O pH foi fixado como da própria solução do corante e a temperatura a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram utilizados agitadores magnéticos com velocidade de rotação de 200 rpm.

2.6 Influência do pH

As superfícies adsorventes foram mergulhadas separadamente em béqueres contendo a solução do corante e submetidas a diferentes condições de pH, cujos valores variaram entre 2 e 10. Os valores de pH foram obtidos com o auxílio de soluções de HCl e NaOH, ambas de concentrações $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. O pH de cada solução foi medido após o sistema ter atingido o equilíbrio. A agitação de 200 rpm foi mantida em todos os experimentos.

2.7 Influência da temperatura

Para a avaliação da temperatura, foram selecionados os valores de 25, 35 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$. A escolha desses valores foi em função da temperatura de descarte da maioria dos efluentes. A agitação foi fixada em 200 rpm.

2.8 Cinética de adsorção

Para os testes cinéticos foram utilizadas concentrações distintas de solução de vermelho congo, ($5,0$; $10,0$; $15,0$; $20,0$ e 40 mg.L^{-1}). Alíquotas foram sendo retiradas em determinados intervalos de tempo, sendo que durante os 30 primeiros minutos, as amostras foram retiradas de 1 em 1 minuto. Em seguida, as alíquotas foram retiradas de 10 em 10 minutos até que o ensaio completasse 60 minutos de duração. Para os testes que duraram mais que 60 minutos, as amostras foram retiradas em intervalos de 15 minutos, até que o equilíbrio fosse atingido. Na Tabela 1 estão apresentados os modelos cinéticos juntamente com descrição do comportamento adsorptivo.

Modelos	Langmuir	Freundlich
Equação	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$
Característica	Adsorção em sítios específicos e homogêneos do adsorvente	Heterogeneidade da superfície da adsorvente: adsorção em multicamadas

Tabela 1. Modelos cinéticos

Fonte: Freitas e Zeferino, 2012.

Sendo q_e a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g), q a quantidade de corante adsorvida (mg.g⁻¹), K_1 a constante de velocidade de primeira-ordem (min⁻¹), K_2 é a constante de velocidade de segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹), h a velocidade de adsorção inicial (mg.g⁻¹.min⁻¹) no tempo t_0 , K_{dif} é o coeficiente de difusão intrapartícula (mg.g⁻¹.min^{-0,5}); C a constante de difusão (mg.g⁻¹).

2.9 Isotermas de adsorção

Para estudo das isotermas foram propostos 2 modelos que são apresentados na Tabela 2.

Modelos	Langmuir	Freundlich
Equação	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$
Característica	Adsorção em sítios específicos e homogêneos do adsorvente	Heterogeneidade da superfície da adsorvente: adsorção em multicamadas

Tabela 2. Isotermas de adsorção

Fonte: Freitas e Zeferino, 2012.

Em que q_0 é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg.g⁻¹), C_e é a concentração de adsorvato presente na solução em equilíbrio (mg.L⁻¹); $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg/g), K_L (L.mg⁻¹) a constante de Langmuir; n_F (adimensional) representa o quanto um processo de adsorção é favorável, e K_F (L.mg⁻¹) a constante de Freundlich.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos adsorventes

Os resultados a respeito da caracterização dos adsorventes estão dispostos na Tabela 3.

	Umidade (%)	Cinzas (% b.s.)	Densidade real (kg.m ⁻³)	Massa específica (kg.m ⁻³)
CAG	5,136 ± 0,544	0,261 ± 0,027	460,510 ± 2,954	487,822 ± 1,127
BCA	6,560 ± 1,073	0,202 ± 0,043	120,578 ± 1,354	2483,578 ± 2,945
CWB	7,877 ± 0,465	5,760 ± 0,005	252,223 ± 2,632	321,456 ± 2,569

Tabela 3. Propriedades físicas dos adsorventes

Nota: CAG: Carvão ativado granular; BCA: bagaço de cana-de-açúcar; CWB: Couro *wetblue*.

O couro apresentou o maior valor de umidade dentre os adsorventes. Godinho (2006) e Bahillo *et al.* (2004) apresentaram teores de umidade nas raspas de couro de 14,1% e 13,3%. Esses valores se devem as diferentes condições e tratamentos que o couro foi submetido, além da sua própria composição. A umidade para o carvão ativado foi de 6,68% cujo valor está próximo ao resultado encontrado por Barcellos (2007). O teor de cinzas encontrado por Godinho (2006) e Bahillo *et al.* (2004) para o couro foram 5,8% e 5,25%, respectivamente, indicando que não há diferença experimental quando comparado a este trabalho. O resultado referente à massa específica do bagaço de cana foi semelhante ao encontrado por Sales e Lima (2010).

3.2 Varredura espectral e curva de calibração

A curva de calibração do vermelho congo foi realizada utilizando-se o comprimento de onda de máxima absorção, cujo valor foi o de 500 nm. A varredura espectral e a curva de calibração estão representadas na Figura 1.

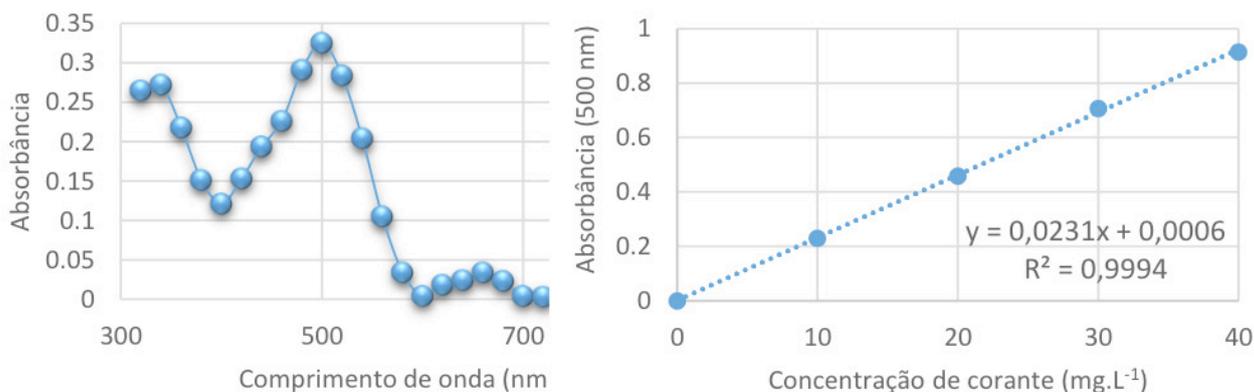


Figura 1. (a) Varredura espectral e (b) curva de calibração

3.3 Influência da Agitação

Os resultados referentes ao efeito da agitação no processo de adsorção estão apresentados na Tabela 4.

	Sem agitação	Com agitação
CAG	62,39 ± 2,09%	70,77 ± 2,56%
BCA	74,31 ± 2,98%	83,18 ± 2,24%
CWB	78,52 ± 1,74%	93,50 ± 1,21%

Tabela 4. Eficiência de adsorção influenciada pela agitação

Nota: CAG: Carvão ativado granular; BCA: bagaço de cana-de-açúcar; CWB: Couro *wetblue*.

A agitação influencia de forma significativa o processo de adsorção, sendo que para o carvão e bagaço de cana ocorreu um aumento de 8% na eficiência de remoção do corante, enquanto que para o couro *wetblue* foi em torno de 15%. Esse aumento de eficiência se deve, provavelmente, pelo fato da agitação aumentar a probabilidade das moléculas do corante se ligarem aos sítios ativos dos materiais adsorventes, facilitando, dessa forma, que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente (MCKAY *et al.*, 1980). O couro *wetblue* foi o que apresentou maior capacidade de adsorção. Este material é composto por longas cadeias monoméricas de alfa-amino-ácidos ($R-CH(NH_2)COOH$, onde R é um grupo orgânico) conectadas por ligações amídicas ($-CO-NH-$), podendo apresentar elevado teor de cromo devido ao tratamento pelo qual foi submetido. A presença desse metal no couro proporciona maior estabilidade química e mecânica e, por ser um cátion, o cromo viabiliza o aumento da probabilidade de ocorrerem interações iônicas entre o couro *wetblue* e os corantes.

3.4 Influência do pH

A capacidade adsorvente do corante em função do pH é apresentada na Tabela

5.

	pH				
	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
CAG	82,9 ± 1,52%	70,74 ± 1,92%	65,43 ± 3,05%	60,02 ± 1,84%	46,69 ± 2,31%
BCA	42,30 ± 2,10%	66,38 ± 2,87%	82,29 ± 2,17%	83,02 ± 3,16%	83,22 ± 3,47%
CWB	95,71 ± 1,44%	94,17 ± 1,23%	93,14 ± 1,42%	90,01 ± 1,71%	88,12 ± 1,22%

Tabela 5. Eficiência de adsorção influenciada pelo pH

Nota: CAG: Carvão ativado granular; BCA: bagaço de cana-de-açúcar; CWB: Couro *wetblue*.

Para o carvão ativado a capacidade de adsorção apresentou melhor desempenho em pH igual a 2, enquanto a menor capacidade de remoção foi observada para a solução de pH igual a 10, confirmando que condições ácidas favorecem o processo adsorptivo. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato do corante possuir carga superficial negativa devido aos grupos sulfonados e da superfície do adsorvente estar carregada positivamente em condições ácidas, havendo assim maior atração entre as respectivas superfícies. Valores de pH acima de 7, há formação de uma camada superficial eletrostática carregada negativamente no adsorvente, repelindo as moléculas do corante, prejudicando dessa forma, o processo de adsorção. Com relação ao bagaço de cana foi verificado que o aumento do pH melhorava a eficiência de remoção de corante da solução. De acordo com Peruzzo (2003) a eficiência de remoção em pH básico é mais efetiva por conta da maior concentração de íons H⁺ nos sítios ativos no sólido. Dessa forma há uma competição entre os íons protonados do corante e os íons H⁺ pelos sítios ativos desocupados no adsorvente. Em relação ao couro *wetblue* foi observado efeito de remoção de corante similar ao carvão ativado, de forma que em valores de pH ácidos a remoção é maior e, conforme o pH é aumentado (alcalino), a eficiência de remoção do corante diminui. Esse fenômeno pode ser explicado em função de que em pH ácidos há um aumento do caráter catiônico na superfície molecular do couro *wetblue*, pela dissociação de grupos amino (-NH₃⁺) presentes em sua estrutura, beneficiando a adsorção de corantes aniônicos, como é o caso do corante vermelho congo.

3.5 Influência da temperatura

Os resultados obtidos para a eficiência de adsorção em diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 6.

	Temperatura (°C)		
	25	35	45
CAG	66,86 ± 2,54%	70,74 ± 3,12%	78,43 ± 2,87%
BCA	75,30 ± 1,87%	79,38 ± 1,98%	82,29 ± 4,14%
CWB	95,71 ± 2,11%	94,17 ± 1,74%	93,14 ± 2,87%

Tabela 6. Eficiência de adsorção influenciada pela temperatura com agitação

Nota: CAG: Carvão ativado granular; BCA: bagaço de cana-de-açúcar; CWB: Couro *wetblue*.

Para o carvão ativado e o bagaço de cana foi observado que conforme aumentava a temperatura, também aumentava a eficiência de remoção. O mesmo comportamento foi observado por Peruzzo (2003) na adsorção dos corantes verde malaquita e cristal violeta explicado pelo aumento na solubilidade do corante e a diminuição do potencial químico. Aksu e Tezer (2005) explicam que a capacidade de remoção é aumentada pela intensificação da agitação das moléculas em solução, tornando a quimissorção mais eficiente em maiores temperaturas. O couro *wetblue* apresentou resultados significativos em relação à remoção do corante em solução, independentemente da temperatura. O fato do couro ser composto por cadeias poliméricas e apresentar elevado teor de cromo, proporciona maior estabilidade térmica, sendo que a temperatura afeta minimamente o fenômeno da adsorção.

3.6 Cinética de adsorção

O estudo da cinética tem como finalidade determinar o tempo de equilíbrio de adsorção do corante vermelho congo. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 7 a 9.

Conc	Pseudo-primeira-ordem		Pseudo-segunda-ordem			Difusão intrapartícula		
	K_1	R^2	K_2	h	R^2	K_{dif}	C	R^2
5	0,2385	0,8685	2,6123	0,5520	0,9997	0,0835	0,2586	0,9823
10	0,2258	0,9058	1,4587	0,5899	0,9998	0,0697	0,3052	0,9285
15	0,1787	0,8903	0,4877	0,6254	0,9995	0,0412	0,4877	0,9321
20	0,0644	0,9233	0,1843	0,7852	0,9998	0,0286	0,6820	0,9125
40	0,0125	0,8755	0,0636	0,8566	0,9996	0,0144	0,7588	0,9254

Tabela 7. Parâmetros cinéticos do carvão ativado granular

Nota: Conc (mg.L⁻¹); k_1 (min⁻¹); k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹); h (g.mg⁻¹.min⁻¹); k_{dif} (mg.g⁻¹.min^{-0.5}); C (mg.g⁻¹)

Para o carvão ativado granular, observa-se que os valores de K_1 , K_2 e K_{dif} decrescem com o aumento da concentração do corante e que a adsorção é mais rápida para menores concentrações de corante. Nota-se que a melhor correlação foi obtida para o modelo de pseudo-segunda-ordem sendo, a quimissorção como

etapa limitante da velocidade da reação pelo fato de não haver compartilhamento ou troca iônica entre a superfície do sólido e o corante (MALL *et al.*, 2006).

Conc	Pseudo-primeira-ordem		Pseudo-segunda-ordem			Difusão intrapartícula		
	K_1	R^2	K_2	h	R^2	K_{dif}	C	R^2
5	0,4788	0,8477	3,9875	0,5893	0,9994	0,0863	0,3048	0,8126
10	0,1219	0,8566	1,2256	1,4978	0,9999	0,1083	0,9047	0,8421
15	0,0133	0,9251	0,9177	3,5182	0,9992	0,1363	2,6987	0,9022
20	0,0087	0,8896	0,3612	8,9236	0,9981	0,5231	4,6352	0,8755
40	0,0052	0,8874	0,1398	10,8561	0,9993	0,9872	5,2187	0,8236

Tabela 8. Parâmetros cinéticos do bagaço de cana

Nota: Conc (mg.L⁻¹); k_1 (min⁻¹); k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹); h (g.mg⁻¹.min⁻¹); k_{dif} (mg.g⁻¹.min^{-0.5}); C (mg.g⁻¹)

É possível notar que para o bagaço de cana o modelo que mais se adequou aos dados cinéticos foi o de pseudo-segunda-ordem e que o parâmetro de velocidade inicial de adsorção (h) cresce com a concentração da solução. Isso é explicado pelo fato de existir maior quantidade de corante disponível para aderir a superfície do sólido adsorvente. Além disso, o processo apresenta como etapa limitante a quimiossorção.

A Tabela 9 apresenta os resultados cinéticos do couro *wetblue*.

Conc	Pseudo-primeira-ordem		Pseudo-segunda-ordem			Difusão intrapartícula		
	K_1	R^2	K_2	h	R^2	K_{dif}	C	R^2
5	0,1336	0,9025	4,6875	1,3668	0,9564	0,0251	0,2780	0,9999
10	0,0947	0,8452	3,6889	1,0029	0,9444	0,0312	0,3269	0,9999
15	0,0698	0,9136	1,2569	0,8771	0,9458	0,0378	0,4583	0,9997
20	0,0458	0,9231	0,8745	0,4322	0,9425	0,0896	0,5921	0,9998
40	0,0115	0,9112	0,8144	0,3256	0,9263	0,0953	0,7855	0,9996

Tabela 9. Parâmetros cinéticos do couro *wetblue*

Nota: Conc (mg.L⁻¹); k_1 (min⁻¹); k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹); h (g.mg⁻¹.min⁻¹); k_{dif} (mg.g⁻¹.min^{-0.5}); C (mg.g⁻¹)

Para o couro *wetblue*, os valores de R^2 indicam que a adsorção é controlada pela difusão intrapartícula. O fato de a adsorção nesse sólido ter acontecido mais rápido que os outros indica que a resistência a transferência de massa é mínima e por isso, o transporte do corante é relativamente rápido.

3.7 Isotermas de adsorção

Foram testados dois modelos de isotermas e os ajustes não lineares foram feitos utilizando o *software* Origin 8.0 ®. Os resultados dos parâmetros obtidos são apresentados nas Tabelas 10 a 12 e os gráficos das isotermas são apresentados nas Figuras 2 a 4.

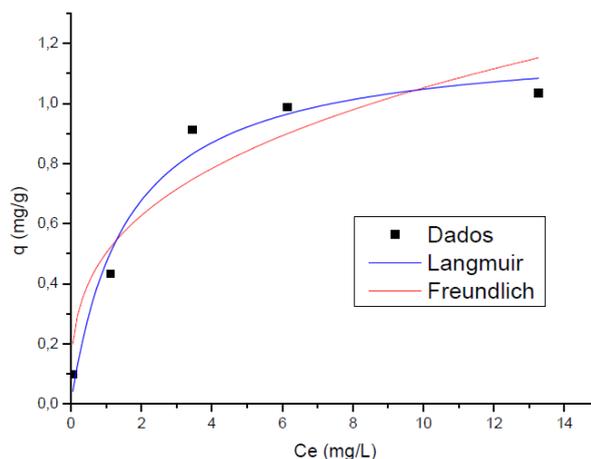


Figura 2. Isoterma de adsorção para o carvão ativado granular

Modelo	$q_{m\acute{a}x}$ ($\frac{mg}{g}$)	Desvio padrão	K_i ($\frac{L}{mg}$)	Desvio padrão	n_i	Desvio padrão	R ²
L	1,2136	0,1040	0,6318	0,2074	-	-	0,9641
F	-	-	0,5020	0,0950	3,1113	0,8975	0,8676

Tabela 10. Parâmetros das isotermas para o carvão ativado granular

Nota: L: Langmuir; F: Freundlich.

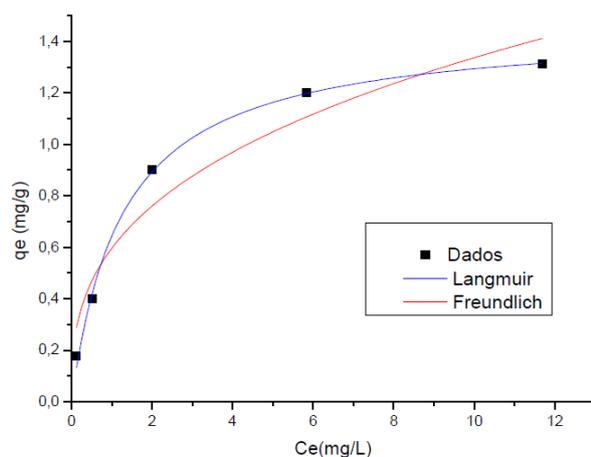


Figura 5. Isoterma de adsorção para o bagaço de cana-de-açúcar

Modelo	$q_{m\acute{a}x}$ ($\frac{mg}{g}$)	Desvio padrão	K_i ($\frac{L}{mg}$)	Desvio padrão	n_i	Desvio padrão	R ²
L	1,4569	0,0359	0,7915	0,0744	-	-	0,9963
F	-	-	0,5966	0,0804	$\frac{2,85}{4}$	0,5499	0,9236

Tabela 12. Parâmetros das isotermas para o bagaço de cana-de-açúcar

Nota: L: Langmuir; F: Freundlich.

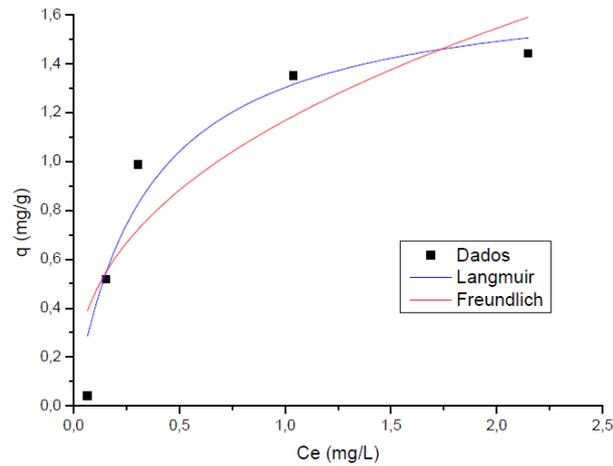


Figura 6. Isoterma de adsorção para o couro *wetblue*

Modelo	$q_{m\acute{a}x}$ ($\frac{mg}{g}$)	Desvio padrão	K_i ($\frac{L}{mg}$)	Desvio padrão	n_i	Desvio padrão	R^2
L	1,7432	0,2431	2,9606	1,2765	-	-	0,9874
F	-	-	1,1678	0,1501	2,4742	0,8350	0,8776

Tabela 13. Parâmetros das isotermas para o couro *wetblue*

Nota: L: Langmuir; F: Freundlich.

Analisando os valores de (R^2) observa-se que o modelo que melhor se ajustou aos adsorventes foi o de Langmuir. Provavelmente as superfícies de adsorção são homogêneas, o processo de adsorção ocorre em sítios específicos e a adsorção é máxima quando existe a formação de uma camada monomolecular que cobre a superfície do adsorvente.

4 | CONCLUSÃO

Todos as superfícies adsorventes estudadas se mostraram uma alternativa viável para adsorverem o corante vermelho congo. A agitação foi o parâmetro que se destacou na eficiência de remoção do corante. Relativamente ao pH, a melhor eficiência de adsorção do corante ocorre no bagaço de cana e no carvão ativado em condições ácidas, enquanto a condição alcalina para o couro. A temperatura de 45 °C é adequada quando se utiliza como superfície adsorvente o carvão ativado e bagaço de cana. Em relação à cinética de adsorção é possível inferir que o carvão ativado e o bagaço de cana adequam-se ao modelo de pseudo-segunda-ordem e para o couro, o melhor foi o de difusão intrapartícula. As isotermas de adsorção indicam que, todos os sólidos seguem o modelo de Langmuir. Para o carvão e a cana o processo de adsorção é predominantemente físico e, para o couro *wetblue* as ligações são iônicas (fortes) caracterizando um processo irreversível.

REFERÊNCIAS

- AKSU, Z.; TEZER, S. **Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris***. Process Biochemistry, v. 40, n. 3-4, p. 1347-1361, 2005.
- BAHILLO, A.; ARMESTO, L.; CABANILLAS, A.; OTERO, J. **Thermal Valorization of Footwear Leather Wastes in Bubbling Fluidized Bed**. Waste Management. 2004.
- BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. Viçosa, 2007.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005.
- FOGLER, S. C., **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 4ª ed., Editora LTC, 2002.
- GODINHO, Marcelo. **Gaseificação e combustão combinadas de resíduos sólidos da indústria coureiro – calçadista**. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- MALL, I.D., SRIVASTAVA, V.C., KUMAR, N.A., MISHRA, I.M. **Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and isotherm analyses**. Colloids Surf. A. Physicochemical. Eng. Aspect, 2006.
- MAPA. **Ministério da Agricultura**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em: 25 jun. 2019.
- MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. **The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes**. Water Research. v. 14, p. 15-20, 1980
- NIGAM, P.; MCMULLAN, G., MEEHAN, C.; CONNEELY, A.; KIRBY, N.; ROBINSON, T.; BANAT, I.M.; MARCHANT, R.; SMYTH, W.F.; **Microbial decolourisation and degradation of textile dyes**. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001.
- PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2003.
- PICCIN, J.S., FERIS, L.A., COOPER, M., GUTTERREZ, M. **Dye adsorption by leather waste: mechanism diffusion, nature studies and thermodynamic data**. Journal of Chemical & Engineering Data, p. 873–882, 2013.
- SALES, A.; LIMA, S. A. **Use of brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement**. Waste Management, v.30, n.6, p. 1114-1122, 2010.
- SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.
- SHANNON M. **Ingestion of toxic substances by children**. New England Journal of Medicine, p. 91, 2000.
- UMBUZEIRO, G. A.; OLIVEIRA, D. P.; RECH, C. M.; SALVADORI, D. M. F.; BAZO, A. P.; LIMA, R. O. A. **Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source**. Science Direct, v. 626 p. 53–60, 2007.

TINGIMENTO DE POLIAMIDA ADICIONANDO β -CICLODEXTRINA AO BANHO DE TINGIMENTO

Ana Luísa Alves Musialak

Universidade Estadual de Maringá,
Departamento de Engenharia Têxtil
Goioerê - Paraná

Bruna Thaisa Martins Ferreira

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Washington Luiz Félix Santos

Universidade Estadual de Maringá
Departamento de Engenharia Têxtil
Goioerê - Paraná

RESUMO: Neste trabalho fez-se o estudo do tingimento de tecidos de malha de poliamida com elastano com o corante disperso vermelho 60 (C.I. Disperse Red 60) com adição de β -ciclodextrina diretamente ao banho de tingimento como substituto ao dispersante comercial. Foram realizados experimentos de tingimento para obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção na temperatura de 80 °C. Para o estudo cinético foi utilizado 1% de corante sobre o peso da fibra (s.p.f), com uma relação de banho de 1:22. Determinou-se o tempo de equilíbrio do tingimento de 720 minutos. O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado abrangendo uma faixa de 100 mgL⁻¹ a 1400mgL⁻¹ de corante. Os dados cinéticos do

tingimento foram melhor ajustados ao modelo de pseudo segunda ordem e os dados de equilíbrio foram mais bem ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir.

PALAVRAS-CHAVE: tingimento têxtil, poliamida, β -ciclodextrina.

DYEING OF POLYAMIDE ADDING

β -CYCLODEXTRIN TO THE DYEING BATH

ABSTRACT:In this work, the dyeing of a knitted polyamide with elastane fabrics with disperse dye red 60 (C.I. Disperse Red 60) by adding β -cyclodextrin directly to the dyeing bath as a substitute for commercial dispersant was studied. Dyeing experiments were performed to obtain kinetic and adsorption equilibrium data at 80 ° C. For the kinetic study, 1% of dye was used on weight fiber (o.w.f) and liquor ratio of 1:22. The dyeing equilibrium time was found to be 720 minutes. From this, an adsorption equilibrium study covering a range of 100 mg L⁻¹ to 1400 mg L⁻¹ of dye was performed. The kinetic dyeing data were better fitted to the pseudo second order model and the dyeing equilibrium data were better fitted to the Langmuir isotherm model.

KEYWORDS: textile dyeing, polyamide, β -cyclodextrin.

1 | INTRODUÇÃO

A poliamida é uma fibra sintética, caracterizada por possuir amidas em sua cadeia principal. Comercialmente, se destacam as poliamidas 6 e 6.6. As poliamidas podem ser tingidas com corantes dispersos, ácidos, diretos, complexos metálicos, reativos e ao cromo, cada um dos corantes interage com a fibra por meio de um mecanismo específico, atribuindo diferentes características ao substrato têxtil. No caso dos corantes dispersos, quando aplicados à poliamida, auxiliam em cobrir os barramentos, causados intrinsecamente na produção destas (SALEM, 2010).

De acordo com Broadbent (2001) o tingimento da poliamida com corantes dispersos é econômico e fácil de aplicar. A substantividade corante disperso-poliamida ocorre em virtude de uma combinação de ligações de hidrogênio, forças de dispersão, bem como, possivelmente, forças de interação dipolo-dipolo e dipolo-induzido dipolo (BURKINSHAW, 1995).

Para melhorar a eficiência do processo de tingimento são utilizados agentes auxiliares. Os igualizantes, por exemplo, atuam na uniformização da adsorção do corante na fibra, já os dispersantes são responsáveis pela distribuição do corante no banho. Contudo, destaca Carpignano *et al.*, (2010) que esses auxiliares são produtos sintéticos, obtidos de fontes não renováveis e causam problemas ambientais, devido a sua baixa biodegradabilidade.

As ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos, constituídos de 6 a 8 ($\alpha = 6$, $\beta = 7$, $\gamma = 8$) unidades de D-(+)-glicopiranosose, e são formadas durante a degradação enzimática do amido pela enzima *ciclodextrina glicosil transferase (CGTase)* (SZEJTLI, 1998; BEKERS *et al.*, 1991). As CDs, obtidas de fontes renováveis, são biodegradáveis e uma das suas características mais importantes é a habilidade em formar complexos de inclusão hidrossolúveis com uma grande variedade de moléculas, alterando suas propriedades físico-químicas. A principal condição para que ocorra a formação do complexo é adaptação, mesmo que parcialmente, do substrato à cavidade da CD, (VENTURINI *et al.*, 2008; ANDREAUS *et al.*, 2010).

Nas últimas décadas ocorreu um grande progresso no desenvolvimento de substâncias encapsuladas usando CDs, inclusive na área têxtil, com aplicação no beneficiamento têxtil, onde são empregadas como auxiliares de tingimento e nos processos de lavagem, melhorando o rendimento e a uniformidade do tingimento e também na modificação de fibras (ANDREAUS *et al.*, 2010).

Alguns estudos investigaram o uso das ciclodextrina como auxiliar de tingimento para fibras de poliéster e poliamida (CARPIGNANO, 2010; BENDAK *et al.*, 2010), no entanto, sem investigar os dados relacionados a cinética e ao equilíbrio do tingimento. Este trabalho apresenta um estudo cinético e de equilíbrio do tingimento de poliamida com corante disperso utilizando β -ciclodextrina como auxiliar no banho de tingimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Malha 80% poliamida 20% elastano, pré-fixado, fio 70/68, gramatura 177,46 \pm 0,02 g/m², fornecida pela empresa Malharia Princesa S/A. Corante Vermelho disperso E-2BL (C.I. Disperse Red 60) proveniente da Indústria Golden Química Ltda. Dispersante Goldsoltdsp, proveniente da Indústria Golden Química Ltda. Igualizante Goldgen PES CONC, proveniente da Indústria Golden Química Ltda. β -ciclodextrina (CAVAMAX W7), fornecida pela Wacker Chemical Co, com massa molar de 1135 g mol⁻¹ teor de umidade de 16 %. Carbonato de Sódio, fornecido pela Sintex Tinturaria Industrial Ltda. Detergente industrial, fornecido pela Sintex Tinturaria Industrial Ltda.

Métodos

As malhas foram caracterizadas em termos de composição e gramatura. Em seguida, as malhas foram lavadas em banho-maria à 80°C por 40 minutos, com emulgador não iônico e carbonato de sódio, após foram enxaguadas manualmente e secadas em temperatura ambiente.

Para estimar a concentração de corante remanescente no banho de tingimento foi utilizada a técnica de espectrofotometria UV-Vis utilizando um espectrofotômetro da marca SHIMADZU-1601DC. A curva de calibração foi obtida a partir de uma solução aquosa de corante e β -ciclodextrina. O valor do comprimento de onda de máxima absorção utilizado foi de 592 nm.

Foi realizado o estudo cinético e de equilíbrio de adsorção na temperatura de 80 °C. Para todos os ensaios de tingimento foi utilizado uma relação de banho (RB) de 1:22 (massa de fibra: volume de banho), corante disperso, β -ciclodextrina na proporção molar de 2:1 (β -CD:corante), agentes dispersantes (0,5mL) e agente igualizante variando conforme percentual de corante, da seguinte forma: 0,3, 0,5 e 0,8 mL para 3,2 e 1% de corante s.p.f, respectivamente.

Para o estudo cinético, foi utilizado 1% de corante s.p.f e foi avaliado o tingimento ocorrido entre 10 minutos até 2190 minutos, com um total de 20 pontos avaliados. Por meio da cinética de adsorção foi possível estimar o tempo mínimo necessário para atingir o equilíbrio entre a concentração de corante na solução e o substrato têxtil durante o processo de tingimento. O tempo de 720 minutos foi utilizado para o estudo de equilíbrio de adsorção, onde a concentração do corante utilizada variou de 100 a 1400 mg L⁻¹ (corante/solução), totalizando 14 concentrações diferentes.

Após todos os ensaios de tingimentos foi realizada uma lavagem da malha tingida a 40°C por 40 minutos, com emulgador não iônico e carbonato de sódio. Estas

foram enxaguadas manualmente e secadas em temperatura ambiente. Os dados experimentais de equilíbrio obtidos foram ajustados aos modelos de isotermade Langmuir, Freundlich e Toth, conforme os modelos apresentados (Equações 1, 2 e 3, respectivamente) e os dados cinéticos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (Equações 4 e 5, respectivamente) (AYAWEI *et al.*, 2017).

$$q_e = \frac{q_{max} bC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$q_e = \frac{q_{max} bC_{eq}}{[1 + bC_{eq}]^{1/cs}} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$q_e = b \cdot C^{1/n_f} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$q = q_e(1 - 1^{-kt}) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$q = \frac{(qe^2kt)}{1 + kqet} \quad (\text{Eq. 5})$$

2 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O gráfico da cinética de tingimento, representando a quantidade de corante adsorvido na fibra pelo tempo de tingimento, juntamente com os ajustes dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem está apresentado na Figura 1. Os resultados dos ajustes cinéticos de pseudo primeira e segunda ordem, apresentados na Tabela 1, indicam um valor de R² melhor para o ajuste de pseudo segunda ordem, indicando uma melhor adequação desta. O modelo de pseudo segunda ordem tem sido utilizado por diversos autores para representar os dados cinéticos do processo de tingimento de fibras hidrofóbicas com corantes dispersos (AHANI *et al.*, 2012; HAMDAOUI *et al.*, 2015; KODRIC *et al.*, 2016).

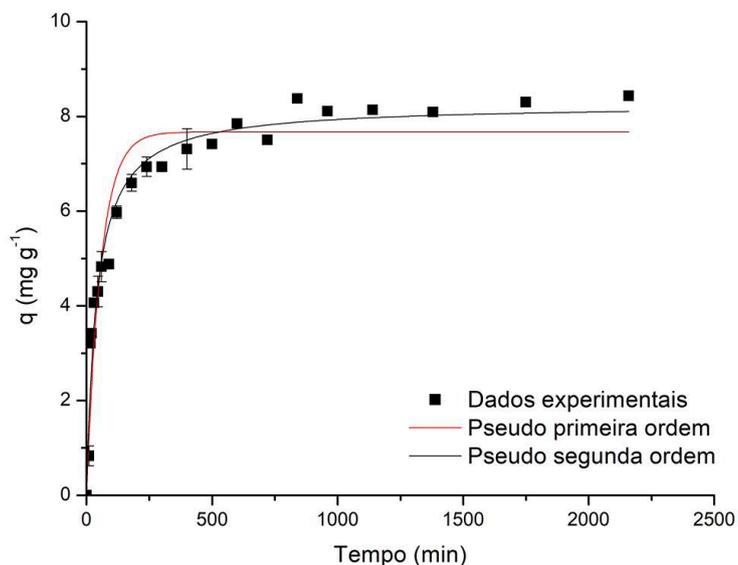


Figura 1. Dados da cinética de adsorção e modelagem matemática.

Pseudo Primeira ordem		Pseudo Segunda Ordem	
R ²	0,9163	R ²	0,9679
q _e	7,670	q _e	8,249
K	0,017	K	0,003

Tabela 1. Parâmetros dos modelos cinéticos utilizados.

Na Figura 2 são apresentados os dados de equilíbrio, bem como os modelos de isotermas. Pode ser observado que os modelos que mais se adequaram aos dados de equilíbrio de adsorção foram o de Toth e de Langmuir. Essa afirmação é ressaltada pelos valores de R² e da função objetivo apresentados na Tabela 2. No entanto o critério de informação Akaike (AICc) de Langmuir é mais negativo em comparação a Toth, o que indica um melhor ajuste deste.

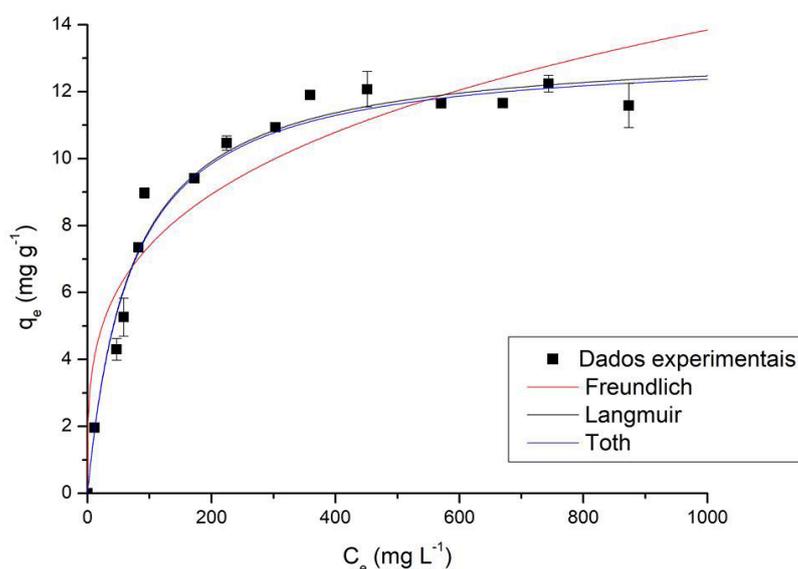


Figura 2. Dados de equilíbrio e modelagem matemática.

Freundlich		Langmuir		Toth	
K	2.111	Q_{max}	13.33	Q_{max}	14.02
n	3.673	b	0.0144	b	0.0134
				CS	1.014
F_{obj}	0.162	F_{obj}	0.041	F_{obj}	0.041
R^2	0.951	R^2	0.988	R^2	0.988
AICc	13.72	AICc	-80.49	AICc	-76.67

Tabela 2. Parâmetros dos modelos isotérmicos utilizados.

De acordo com Atav (2012) a isoterma de Langmuir, é adequada para descrever a adsorção de corantes por certas fibras têxteis. Considerado em termos de tingimento, o postulado básico da isoterma de Langmuir é que a adsorção do corante ocorre em locais específicos na fibra e, quando uma molécula de corante ocupa um sítio, este fica saturado e incapaz de uma adsorção posterior (CEGARRA *et al.*, 1981).

Bai & Song (2005) estudaram as propriedades do tingimento de super-microfibras e fibras convencionais de poliamida com corantes dispersos e a análise termodinâmica mostrou que a isoterma de adsorção das super-microfibras e das fibras convencionais seguem o modelo de adsorção de Langmuir. Brody (1965) também considera que os corantes dispersos são adsorvidos em fibras de poliamida pelo mecanismo de Langmuir, o que corrobora com os resultados obtidos nesse trabalho.

CONCLUSÕES

Por meio da cinética de adsorção do tingimento foi possível encontrar o tempo de equilíbrio de adsorção de 720 minutos e de acordo com a modelagem matemática o modelo de pseudo segunda ordem é o mais adequado para representar a cinética de adsorção do tingimento da poliamida com corante disperso utilizando β -ciclodextrina. Para os dados de equilíbrio, os modelos que melhor se ajustaram aos dados foram os modelos de isoterma de Langmuir e a Toth, no entanto, de acordo com seus princípios o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever os dados.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao PIBIC/CNPq-FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA-UEM pela concessão da bolsa, ao Prof. Dr. Washington Luiz Félix Santos e à doutoranda Bruna Thaisa Martins Ferreira pela orientação.

REFERÊNCIAS

- AHANI, M.; KHATIBZADEH, M.; MOHSENI, M. **Kinetic of disperse dyeing on compounded PET (polyethylene terephthalate) using hyperbranched polymeric additive as a nanomaterial.** *Progress in Color Colorants and Coating*, v. 5, p. 117-125, 2012.
- ANDREAUS, J.; DALMOLIN, M.C.; OLIVEIRA JUNIOR, I.B.; BARCELLOS, I.O. **Aplicação de ciclodextrinas em processos têxteis.** *Química Nova*, v.33, n.4, p. 929 – 937, 2010.
- ATAV, R. Thermodynamics of wool dyeing. In: MORALES-RODRIGUES, R. **Thermodynamics – Fundamentals and its application in science.** 2 Ed., InTech, 2012, p. 247-262.
- AYAWEI, N; EBELEGI, A. N; WANKASI D. **Modelling and Interpretation of adsorption Isotherms.** *Hindawi Journal of Chemistry*, v. 2017, p. 1-11, 2017.
- BAI, G.; SONG, X. Y. **Dyeing properties of polyamide super-microfibre with disperse dyes.** *Coloration Technology*, v. 121, p. 329-331, 2005.
- BEKERS, O.; UIJTENDAAL, E. V.; BEIJNEN, J. H.; BULT, A.; UNDERBERG, W. J. M. **Cyclodextrins in the pharmaceutical field.** *Drug Development and Industrial pharmacy*, v. 17, n. 11, p. 1503-1549, 1991.
- BENDAK, A.; ALLAM, O. G.; EL GABRY, L. K. **Treatment of polyamides fabrics with cyclodextrins to improve antimicrobial and thermal stability properties.** *The Open Textile Journal*, v. 3 p. 6-13, 2010.
- BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration.** Canada: Society of Dyers and Colourists, 2001.
- BRODY, H. **The location of acid and disperse dyes in polyamides.** *Textile Research Journal*, v. 35, n. 10, p. 885-902, 1965.
- BURKINSHAW, S. M. **Chemical principles of synthetic fibre dyeing.** 1 Ed., *Springer Science*, 1995, 223 p.
- CARPIGNANO, R.; PARLATI, S.; PICCININI, P.; SAVARINO, P.; RITA DE GIORGI, M. e FOCHI, R. **Use of β -cyclodextrin in the dyeing of polyester with low environmental impact.** *Coloration Technology*, v. 126, p. 201-208, 2010.
- CEGARRA, J.; PUENTE, P.; VALLDEPERAS, J. **Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles.** Terrasa, 1981, 756 p.
- HAMDAOUI, M.; LANOUAR, A.; HALAOUA, S. **Study of fluorescent dyeing process and influence of mixture dyes on high-visibility.** *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 10, n. 1, p. 89-96, 2015.
- KODRIC, M.; STOJANOVIC, S.; MARKOVIC, B.; DJORDJEVIC, D. **Modelling of polyester fabric dyeing in the presence of ultrasonic waves.** *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, p.22, 2016
- SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias.** São Paulo: Blucher, 2010, 297 p.
- SZEJTLI, J. **Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry.** *Chemical Review*, v. 98, p.1743-1753, 1998.
- VENTURINI, C.G.; NICOLINI, J.; MACHADO, C.; MACHADO, V. G. **Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas.** *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 360-369, 2008.

PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS CU@TIO₂/RGO UTILIZADOS COMO FOTOCATALISADORES

Jean César Marinozi Vicentini

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Eduardo Sbardellati Barbieri

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Gimerson Weigert Subtil

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Nathalia Caputo da Silva

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Fernanda Ribeiro Gaspar Branco da Silva

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná

RESUMO: Catalisadores estruturados em óxido de grafeno reduzido apresentam muitas características que atendem uma vasta gama de requisitos para suas aplicações, apresentam boa condutividade eletrônica, excelente

para aplicação na área da fotocatalise e na de capacitores, apresentam elevada área específica, o que é fundamental para ótimos resultados na área da adsorção dentre outras. O método convencional de obtenção do óxido de grafeno exige condições muito severas, o que compromete não só o meio ambiente bem como o gasto energético. Os objetivos deste trabalho foram modificar a síntese do óxido de grafeno, retirando o nitrato de sódio e reduzindo a temperatura de oxidação de 100 °C para 40 °C, e também de estruturar um catalisador ternário contendo cobre, titânio e óxido de grafeno reduzido. Os resultados obtidos comprovaram a oxidação dos flocos de grafite e posterior redução, tornando o material propício para receber os demais metais.

PALAVRAS-CHAVE: Grafeno; Hammers modificado; DRX; ATR; Raman

ABSTRACT: Structured low graphene oxide catalysts have many characteristics that meet a wide range of requirements for their applications, have good electron conductivity, excellent for photocatalysis and capacitor applications, have high specific area, which is critical for optimal results. in the area of adsorption among others. The conventional method of obtaining graphene oxide requires very severe conditions, which compromises not only the environment but also energy expenditure. The objectives of this work

were to modify the synthesis of graphene oxide, removing sodium nitrate and reducing the oxidation temperature from 100 °C to 40 °C, also to structure a ternary catalyst containing copper, titanium and reduced graphene oxide. The obtained results proved the oxidation of the graphite flakes and subsequent reduction, making the material suitable for receiving the other metals.

KEYWORDS: Graphene; modified Hammers; DRX; ATR; Raman.

1 | INTRODUÇÃO

Com a demanda crescente de emissão de poluição na atmosfera a busca por fontes alternativas de energia se faz necessária, assim como tecnologias que minimizem os efeitos causados pela emissão de CO₂ na atmosfera, uma vez que 85% da energia consumida advém da queima de combustíveis fósseis. Neste contexto a fotocatalise se destaca, tanto para a geração de energia limpa, quanto para tecnologia para transformar o CO₂ em produtos de valor agregado. Para isto a pesquisa e desenvolvimento de catalisadores são cruciais para o consolidamento destas tecnologias.

Para desenvolver efetivamente um fotocatalisador de semicondutores capaz de empregar energia solar sustentável e segura, várias pré-condições precisam ser satisfeitas: (1) menor intervalo de banda para absorver uma fração maior da energia solar; (2) estabilidade a longo prazo, não ser tóxico, de baixo custo, química e biologicamente inerte; (3) mobilidade eficaz dos portadores de carga fotogerados, (4) alinhamento apropriado da BC e BV com referência ao potencial de redução de água (E_{H_2/H^+}) e oxidação (E_{O_2/H_2O}), respectivamente, para atender aos critérios termodinâmicos de separação de água, (5) resistência a fotocorrosão, (6) estabilidade em meios ácidos e básicos e (7) área de superfície, porosidade devem ser maiores possíveis para fornecimento de mais sítios ativos (NISTHANHI *et al.*, 2018). Para utilizar a energia solar para aplicações é altamente necessário projetar novos fotocatalisadores de alta fotoestabilidade com eficiente absorção de luz visível (UV>400 nm), que corresponde a 43% do espectro solar (DONG *et al.*, 2018). Diversas abordagens têm sido feitas no intuito de utilizar a energia solar como a dopagem de metais, não metais, co-dopagem, heterojunção de catalisadores, esquema z, sensibilização quântica, estrutura núcleo casca entre outras abordagens.

A dopagem, foco deste trabalho, consiste na adição de átomos com um elétron de valência a mais ou a menos do que o elemento do qual é constituído o semicondutor em sua rede cristalina, havendo ou não a substituição (BACCARO & GUTZ, 2018). As propriedades dos materiais fotocatalisadores funcionais são modificadas por doping e o efeito de dopagem nas propriedades fotocatalíticas depende das propriedades físico-químicas do catalisador, método de fabricação, concentração e tipo de dopante. A introdução de dopantes na rede cristalina de semicondutores resulta em mudanças na estrutura cristalina, produzindo semicondutores do tipo *n* ou

do tipo p , dependendo da natureza das impurezas. Os semicondutores do tipo n são produzidos quando as impurezas são capazes de fornecer elétrons extras ao átomo hospedeiro, enquanto os semicondutores do tipo p são capazes de fornecer lacunas de valência extra ao átomo hospedeiro (DONG *et al.*, 2015).

A dopagem com metais ocasiona um estado que induz a absorção de luz na região visível devido a transferência de carga entre BV, BC e os elétrons do dopante metálico. Além disso, os íons metálicos também atuam como armadilhas para os portadores de carga, evitando a recombinação (LI *et al.*, 2015b). Metais nobres como Ru, Rh, Pd, Pt, Au e Ag (Kumar *et al.*, 2018) têm melhor eficiência de conversão de fotoelétrons de luz visível, principalmente devido ao fenômeno de ressonância de plasma de superfície (Li *et al.*, 2015a), sendo Pt o co-catalisador que tem se mostrado mais eficiente na produção fotocatalítica de hidrogênio. Outros metais de baixo custo como Co, Ni e Cu (Jia *et al.*, 2018) também se mostraram eficientes.

Quanto aos catalisadores, o TiO_2 é o mais amplamente utilizado por reunir algumas características como: não ser tóxico, ter baixo custo, insolúvel em água, elevada fotoestabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, alta atividade catalítica, além de bom potencial de transferência de carga (BUMAJDAD e MADKOUR, 2014). O inconveniente deste óxido é que não pode ser ativo sobre luz visível, devido ao seu largo potencial de band gap, o qual limita sua eficiência como fotocatalisador (LIN *et al.*, 2013).

Quanto a estrutura, o TiO_2 apresenta diferentes formas alotrópicas, sendo as mais conhecidas rutila, anatase e brookita, sendo apenas as fases anatase e rutila que possuem características estruturais adequadas para aplicações fotocatalíticas. Os octaedros em rutila são irregulares, possuindo distorções ortorrômbicas, enquanto os octaedros em anatase são distorcidos com simetria inferior a ortorrômbicas. Tais diferenças causam mudanças na estrutura eletrônica das formas cristalinas de TiO_2 . A banda de valência do TiO_2 é principalmente formada pela sobreposição dos orbitais 2p do oxigênio, enquanto a parte inferior da banda de condução é principalmente constituída pelos orbitais 3d, com simetria t_{2g} , dos cátions Ti^{4+} . Geralmente, anatase é mais ativa que rutilo apesar do *band gap* de 3,0 eV, menor comparada com a do TiO_2 anatase (3,2 eV). Isto pode ser devido a existência de uma banda de condução em uma posição relativamente menos negativa, com menor capacidade de absorção de oxigênio, e uma recombinação mais rápida das cargas fotogeradas em comparação com a fase anatase (KALAIVANI e SUJA, 2016).

É o fotocatalisador mais empregado, desde que Fujisima & Honda (1972) reportaram pela primeira a produção de H_2 utilizando eletrodos de TiO_2 . Até hoje é o semicondutor mais utilizado e estudado devido a sua mobilidade eletrônica e outras características que fazem desse material um excelente candidato para quebra da molécula da água, assim como diversas outras aplicações fotocatalíticas (SCHENEIDER *et al.*, 2014). Afim de contornar os problemas deste fotocatalisador, diversas estratégias podem ser traçadas afim de obter um melhor aproveitamento do

espectro de luz, como dopagem com metais e mudanças estruturais.

A modificação no TiO_2 mais utilizada é a dopagem utilizando principalmente metais, os elétrons foto-excitados são transferidos para a banda de condução do TiO_2 para as partículas de metais como Fe, Zn, Au, Pt, Ni e Cu e as lacunas permanecem na superfície do TiO_2 , ocorrendo dessa forma, a separação dos pares eletrônicos fotogerados. Quando a separação não ocorre, os elétrons e lacunas formados que poderiam ser utilizados para a geração dos produtos de interesse são perdidos por dissipação, gerando energia improdutivo. A dopagem também pode introduzir estados de defeito (estados interband). Dessa forma modificando as propriedades eletrônicas e óticas deste óxido (BUMAJDAD e MAKOUR, 2014).

A adição de cobre aumenta a eficiência fotocatalítica do semicondutor dióxido de titânio devido ao metal agir como um aprisionador de elétrons, reduzindo a probabilidade da recombinação elétron-lacuna TSENG *et al.* (2002). Espécies de cobre como CuO possuem valores de banda de valência e banda de condução dentro da band gap do TiO_2 , o que permite a transferências de elétrons, sendo que CuO tem se mostrado bastante promissor na supressão da recombinação eletrônica (GUI *et al.*, 2014). Outros trabalho como o de Kumar *et al.* (2015) que propuseram uma modificação na estrutura do TiO_2 , preparando nanotubos de óxido e posteriormente dopando com cobre mostraram resultados promissores na produção fotocatalítica de hidrogênio sobre luz solar, segundo os autores o carregamento com até 1,5% de Cu leva a formação de uma bicristalinidade nas nanocavidades causando o deslocamento da banda de condução para níveis mais altos de energia, assim retardando o processo de recombinação eletrônica. Mais tarde Chen *et al.* (2018), mostrou que a dopagem com Cu pode ser tão eficiente quanto Pt, o que reduz significativamente os custos de produção dos fotocatalisadores.

Apesar do efeito de melhoramento nas características do TiO_2 ao inserir metais de transição, ainda se faz necessário considerar o efeito de suporte para os catalisadores. Assim o óxido de grafeno se destaca devido a uma série de benefícios que vão desde a elevada área específica, alta capacidade adsorptiva e excelente mobilidade eletrônica, além de sua composição e forte estabilidade eletroquímica. O termo grafeno não é adequado para designar grafeno feito a partir do óxido de grafeno, por isso é chamada de óxido de grafeno reduzido (RGO), sua vantagem é que é fabricado a partir de matéria prima barata com elevado rendimento frente ao grafeno puro. Sobre irradiação, os elétrons gerados dos nano compostos de grafeno/ fotocatalisador são capturados e migram para a superfície do composto de grafeno, evitando a recombinação dos portadores fotogerados (Yu *et al.*, 2018), sendo ideal para imobilização de semicondutores, uma vez que sua elevada área específica pode dispersar as nanopartículas, evitar aglomerações, fornece sítios ativos de adsorção, centros de reações fotocatalíticas (TAN *et al.*, 2019). A incorporação de RGO no catalisador também minimiza os custos do catalisador uma vez que diminui a quantidade de metais de transição (SHINDE *et al.*, 2018).

Dessa forma o intuito do presente trabalho foi avaliar a síntese do óxido de grafeno a partir de ajustes técnicos do método de Hummers, assim como impregnar o óxido metálico (TiO_2) e dopar o metal de transição cobre para ser utilizado como fotocatalisador promissor em diferentes processos fotocatalíticos, como a quebra da molécula da água e redução fotocatalítica do CO_2 .

2 | METODOLOGIA

2.1 Materiais

Grafite em flocos, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, peróxido de hidrogênio, cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), isopropóxido de titânio (IV).

2.2 Síntese do Óxido de Grafeno

Pela metodologia de Hummers Modificado, foi inserido em um béquer contendo 60 mL de ácido sulfúrico concentrado, 1 g de grafite em flocos e deixado sob agitação por 30 min de modo a haver intercalação das moléculas de ácido nas lamelas 3D do grafite. Em banho de gelo adicionar 5 g de KMnO_4 pouco a pouco e agitar por mais 30 min. Após a agitação elevar a temperatura para 40 °C e deixar sobre agitação por 5 h. Terminado esse período adicionar gota-a-gota, 60 mL de água desionizada e após completar para 2 L. Finalize adicionando 6 mL de H_2O_2 para consumir o permanganato remanescente, adicionar 1 mL de HCl concentrado e pernoitar. Para a lavagem do óxido de grafeno utilizar de sucessivas lavagens em centrífuga até pH da solução se estabilizar. Deixar secar a 40-50°C até se formar um filme e poder estocar corretamente.

2.3 Síntese catalisador impregnado

Para a síntese de 2 catalisadores CuTiRGO , nas proporções de 1% $\text{Cu}/20\%\text{TiO}_2/$ RGO foi necessário 3,22 g de óxido de grafeno, previamente seco a 50°C, ultrassonificado em 570 mL de água desionizada até completa solubilização. Após, foi adicionado 1,91 mL de isopropóxido de titânio (IV) e 0,0805 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A solução foi colocada em autoclave a 180 °C por 8 h.

3 | RESULTADOS

Os resultados obtidos neste trabalho norteiam trabalhos futuros para sintetizar compostos fotocatalíticos usando CuO , TiO_2 e óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO). A síntese do GO proposto pelo método de Hummers é favorável devido ao rendimento da reação. Os parâmetros: tempo de oxidação, temperatura ótima e quantidade de reagentes foram determinadas após as repetições de ensaios

determinados por um planejamento experimental, assim, padronizou-se a síntese com a temperatura de 40°C e 5 horas de oxidação, os resultados do material obtido eram esperados quando comparados ao método original, que utilizava temperatura de aproximadamente 95°C e 12 horas de oxidação como observado no trabalho de WANG *et al.* (2015).

O primeiro passo que levou a conclusão que os parâmetros ajustados foram eficientes para a síntese foi que em relação a mudança de cor da mistura reacional, mostrado na Figura 1. A metodologia de Hummers utiliza permanganato de potássio (KMnO_4) como agente oxidante que apresenta cor avermelhada e que ao entrar em contato com o H_2SO_4 torna-se verde escuro. Assim o composto reduzido Mn_2O_7 ataca as ligações duplas e possui habilidade de oxidação seletiva dando preferência as insaturações de cadeias alifáticas em relação as aromáticas (CHONG *et al.* 2015), desta maneira os átomos de carbono sp^2 são oxidados criando a hibridização do carbono sp^3 , o carbono passa a realizar ligações com os agrupamentos funcionais oxigenados o que torna mais hidrofílico, com grupos epóxidos e hidroxilas no plano basal e carbonilas e carboxilas nas bordas (YAN *et al.* 2016).



Figura 1 - Mistura reacional que indica a formação de óxido de grafeno

O composto carbônico sintetizado foi misturado à água e seguiu para um banho de ultrassom com agitação intensa. Devido a polaridade do composto e da água interagem por interações químicas de Van Der Waals (interações fracas) e estas são rompidas no banho, obtendo-se uma dispersão amarelada/amarronzada, demonstrando que há formação de folhas individuais de GO. A dispersão foi separada e o sólido obtido foi lavado repetidamente até que não houvesse traços de contaminantes e o pH fosse neutro, a Figura 2 (a) apresenta o difratograma do GO obtido, notou-se um pico característico de enxofre que pode ser relacionado ao descontrole da temperatura reacional. Em (b) o EDX da amostra comprova que o

composto obtido é formado apenas por carbono e oxigênio, demonstrando que a técnica ajustada a metodologia convencional é satisfatória para a obtenção do óxido de grafeno.

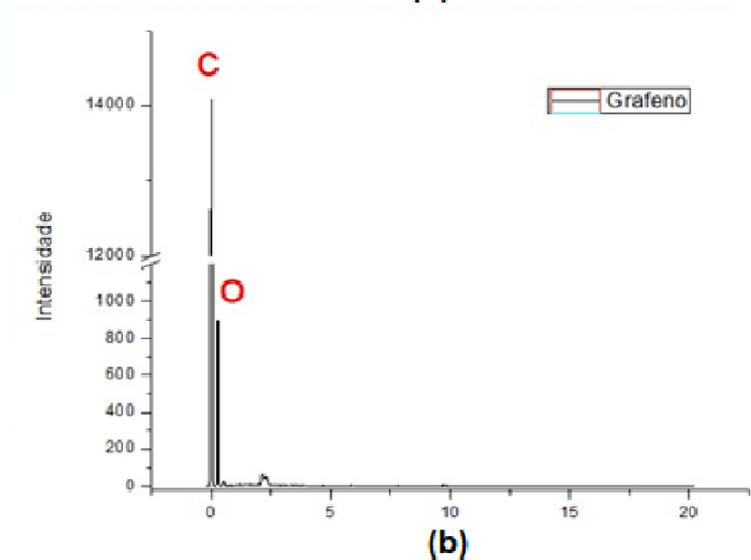
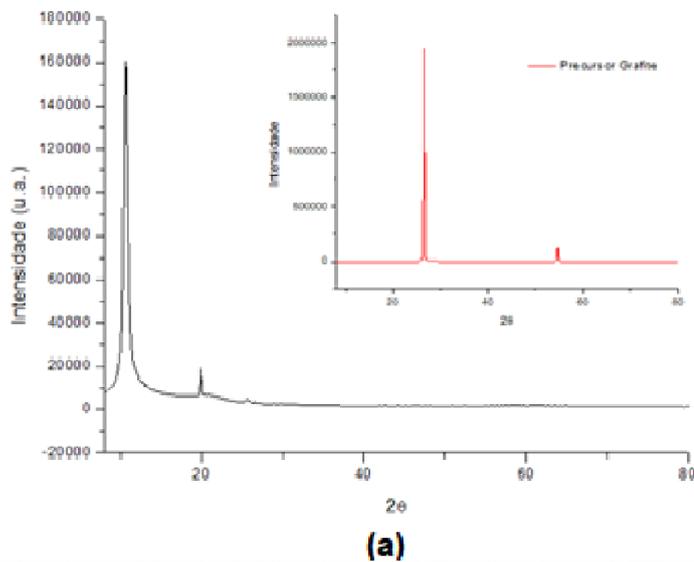


Figura 2 - (a) Difratoograma de Raios X do GO e do grafite e (b) EDX do GO.

Em Figura 3 a imagem obtida pelo espectro de microscopia eletrônica de varredura nota-se a morfologia do composto obtido e indica que as folhas de óxido de grafeno estão adequadas para a etapa de redução e inserção dos óxidos metálicos.

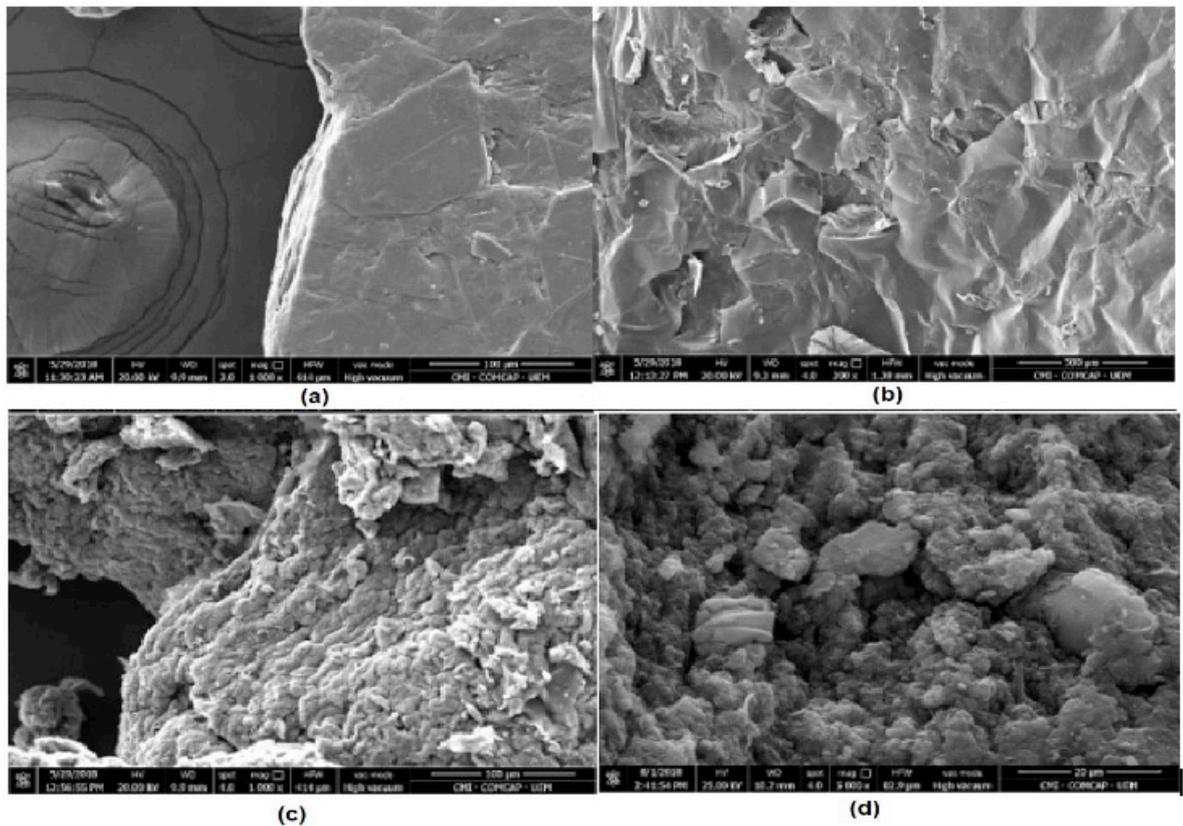


Figura 3 - Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) Grafite; (b) GO; (c) RGO e (d) CuTiRGO

O GO obtido foi analisado pelo espectro no Raman para verificar as estruturas cristalinas ordenadas e desordenadas, pode-se observar na Figura 4 que foram encontrados dois picos em 1352 cm^{-1} e 1694 cm^{-1} denominados, respectivamente, de banda D e banda G. A banda D é referente as ligações do tipo sp^2 entre os carbonos e a banda D as ligações do tipo sp^3 no momento que ocorre a desordem nas ligações do tipo sp^2 como vacâncias de oxigênio. Outros dois picos podem ser notados em 2659 cm^{-1} e 2934 cm^{-1} que segundo LIU *et al.* (2016) indica a presença de mono ou multicamadas de grafeno, denominada como “banda 2D”.

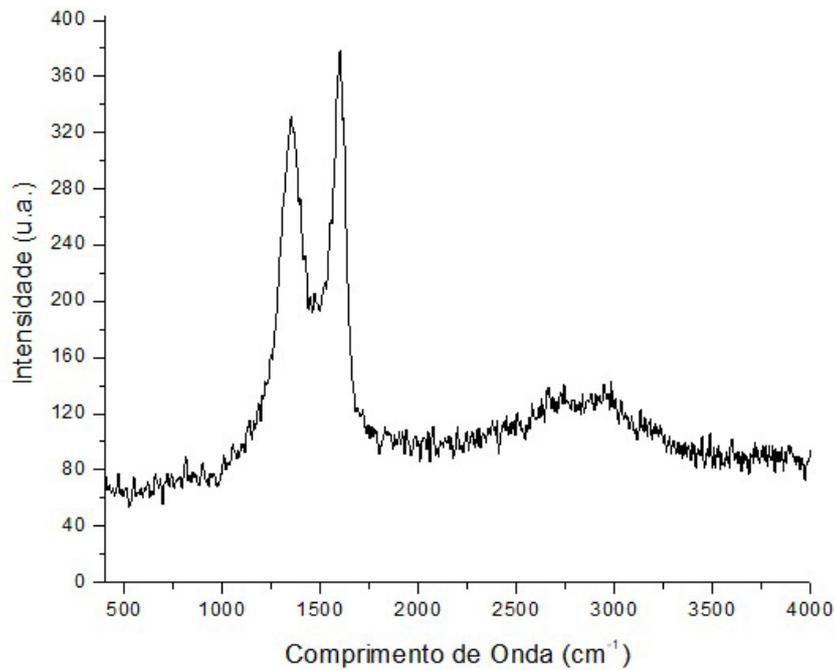


Figura 4 - Espectro Raman GO

A dispersão obtida seguiu para a etapa de redução, utilizando como agente redutor o etanol. Desta forma as hibridizações sp^3 foram removidas com a redução dos grupos funcionais oxigenados, retornando à hibridização sp^2 como no grafite de origem, sua configuração foi reestruturada e este novo produto é denominado de óxido de grafeno reduzido (RGO) (STOBINSKI *et al.* 2014), sua composição foi confirmada pelo EDX mostrado na Figura 5, pois houve uma redução da intensidade do pico de oxigênio comparado ao carbono comprovando a remoção dos grupos funcionais oxigenados.

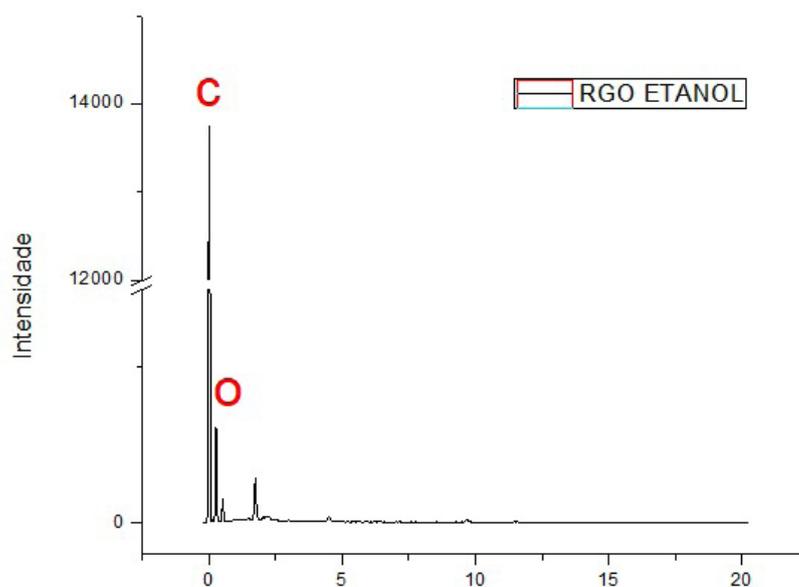


Figura 5- EDX do RGO obtido

O RGO obtido apresenta características positivas: elevada área específica (~

2630 m²/g), excelente mobilidade eletrônica (~250000 cm²V⁻¹s⁻¹), alta capacidade adsorptiva, forte estabilidade eletroquímica e fácil modificação e controle de sua composição química (Gusain *et al.* 2016 e Zhang Q. *et al.* 2015), o que promoveu o material obtido como um bom suporte para os catalisadores de titânio e cobre. Pode-se observar na Figura 6 que houve um incremento dos picos relacionados ao Ti, Cu e O referente ao RGO.

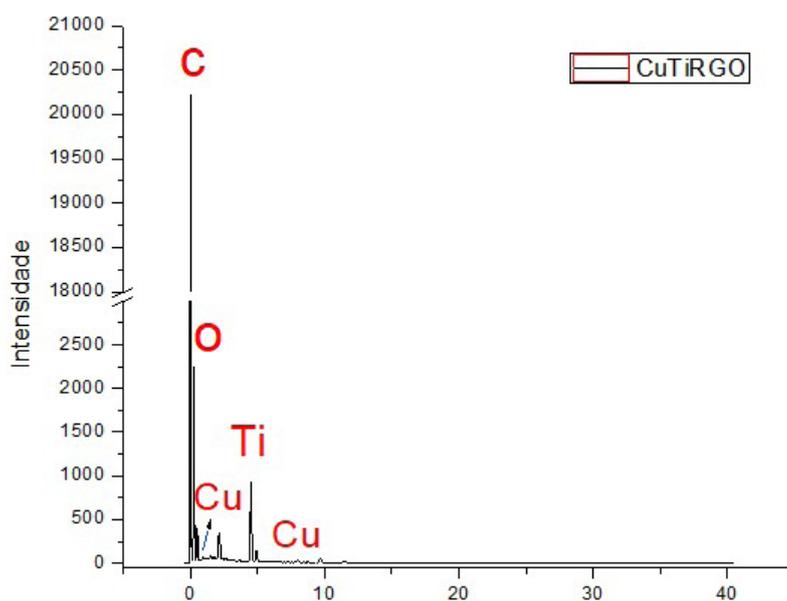


Figura 6- EDX composto obtido CuTiRGO

4 | CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos a síntese do óxido de grafeno foi confirmada pelas técnicas de caracterização propostas, deslocamento do ângulo de difração de 25° para 11° e presença elementar de C e O no espectro EDX. O compósito CuTiRGO também foi sintetizado com sucesso, podendo ser promissor em processos fotocatalíticos, como a quebra da molécula da água e a fotorredução catalítica do CO₂.

REFERÊNCIAS

BACCARO, Alexandre LB; GUTZ, Ivano GR. **Photoelectrocatalysis on Semiconductors: From The Fundamentals to its Conformation at the Nanoscale Level.** Química Nova, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.

BUMAJDAD, A.; MADKOUR, M. **Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation.** Chemical Physics, v.16, p. 7146-7158, 2014.

CHEN, Wei et al. **Non-noble metal Cu as a cocatalyst on TiO₂ nanorod for highly efficient**

photocatalytic hydrogen production. Applied Surface Science, v. 445, p. 527-534, 2018.

CHONG, Soon Weng; LAI, Chin Wei; HAMID, Sharifah Bee Abdul. **Green preparation of reduced graphene oxide using a natural reducing agent.** Ceramics International, v. 41, n. 8, p. 9505-9513, 2015.

DAMBOURNET, Damien; BELHAROUAK, Ilias; AMINE, Khalil. **Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: mechanism of formation and electrochemical properties.** Chemistry of materials, v. 22, n. 3, p. 1173-1179, 2009.

DONG, Jie et al. **Facile preparation of Pt/CdS photocatalyst by a modified photoreduction method with efficient hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 4, p. 2139-2147, 2018.

DONG, Shuying et al. **Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review.** Rsc Advances, v. 5, n. 19, p. 14610-14630, 2015.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** nature, v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.

GUI, M. M.; CHAI, S. P.; MOHAMEDB, A. R. **Modification of MWCNT@TiO₂ core-shell nanocomposites with transition metal oxide dopants for photoreduction of carbon dioxide into methane.** Applied Surface Science, v. 319, p. 37-43, 2014.

GUSAIN, Rashi et al. **Reduced graphene oxide-CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 181, p. 352-362, 2016.

JIA, Yushuai et al. **La and Cr Co-doped SrTiO₃ as an H₂ evolution photocatalyst for construction of a Z-scheme overall water splitting system.** Chinese Journal of Catalysis, v. 39, n. 3, p. 421-430, 2018.

KALAIVANI, G. Jayanthi; SUJA, S. K. **TiO₂ (rutile) embedded inulin—A versatile bio-nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue.** Carbohydrate polymers, v. 143, p. 51-60, 2016.

KUMAR, D. Praveen et al. **Cu₂O-sensitized TiO₂ nanorods with nanocavities for highly efficient photocatalytic hydrogen production under solar irradiation.** Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 136, p. 157-166, 2015.

LI, Hui et al. **Preparation of coaxial heterogeneous graphene quantum dot-sensitized TiO₂ nanotube arrays via linker molecule binding and electrophoretic deposition.** Carbon, v. 81, p. 474-487, 2015.

LI, Jingguo et al. **Engineering noble metal nanomaterials for environmental applications.** Nanoscale, v. 7, n. 17, p. 7502-7519, 2015.

LIN, Y.; JIANG, Z.; ZHU, C.; et al. **The optical absorption and hydrogen production by water splitting of (Si,Fe)-codoped anatase TiO₂ photocatalyst.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, n. 13, p. 5209-5214, 2013.

LIU, Shou-Qing et al. **An artificial photosynthesis system based on CeO₂ as light harvester and N-doped graphene Cu (II) complex as artificial metalloenzyme for CO₂ reduction to methanol fuel.** Catalysis Communications, v. 73, p. 7-11, 2016.

NISHANTHI, S. T.; RAO, Battula Venugopala; KAILASAM, Kamalakannan. **Metal-Free Organic**

Semiconductors for Visible-Light-Active Photocatalytic Water Splitting. Visible Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications, p. 329-363, 2018.

SCHNEIDER, Jenny et al. **Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials**. Chemical reviews, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014.

SHINDE, Yogesh et al. **Decoration of Pt on the metal free RGO-TiO₂ composite photocatalyst for the enhanced photocatalytic hydrogen evolution and photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutant β blocker**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 43, n. 8, p. 4015-4027, 2018.

STOBINSKI, L. et al. **Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods**. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 195, p. 145-154, 2014.

TAN, Hui Ling et al. **Decorating platinum on nitrogen-doped graphene sheets: Control of the platinum particle size distribution for improved photocatalytic H₂ generation**. Chemical Engineering Science, v. 194, p. 85-93, 2019.

TSENG, I. H.; CHANG, W. C.; WU, J. C. S. **Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 37, p. 37-48, 2002.

WANG, Jia-Jie et al. **Photocatalytic reduction of CO₂ to energy products using Cu-TiO₂/ZSM-5 and Co-TiO₂/ZSM-5 under low energy irradiation**. Catalysis Communications, v. 59, p. 69-72, 2015.

YAN, Qinglong; LIU, Qing; WANG, Jieqiang. **A simple and fast microwave assisted approach for the reduction of graphene oxide**. Ceramics International, v. 42, n. 2, p. 3007-3013, 2016.

YU, Xin et al. **Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Sn₃O₄ nanosheet/rGO planar heterostructure for efficient photocatalytic hydrogen generation**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 227, p. 470-476, 2018.

ZHANG, ZHAOGUO; et al. **Product selectivity of visible-light photocatalytic reduction of carbon dioxide using titanium dioxide doped by different nitrogen-sources**. Applied Surface Science, v. 355, p. 45-51, 2015.

SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO SODALITA A PARTIR DA CINZA VOLANTE

Emerson Cardoso Rodrigues
José Antônio da Silva Souza
Emanuel Negrão Macêdo
Carlos Augusto da Rocha Junior
Alice dos Prazeres Pinheiro
Romero Moreira de Oliveira
Dilson Nazareno Pereira Cardoso
Wenderson Gomes dos Santos
Bruno Maués Farias

RESUMO: O presente trabalho tem como objetivo principal a transformação de cinzas volantes em material zeólito, especificamente o zeólito sodalita, utilizando tratamento hidrotérmico. Para a produção de zeólito, foram utilizados dois métodos de síntese, um realizado em reator estático e outro em reator dinâmico. A síntese foi realizada com solução de NaOH 5 mol L⁻¹, razão cinza / solução = 0,125 g.mL⁻¹, temperatura de 373,15 K para o reator estático e 368,15 K para o reator dinâmico. Os tempos de reação para o método estático foram 20h, 22h e 24h e para o método dinâmico em intervalos de 15min até 2h de reação. Os resultados mostraram que a sodalita foi obtida com 20h de reação para o método estático e com 30min de reação para o método dinâmico. O zeólito de sódio atua como um trocador de íons para auxiliar no tratamento de águas residuais, estabelecendo assim as condições de síntese

desse zeólito contribui significativamente para esta aplicação.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese Hidrotérmica, Sodalita.

ABSTRACT: The present work has as main objective the transformation of fly ash in zeolite material, specifically the sodalite zeolite, using hydrothermal treatment. For the zeolite production, two methods of synthesis were used, the one conducted in a static reactor and the other in a dynamic reactor. The synthesis was carried out using 5 mol L⁻¹ NaOH solution, ash / solution ratio = 0.125 g.mL⁻¹, temperature of 373,15 K for the static reactor and 368,15 K for the dynamic reactor. The reaction times for the static method were 20h, 22h and 24h and for the dynamic method at time intervals of 15min until 2h of reaction was completed. The results showed that sodalite was obtained with 20h of reaction for the static method and with 30min of reaction for the dynamic method. Sodium zeolite acts as an ion exchanger to assist in the treatment of wastewater, so establishing the conditions of synthesis of this zeolite contributes significantly to this application.

KEYWORDS: Hydrothermal Synthesis, Sodalite.

INTRODUÇÃO

A energia, por ser o principal insumo na produção de bens e serviços, é um dos principais pilares do desenvolvimento humano (SILVA e LOPES, 2012). Ela está inserida em questão de ordem social, em termos de necessidade básica, econômica, em termos de produção energética, política, relacionada ao uso governamental da renda energética e ambiental, quando se refere às fontes energéticas e seus impactos.

Diante destes pontos supracitados observa-se que as fontes energéticas, seus usos e suas conseqüências ambientais serão constantemente objeto de estudo para seu melhor aproveitamento. Em termos ambientais nota-se que há uma maior conscientização quanto ao tratamento de resíduos provenientes das fontes não renováveis de energia e inúmeras são as pesquisas que objetivam agregar valor a esses resíduos.

O presente trabalho utiliza as cinzas, resultantes da queima de carvão mineral em fornalhas para produção de vapor, para transformá-las em material zeolítico que se destina principalmente na remoção de substâncias ou elementos contaminantes presentes na água e em efluentes líquidos.

A motivação inerente à execução desse trabalho consiste no fato de que a cinza oriunda da queima do carvão mineral é um dos resíduos industriais mais produzidos no Brasil em termos de volume (IZIDORO, 2008). Segundo Cardoso et al. (2011) no Brasil são gerados aproximadamente 3 milhões de toneladas de cinzas por ano, desse total uma pequena parcela é reaproveitada na construção civil o restante é disposto de maneira inadequada provocando danos a saúde e ao meio ambiente.

Outro fato consiste na produção de zeólitas que se trata de um aluminossilicato cristalino com armação estrutural incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível (FUNGARO e SILVA, 2002). A síntese desse material a partir da cinza do carvão oferece várias vantagens, entre elas podemos citar: a matéria-prima utilizada para síntese é abundante, o reagente utilizado na síntese é de baixo custo e pode ser reutilizado, a zeólita após o uso pode ser regenerada, a estrutura da zeólita confere seletividade por tamanho, forma e carga, entre outros (BRUNO, 2008).

O objetivo do trabalho é sintetizar a zeólita sodalita a partir da cinza volante utilizando o método dinâmico e estático e a caracterização quanto a morfologia, composição química e mineralogia o material zeolítico obtido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais de partida

A fonte de silício e alumínio utilizada foi a cinza volante que provém da refinaria de alumina, HYDRO, situada no município de Barcarena, no estado do Pará. É formada a partir da combustão do carvão mineral em fornalhas de leito fluidizado circulante. As cinzas volantes foram coletadas no ciclone instalado na saída da fornalha.

Utilizou-se como único reagente o hidróxido de sódio PA (comercializado pela Casa da Química Industrial e Comércio Ltda) e água destilada. A solução aquosa de hidróxido de sódio foi preparada no laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará a uma concentração de 5 Molar.

Síntese hidrotérmica da zeólita sodalita

Na primeira etapa do processo de síntese a cinza volante foi submetida a um processo de calcinação em vasos de argila, realizado em forno Elétrico redondo modelo SRT_SRTP na temperatura de 800°C por 2 horas com uma razão de aquecimento de 7°C/min para a completa eliminação de carvão não queimado sendo confirmado através da perda de massa.

A segunda etapa foi a síntese do material zeolítico que ocorreu em dois métodos, o método sem agitação (estático) e com agitação (dinâmico). A síntese sem agitação da zeólita sodalita, teve como referência o procedimento experimental proposto por Henmi (1987). Empregou-se na síntese uma relação de cinza/solução = 0,125 g.mL⁻¹ que foram aquecidas em uma estufa a 100°C e em três tempos de reação.

Realizou-se a síntese em uma autoclave de aço inox com revestimento de teflon e volume de aproximadamente 45 mL. Decorrido o tempo da síntese a autoclave foi resfriada em água corrente até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, filtrou-se a suspensão em papel de filtro quantitativo (diâmetro = 150 mm), lavou-se o sólido com água destilada até que se atingisse pH neutro e secou-se o material em estufa a 100°C por 4h.

Foram utilizados os seguintes tempos de reação: 20h, 22h e 24h, obtendo-se assim três produtos zeolíticos que são identificados pela seguinte simbologia: ZSE20, ZSE22 e ZSE24, onde ZSE refere-se à zeólita formada pela síntese estática e os números referem-se ao tempo de reação em horas.

O processo de síntese com agitação também se utilizou o processo hidrotérmico na produção da zeólita sodalita, tendo como referência o procedimento experimental proposto por Henmi (1987). Realizou-se a reação em um reator de vidro com volume de 3000 mL, agitação mecânica, aquecimento em manta e controlador de

temperatura.

Na síntese foi mantida a relação de cinza/solução = $0,125 \text{ g.mL}^{-1}$. A reação ocorreu a uma temperatura de 95°C por 2h. Ao final da síntese, além do produto obtido, também é encontrado no reator uma solução denominada de “Solução Mãe” a qual possui certa quantidade de NaOH que não reagiu durante o processo. Posteriormente, seguiu-se o mesmo procedimento para síntese estática de filtração, lavagem e secagem do produto.

Durante a reação retirou-se alíquotas, com auxílio de uma seringa, em intervalos de tempo de 15min para observar o comportamento de formação da zeólita sodalita. Adotou-se a seguinte simbologia para se referir aos produtos desta reação: ZSD15, ZSD30, ZSD45, ZSD60, ZSD75, ZSD90, ZSD105 e ZSD120, onde ZSD refere-se à zeólita formada pela síntese dinâmica e os números referem-se ao tempo de reação em minutos.

Composição Química

Os resultados das análises química da cinza volante foram extraídos de Tancredi 2010, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Pará.

As análises da composição química da cinza volante foram realizadas no Laboratório de raios X do Instituto de Geociências da UFPA. As determinações foram feitas no programa IQ+ Semiquant, por fluorescência de raios X em disco de vidro para elementos maiores e traços, utilizando o espectrômetro sequencial **Axios Minerals**, tubo de raios-X cerâmico ânodo de Rh de 2,4kW, PANalytical.

A aquisição de dados foi feita com o software *SuperQ Manager* e o tratamento dos dados com o software *IQ+* da PANalytical, sendo o resultado normalizado para 100%.

Composição Mineralógica

A composição mineralógica da cinza volante, da cinza calcinada e da zeólita formada tanto pela síntese estática quanto pela síntese dinâmica foram realizadas no Laboratório de raios X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

Para emprego da técnica, utilizou-se aproximadamente 1,0g de cada amostra que foram transferidas para porta amostra de aço inox. Realizaram-se as análises em um Difratorômetro de raios-X da PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de Raios-X cerâmico e anodo de cobre ($K\alpha_1 = 1,5405908 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00 com foco fino longo (2200W – 60kV). O detector utilizado é o X'Celerator, do tipo RTMS (Real Time Multiple Scanning). Os registros foram realizados no intervalo de 5° a $75^\circ 2\theta$. O

software utilizado foi o X'Pert Data Coletor, versão 2.1^a, e o tratamento de dados foi realizado com o software X'Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical.

Morfologia

As amostras dos produtos obtidos nas diferentes condições de síntese foram analisadas no Laboratório do Museu Paraense Emílio Goeldi. Essas amostras foram metalizadas com ouro, utilizando-se um metalizador EMITECH K550. A metalização, nesse equipamento, é feita a partir da interação entre um alvo de Au puro e íons de Ar (gás argônio), a uma pressão de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, e corrente de 25 mA durante 02'30", resultando na deposição de uma película com espessura média de ± 15 nm (nanômetros) sobre as amostras. As amostras foram montadas em suportes de alumínio com 10 mm de diâmetro, através de fita adesiva de carbono.

As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se voltagem de 20 kV, e registradas em alta resolução.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização da matéria-prima

Composição Química da Cinza Volante

A Tabela 1 fornece os dados referentes a composição química da cinza realizada por fluorescência de raios-x.

ÓXIDOS	TEOR(% massa)
SiO ₂	42,53
Al ₂ O ₃	16,40
Fe ₂ O ₃	7,08
Na ₂ O	0,94
MgO	1,84
K ₂ O	1,61
CaO	19,00
TiO ₂	0,90
SO ₃	9,20
P ₂ O ₅	0,20
BaO	0,10
MnO	0,07
SrO	0,04
ZnO	0,01
Rb ₂ O	0,01

Tabela 1: Resultado da Análise Química por Fluorescência de Raios-X

Fonte: TANCREDI, 2010.

As cinzas volantes em estudo são constituídas essencialmente por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO . Os teores de SiO_2 e Al_2O_3 correspondem a aproximadamente 60% em massa da composição deste material, apresentando uma razão de Si/Al de 2,28. Esses dois elementos são fundamentais na formação estrutural do material zeolítico e segundo os dados apresentados a cinza em estudo pode ser utilizada como matéria prima na síntese de zeólitas. Pesquisas realizadas por Fungaro e Silva (2002) mostram que, geralmente, as maiores capacidades de troca iônica são observadas em zeólitas que apresentam baixa relação Si/Al, no referido trabalho as amostras de cinzas apresentaram uma relação de Si/Al em torno de 4 e mostraram-se eficientes quanto a troca dos íons Cd^{+2} , Cu^{+2} e Zn^{+2} o que torna a cinza volante deste trabalho bastante promissora quanto a troca iônica já que esta apresentou uma relação menor de $\text{Si/Al} \approx 2$.

Os óxidos Fe_2O_3 e CaO , que correspondem a aproximadamente 26% em massa da amostra, são considerados impurezas pois se encontram na superfície das partículas da cinza dificultando a cristalização das zeólitas e diminuindo a reatividade do meio, isto é, interferindo na dissolução do silício e alumínio (CARDOSO, et. al. 2011). O elevado teor de CaO na amostra justifica-se pelo fato de que é adicionado calcário na fornalha onde ocorre a combustão do carvão para remoção de compostos de enxofre.

Composição Mineralógica Da Cinza Volante (DRX)

A Figura 01 mostra o difratograma obtido para a cinza volante apresentando como principais fases cristalinas o quartzo (SiO_2), a anidrita (CaSO_4), a calcita (CaCO_3) e hematita (Fe_2O_3), o que justifica seus elevados teores na composição química da amostra.

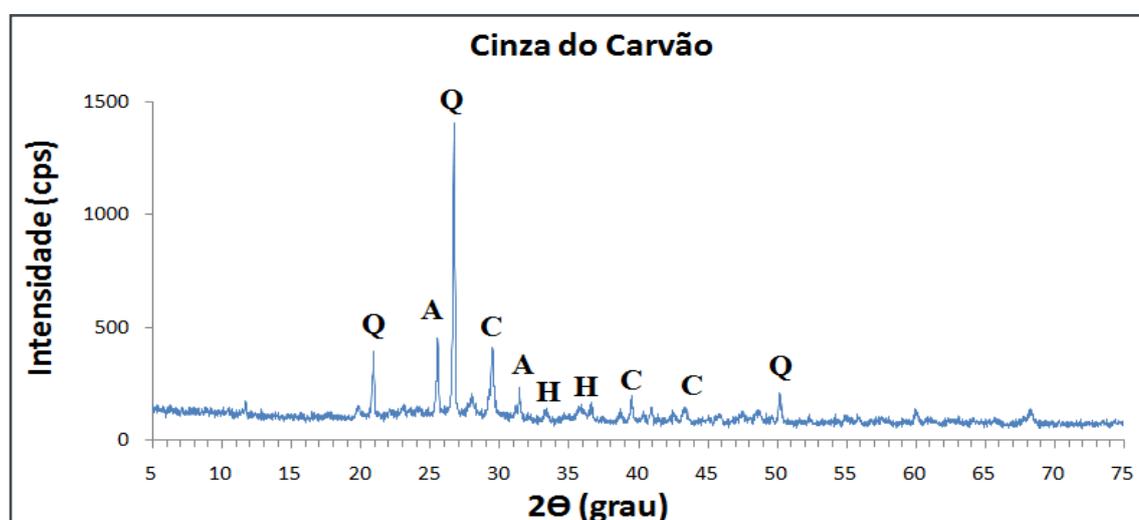


Figura 01: Difratograma correspondente a cinza volante onde: Q (quartzo), A (anidrita), C (calcita) e H (hematita).

A presença de hematita nas cinzas é decorrente da oxidação de sulfetos de ferro na forma de pirita e o sulfeto (SO_x) reagiu em parte com o Ca formando anidrita (FERRET, 2004).

A ocorrência de anidrita nas cinzas está relacionada ao fato de que se adiciona calcário (CaCO_3) /ao processo de combustão do carvão mineral a fim de diminuir as emissões de gases SO_x para a atmosfera, conforme as reações apresentadas nas equações 1 e 2.



As fases cristalinas identificadas nas cinzas volantes estão relacionadas à baixa temperatura de combustão do carvão na fornalha, que se encontra entre 800°C a 900°C , o que mantém algumas fases originárias do carvão mineral utilizado na combustão, já que esta faixa de energia não é suficiente para destruir algumas dessas estruturas (FERRET, 2004).

Morfologia da Cinza Volante (MEV)

Nas imagens obtidas (Figura 02) observa-se que a cinza volante possui massa disforme, comuns em cinzas formadas a baixas temperaturas (FERRET, 2004), presença de grãos de quartzo euédricos (Figura 02a) e cristais pseudo-hexagonal apresentando-se possivelmente como muscovitas (Figura 02b), já que esta mesma amostra de cinza volante foi objeto de estudo por Rocha Jr. (2011) e em suas análises mineralógicas e morfológicas observou-se a presença da muscovita.

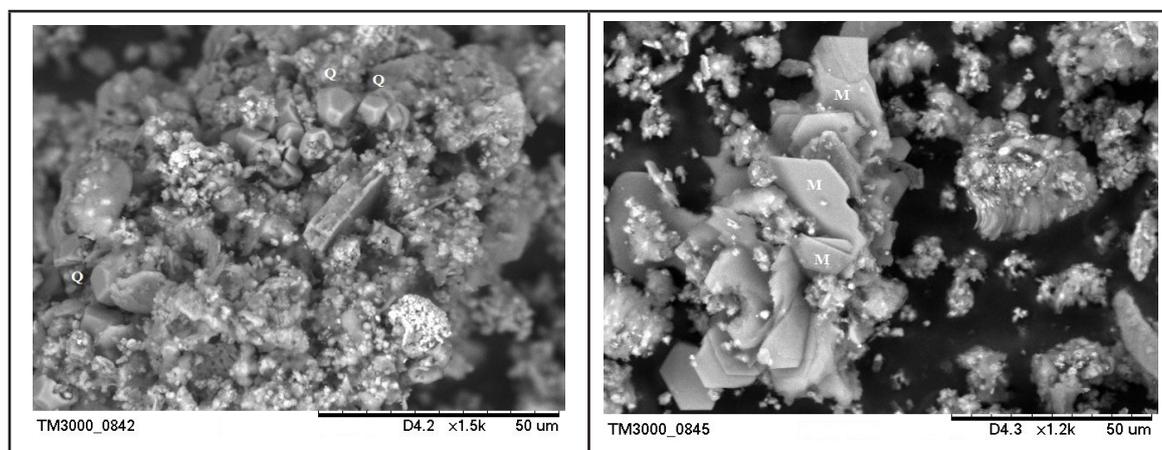


Figura 02: Micrografia mostrando a morfologia de algumas fases minerais presentes na amostra de cinza volante: a) quartzo euédrico; b) muscovita.

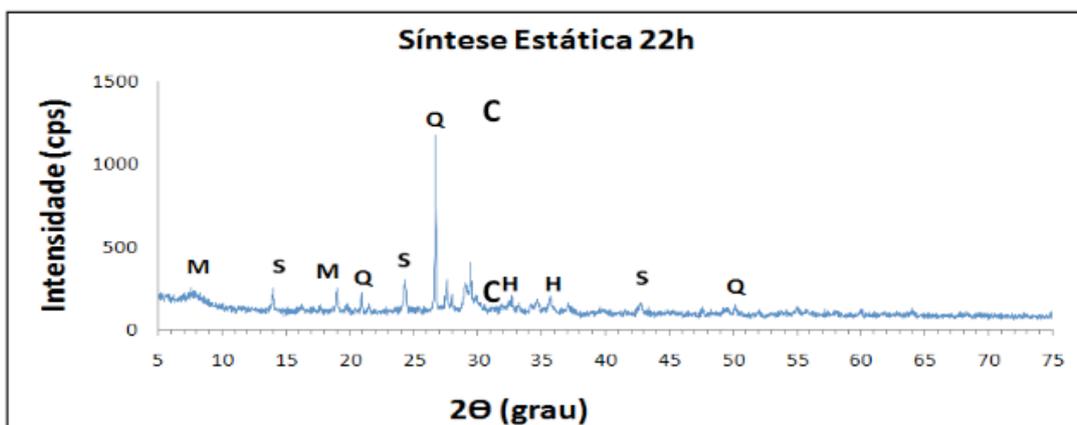
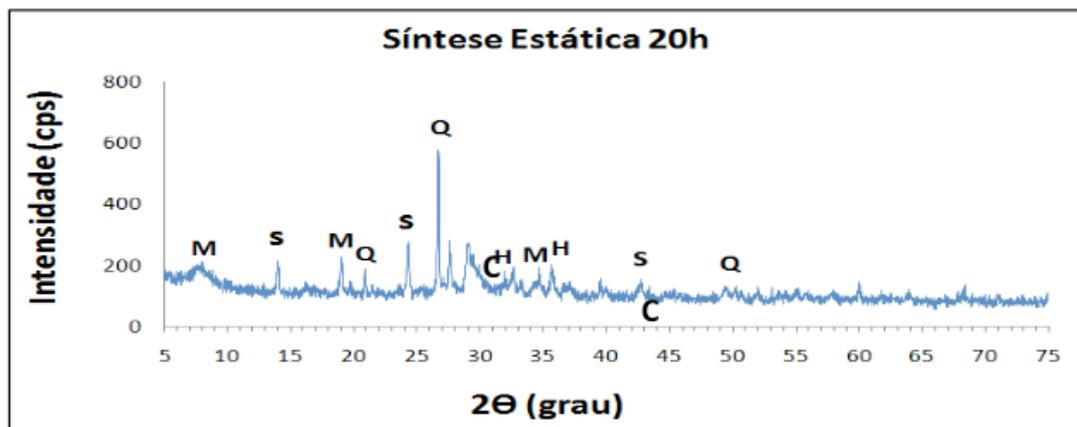
CARACTERIZAÇÃO DA SODALITA

Composição Mineralógica (DRX) da Sodalita Sintetizada em Sistema Estático.

De acordo com os difratogramas obtidos (Figura 03) as fases minerais identificadas na síntese da zeólita em sistema estático foram: quartzo (SiO_2), sodalita [$\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], muscovita [$(\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), hematita (Fe_2O_3) e calcita (CaCO_3).

Foi possível observar que a sodalita formou-se a partir de 20h de reação apresentando seus picos característicos em 2θ : $24,5^\circ$; $14,05^\circ$ e $43,04^\circ$. O quartzo é considerado uma fase resistente de aluminossilicato e sua identificação no material zeolítico se deve à baixa degradabilidade das fases sustentadas por Al-Si nas cinzas. A hematita por sua vez, é considerada uma fase não reativa das cinzas e permanece inalterada antes e depois da síntese hidrotérmica (IZIDORO, 2008).

As condições de síntese estática para formação de sodalita, NaOH (5mol.L^{-1}) e temperatura de 100°C , foram estabelecidas baseadas nos estudos de Ferret (2004) que obteve a zeólita sodalita com as concentrações de NaOH $3,5\text{ mol.L}^{-1}$ e 5 mol.L^{-1} a 100°C , porém o que foi determinante na escolha da síntese de sodalita foi o tempo de reação. Em seus estudos para a concentração de NaOH a $3,5\text{ mol.L}^{-1}$ a sodalita formou-se com 3 dias de reação e para concentração de NaOH a 5 mol.L^{-1} a formação ocorreu em 24 horas de reação.



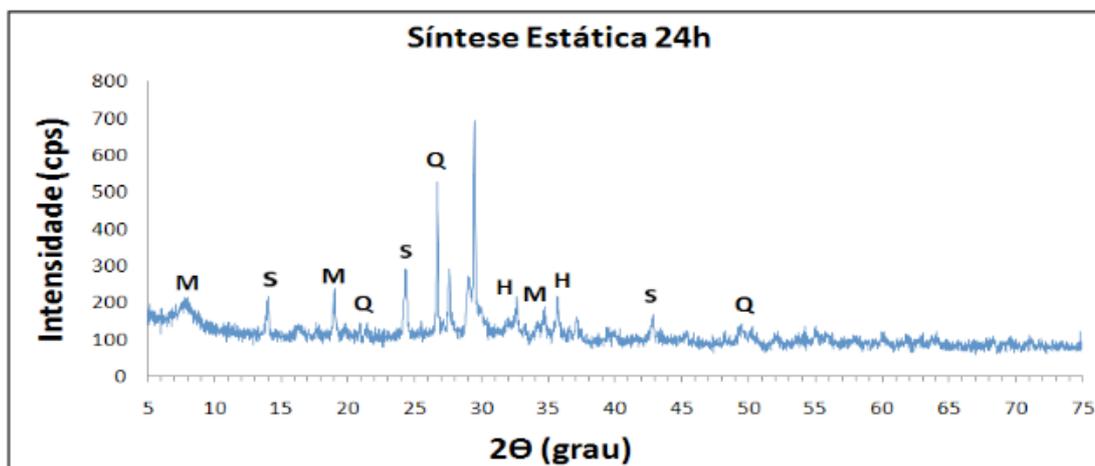


Figura 03: Difratogramas correspondentes a síntese estática com seus respectivos tempos de reação e fases mineralis: Q (quartzo), S (sodalita), M (muscovita), H (hematita) e C(calcita).

Composição Mineralógica (DRX) da Sodalita Sintetizada em Sistema Dinâmico.

De acordo com os difratogramas obtidos (Figura 04) as fases mineralis identificadas na síntese da zeólita em sistema dinâmico foram: quartzo (SiO_2), sodalita [$\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] e calcita (CaCO_3).

Observa-se que a formação da sodalita inicia-se com 30min de reação, porém apresenta uma baixa intensidade (Figura 04b), já na figura 04c nota-se a formação dos três picos característicos da sodalita em 2θ : $24,5^\circ$; $14,05^\circ$ e $43,04^\circ$. A análise segue até completar 120min de reação onde se observa que a sodalita tem se formado ao longo da reação, mas ainda com baixa intensidade.

Para o estudo da síntese dinâmica adotou-se uma temperatura inferior (95°C) em relação a síntese estática (100°C), a concentração de NaOH (5mol.L^{-1}) permaneceu a mesma e modificou-se os tempos de reação. A temperatura de 95°C foi imposta pelas condições do equipamento que opera até esta temperatura, porém pretendia-se fazer a variação desta para melhores resultados de comparação com o sistema estático.

Diante destas condições, no sistema dinâmico foi possível alterar apenas o tempo de reação observando a formação da sodalita ocorrendo nesse sistema. Nos difratogramas é possível notar que a hematita não predomina nesse sistema, o que pode ser inferido que essa fase mineral foi lixiviada ao longo do processo, concentrando-se na solução de NaOH, uma vez que estudos realizados por Silva et.al. (2009) relevam que utiliza-se como tratamento prévio na síntese de zeólita a lixiviação ácida para remoção do ferro que ocorre mediante sistema dinâmico.

Objetivando-se a síntese da sodalita a concentração de NaOH não foi alterada devido aos estudos preliminares revelarem que ocorre a formação da sodalita entre $3,5$ a 5mol.L^{-1} (HENMI, 1987; QUEROL et al .2002; FERRET, 2004; IZIDORO, 2008; ROCHA Jr., 2011) a temperatura de 100°C .

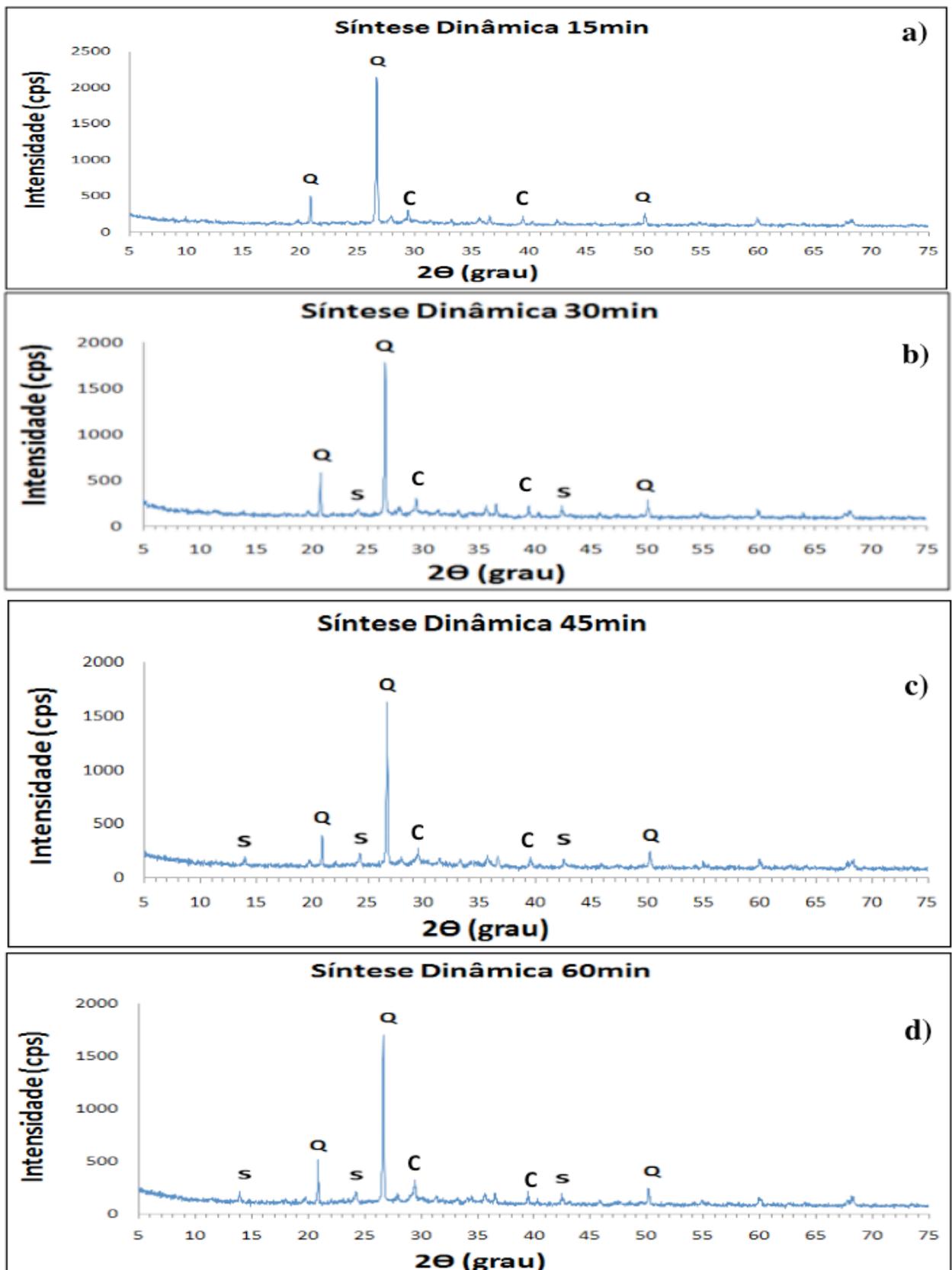


Figura 04: Difratogramas correspondentes a síntese dinâmica com seus respectivos tempos de reação e fases minerais Q (quartzo), S (sodalita) e C (calcita).

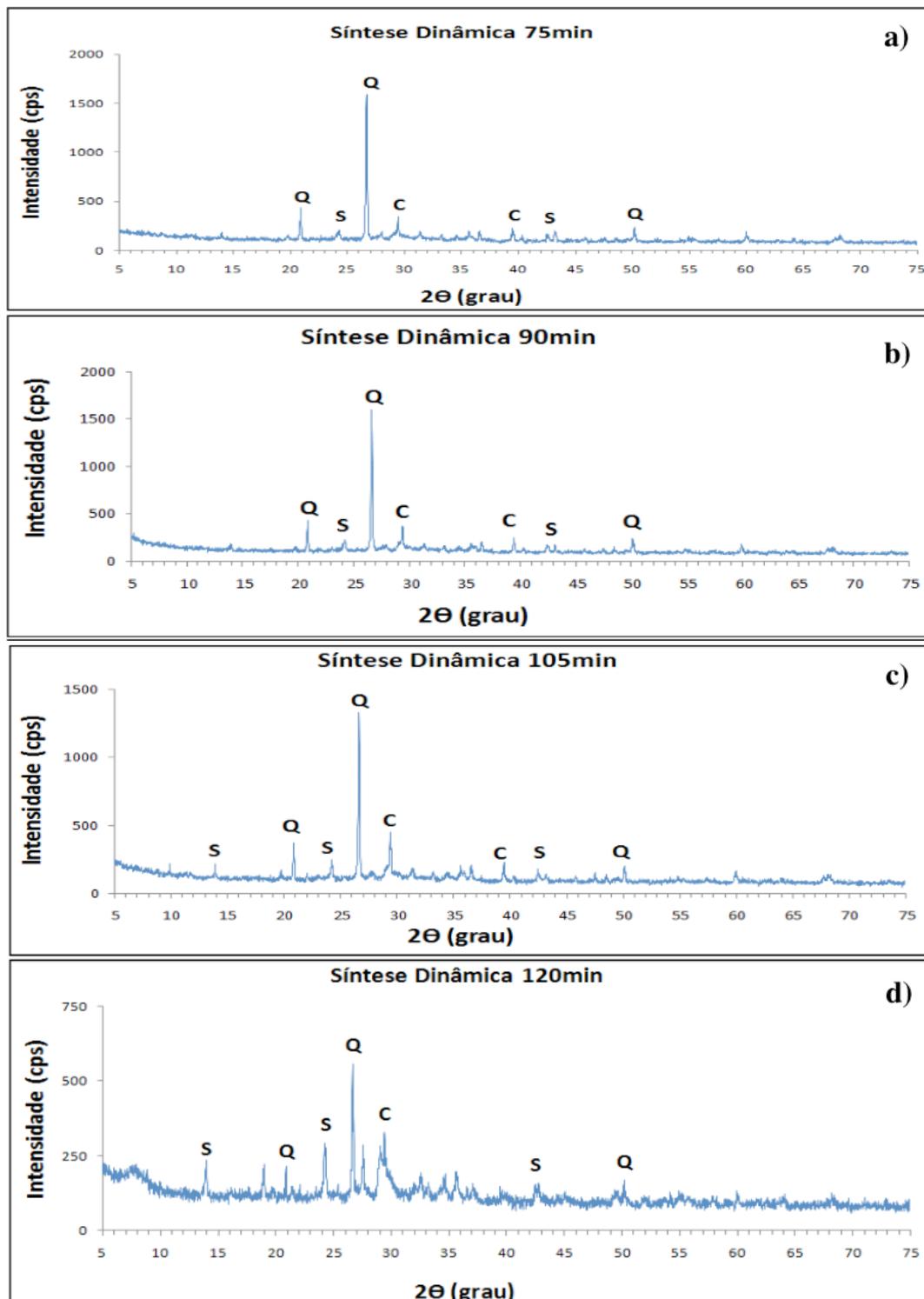


Figura 05: Difratogramas correspondentes a síntese dinâmica com seus respectivos tempos de reação e fases minerais Q (quartzo), S (sodalita) e C (calcita).

Morfologia (MEV) da Sodalita Sintetizada em Sistema Dinâmico

A Figura 06 mostra imagens da sodalita sintetizada em sistema dinâmico. Na Figura 06a com tempo de reação de 60 min verifica-se uma melhor formação da sodalita ainda muito dispersa na massa e a Figura 06b com tempo de reação de 120min mostra a massiva presença das sodalitas.

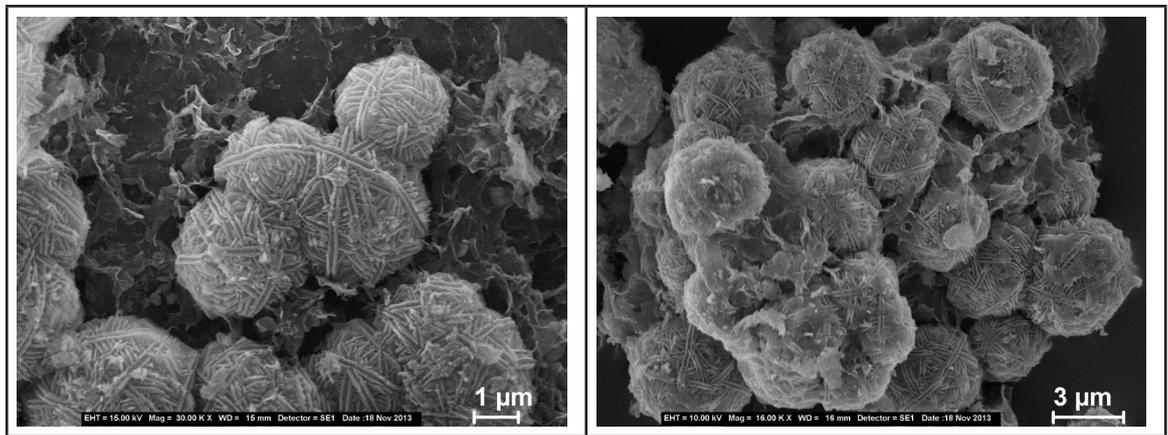


Figura 06: Micrografias apresentando a formação da sodalita em síntese dinâmica: a) 60min e b) 120min de reação.

CONCLUSÕES

- A síntese da zeólita sodalita é possível utilizando o processo hidrotérmico tanto em sistema estático quanto em sistema dinâmico.
- A formação da zeólita sodalita em sistema estático ocorre a partir de 20h de reação para as seguintes condições: concentração de NaOH a 5mol.L^{-1} , relação de cinza/solução = $0,125\text{ g.mL}^{-1}$, razão de Si/Al = 2,28 e temperatura de 100°C .
- A formação da zeólita sodalita em sistema dinâmico ocorre a partir de 30min de reação para as mesmas condições empregadas na síntese estática diferindo-se apenas na temperatura utilizada que foi de 95°C .
- A elevada concentração de Fe_2O_3 e CaO que totalizaram 26% em massa das cinzas não interferiram consideravelmente na formação da zeólita sodalita.
- O processo de síntese dinâmica é promissor quanto a produção da zeólita sodalita, uma vez que o tempo reacional para a formação desta é muito inferior em relação ao tempo reacional da síntese estática.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil, 2008**. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf>. Acesso em: 24 out. 2013.

BRAGA, A. N. S.; SIMÕES, V. N.; NEIVA, L. S.; GAMA, L. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 3, p. 215-220, 2012.

BRECK, D. B. **Zeolitic Molecular Sieves: structure, chemistry, and use**. New York: A Wiley - Interscience publication, 1973.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008, 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP/SP, São Paulo, 2008.

CARDOSO, A. M.; TONIOLO, R.; PIRES, M.; FERRET, L. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando uma produção mais limpa e econômica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 3., 2011, Gramado. **Anais eletrônicos...** Rio Grande do Sul: UFRGS, 2011. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_B4_B5_B6/B6_ARTIGO_04.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2013.

CARRISCO, R. C. C.; POSSA, M. V. **Carvão mineral: aspectos gerais e econômicos**. Série estudos e documentos. Rio de Janeiro: CETEM- Centro de Tecnologia Mineral/CNPq, 1995.

CARVALHO, A. F. M. **Síntese de zeólita A a partir de diatomita como fonte de alumínio silicato**. 2011, 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2011.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, p. 1–78, 2005.

FERNANDES, A. A. **Síntese de zeólitas e wolastonita à partir da cinza da casca do arroz**. 2006, 98p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP/SP, São Paulo, 2006.

FERRET, L. S.; PIRES, M. J. R.; CARDOSO, A. M.; GUARIENTI, F. H. Zeolitização de cinzas de combustão de carvão: a questão da economicidade do processo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 3, 2011, Gramado. **Anais eletrônicos...** Rio Grande do Sul: UFRGS, 2011. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/rede-carvao/Sess%C3%B5es_B4_B5_B6/B6_ARTIGO_04.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2013.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinza de carvão: síntese e uso**. 2004, 139p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. **Cerâmica**, v. 57, p. 281-287, 2011.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Modelagem cinética da remoção de Cd²⁺ por zeólitas de cinzas de carvão. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 16, p. 9-13, ago. 2008.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006.

GOÑI, S.; PEÑA, R.; GUERRERO, A. Síntesis hidrotermal de zeólita a partir de ceniza volante tipo F: influencia de la temperatura. **Materiales de Construcción**, v. 60, n. 298, p. 51-60, 2010.

HENMI, T. Synthesis of Hydroxy-Sodalite (“Zeolite”) from Waste Coal Ash. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 33, n. 3, p. 517-521, 1987.

HOLLMANA, G. G.; STEENBRUGGEN, G.; JANSSEN-JURKOVICOVÁ, M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. **Fuel**, v. 78, p. 1225-1230, 1999.

IZIDORO, J. C. **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinza volante de carvão**. 2013, 146p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP/SP, São Paulo, 2013.

LUZ, A. B.; COELHO, J. M. Feldspato. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Rochas e Minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. p. 413-430.

LUZ, A. B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 36p. (Série Tecnologia Mineral).

MAIA, A. A. B. **Síntese da zeólita A utilizando como precursor um rejeito de beneficiamento de caulim da Amazônia: aplicação como adsorvente**. 2007. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará, UFPA, Belém, 2007.

MONTE, M. B. M.; RESENDE, N. G. A. M. Zeólitas naturais. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Rochas e Minerais industriais**: usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. p. 699-720.

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.

ÍNDICE REMISSIVO

SÍMBOLOS

β -ciclodextrina 99, 100, 101, 104

A

Adsorção 14, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 103, 104, 106, 109

Adsorvente 75, 80, 82, 83, 85, 86, 87, 88, 90, 93, 95, 97, 131

ATR 106, 107

B

Bagaço de cana 85, 86, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97

Bagasse 49, 51, 60, 86, 98

Biomassa 36, 38, 39, 42, 43, 45, 46, 47, 48, 68, 71, 75, 78

C

Carvão ativado 75, 78, 85, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98

Cinética 5, 85, 87, 89, 94, 97, 100, 101, 102, 103, 104, 130

Cogeneration 49

Collection 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60

Compostos de interesse 39, 62

Corantes 62, 67, 69, 70, 71, 75, 76, 77, 86, 87, 92, 93, 94, 98, 100, 102, 104

Couro wetblue 85, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 95, 97

D

Dióxido de titânio 11, 13, 18, 109

DRX 106, 107, 123, 125, 126

E

Efficiency 2, 12, 32, 34, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 73, 76, 86

F

Fármacos de liberação controlada 1

Fotocatálise heterogênea 11, 13, 20

G

Glicerol 36, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47

Grafeno 3, 8, 14, 106, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115

H

Hammers modificado 106

I

Irradiação solar 11, 15

Isotermas 75, 79, 80, 81, 83, 85, 87, 90, 95, 96, 97, 103

M

Maximização de entropia 36, 39, 40, 42

Mercado de óleos essenciais 22, 24

Microencapsulação 22, 23, 25, 27, 28, 31, 32

N

Nanopartículas 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 26

Nanotecnologia 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9

P

Particulate material 49, 50, 52, 55, 57

Poliamida 99, 100, 101, 104

Purificação 62, 63, 66, 67, 68, 69, 71, 74, 79

R

Raman 106, 107, 113, 114

Recuperação 62, 70

S

SCWG 36, 37, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47

Síntese hidrotérmica 120, 125

Sistemas aquosos bifásicos 62, 63, 69, 70, 71

Sodalita 118, 119, 120, 121, 125, 126, 127, 128, 129

Spray drying 22, 23, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35

T

Tingimento têxtil 99, 105

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-747-5



9 788572 477475