



A Produção do Conhecimento na Engenharia Química 2

**Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)**



A Produção do Conhecimento na Engenharia Química 2

**Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)**

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação: Karine de Lima

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

Profª Drª 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 Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Eloí 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
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie di Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª 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
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná

Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
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 Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
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 Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
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
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
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
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
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

Conselho Técnico Científico

Prof. Msc. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Msc. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Dr. Adailson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Msc. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Profª Msc. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Prof. Msc. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Msc. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Prof. Msc. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Profª Msc. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
 Prof. Msc. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
 Prof. Msc. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
 Prof. Msc. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
 Prof^a Msc. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
 Prof. Msc. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
 Prof. Msc. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Prof^a Msc. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
 Prof^a Msc. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
 Prof^a Dr^a Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
 Prof. Msc. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
 Prof. Msc. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual de Maringá
 Prof. Msc. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
 Prof^a Msc. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
 Prof^a Msc. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
 Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

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

P964 A produção do conhecimento na engenharia química 2 [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2020.

Formato: PDF
 Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader.
 Modo de acesso: World Wide Web.
 Inclui bibliografia
 ISBN 978-85-7247-976-9
 DOI 10.22533/at.ed.769203001

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

Neste segundo volume, sobre a Produção do Conhecimento na Engenharia Química, apresentamos diversos trabalhos desenvolvidos com pesquisas relacionadas às áreas de energias renováveis, abordando diferentes biomassas, produção de bioetanol, biodiesel e também utilização de energia solar nos processos.

Com intuito de reduzir os impactos gerados pelos combustíveis fósseis, os trabalhos apresentados mostram, por exemplo, o farelo de arroz como suplemento no meio fermentativo para produção de etanol, obtenção de biodiesel a partir de óleo de mamona comparada ao simulador, estudo da biomassa do capim elefante, energia solar para destilação de etanol, entre outros.

Além disto, este volume trás para você pesquisas voltadas à área de bebidas fermentadas, sendo o foco destes estudos a melhoria dos produtos e dos processos de fabricação. Os trabalhos abordam, entre outras coisas, efeitos de produtos adicionados na fermentação, como trub, e no mosto, como chá verde; avaliação microbiológica e melhoria na produção de cerveja artesanal; bem como desenvolvimento de procedimentos para determinação de metais em cachaça de alambique de cobre.

Também é possível visualizar trabalhos com diferentes tipos de métodos empregados com a finalidade de proporcionar melhores processos produtivos e gerar maiores cuidados com o meio ambiente, relacionados à prevenção e remoção de poluentes. Nestes trabalhos verificam-se métodos de adsorção, secagem, caracterização, separação, assim como simulação computacional de processos.

Portanto, os trabalhos selecionados possibilitam conhecimento de novos materiais, técnicas e processos, como também cuidados com meio ambiente e desenvolvimento tecnológico, expondo a produção de conhecimento na Engenharia Química, de grande importância para ciência e para a sociedade.

Fundamentado nestes trabalhos, que você possa aperfeiçoar seus saberes nesta área.

Bom estudo.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL POR <i>SACCHAROMYCES CEREVISIAE</i> SUPLEMENTADO COM FARELO DE ARROZ	
Mariane Almeida Gonçalves Grazieli Tavares Amoglia Daniel Elvis Basílio da Silva Fernanda Palladino	
DOI 10.22533/at.ed.7692030011	
CAPÍTULO 2	8
ESTUDO COMPARATIVO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE MAMONA EM LABORATÓRIO E NO SIMULADOR DE PROCESSOS QUÍMICOS DWSIM	
Anna Luiza Araújo Baptista Clara de Castro Amaral Marcos Vinicius Ribeiro	
DOI 10.22533/at.ed.7692030012	
CAPÍTULO 3	16
ESTUDO CINÉTICO DE DIFERENTES CULTIVARES DA BIOMASSA DO CAPIM ELEFANTE (<i>PENNISETUM PURPUREUM</i> SCHUM.)	
Mayara de Oliveira Lessa Renata Martins Braga Emerson Moreira de Aguiar Marcus Antônio de Freitas Melo	
DOI 10.22533/at.ed.7692030013	
CAPÍTULO 4	30
USO DA ENERGIA SOLAR NA DESTILAÇÃO DO ETANOL APLICADO NA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE COCO	
Lucas Rodrigo Custódio Silva Marina Barbosa Maluf Ribeiro Amanda Dornelas Oliveira Caroline Santos Silva Érica Victor de Faria Kássia Graciele dos Santos	
DOI 10.22533/at.ed.7692030014	
CAPÍTULO 5	44
AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FURFURAL PELO ADSORVENTE CARVÃO ATIVADO	
Ana Cláudia Rodrigues De Barros Riann de Queiroz Nóbrega Lorena Lucena De Medeiros Flávio Luiz Honorato Da Silva Joelma Moraes Ferreira	
DOI 10.22533/at.ed.7692030015	
CAPÍTULO 6	54
AVALIAÇÃO MICROBIOLÓGICA DE CERVEJA TIPO PILSEN ADICIONADA DE CHÁ VERDE NA ETAPA DE FERVURA DO MOSTO	
Natália Pinto Guedes de Moraes Thaís Cardozo Almeida	

João Vitor Cabral Gonçalves
Luana Tashima
Ligia Marcondes Rodrigues dos Santos

DOI 10.22533/at.ed.7692030017

CAPÍTULO 7 63

PRODUÇÃO DE CERVEJA ARTESANAL COM ADIÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO A PARTIR DE FRUTO AMAZÔNICO

Catherinne Édi Muniz Pimentel
Igor Lins Santiago
Syra Kelly Murabac Silva Oliveira
Ricardo Lima Serudo

DOI 10.22533/at.ed.7692030018

CAPÍTULO 8 71

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO DETERMINATIVO PARA ANÁLISE QUANTITATIVA DE NÍQUEL EM CACHAÇAS DE ALAMBIQUE DE COBRE EMPREGANDO ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Alexandre Mendes Muchon
Karina Moraes Lima
Alex Magalhães de Almeida

DOI 10.22533/at.ed.7692030019

CAPÍTULO 9 77

PRODUÇÃO DE LIPASES POR FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO: UMA ANÁLISE PRELIMINAR DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO

Enylson Xavier Ramalho
Pedro Henrique Barbosa Fernandes
Cristian Orlando Avila
Rodrigo Silva Dutra
Lina María Grajales

DOI 10.22533/at.ed.76920300110

CAPÍTULO 10 85

SECAGEM DOS FRUTOS DE AÇAIRANA (*MICONIA CILIATA* (RICH.) DC) EM DIFERENTES LEITOS

Letícia Bahia Vieira
Ingrid Layanne dos Santos Pereira
Juliana Ferreira Costa
Lidiane Diniz do Nascimento
Elisangela Lima Andrade
Lorena Gomes Corumbá
Nielson Fernando da Paixão Ribeiro
Elza Brandão Santana
Lênio José Guerreiro Faria
Cristiane Maria Leal Costa

DOI 10.22533/at.ed.76920300111

CAPÍTULO 11 97

COMPORTAMENTO COLORIMÉTRICO DE EXTRATOS DE AÇAIRANA (*MICONIA CILIATA*)

Ingrid Layanne dos Santos Pereira
Letícia Bahia Vieira
Paulo César Souza de Moraes Júnior
Wandson Braamcamp de Souza Pinheiro

Samara de Paula Pinheiro Menezes Marques
Hellen Carvalho Barros
Davi do Socorro Barros Brasil
Elza Brandão Santana
Lênio José Guerreiro Faria
Cristiane Maria Leal Costa

DOI 10.22533/at.ed.76920300112

CAPÍTULO 12 108

HIDROCARBONIZAÇÃO DE EFLUENTES DE UMA LAVANDERIA INDUSTRIAL

Larissa Yukie Pianho
Fernanda Carla Camilo Lima
Thiago Peixoto de Araújo
Maria Angélica Simões Dornellas de Barros

DOI 10.22533/at.ed.76920300113

CAPÍTULO 13 115

MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES TEXTURAIS DA PENEIRA MOLECULAR DO TIPO MCM-41 POR DEPOSIÇÃO DE CARBONO

Diogo Pimentel de Sá da Silva
Raul César da Silva Nascimento
Ivo da Silva
Julyane da Rocha Santos
Antonio Osimar Sousa da Silva

DOI 10.22533/at.ed.76920300114

CAPÍTULO 14 123

ESTUDO COM TROCADORES DE ÍONS PARA A DETERMINAÇÃO DE FERRO DISPONÍVEL PARA PLANTAS EM SOLOS DA REGIÃO DE FORMIGA-MG

Luana Cristina Camargos Gomes
Alex Magalhães de Almeida
Anísio Cláudio Rios Fonseca
Alexandre Mendes Muchon

DOI 10.22533/at.ed.76920300115

CAPÍTULO 15 128

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA TROCA TÉRMICA EM UNIDADE PILOTO DE UM SISTEMA COILED TUBING

Lorena Rodrigues Justino
Caroline Eulino Gonçalves Pereira
Beatriz Rosas Oliveira
Eduardo Cunha Hora Paraíso
Luís Américo Calçada
Cláudia Míriam Scheid

DOI 10.22533/at.ed.76920300116

CAPÍTULO 16 136

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DE LEITO JORRO RETANGULAR USANDO CFD - COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS

Ana Paula Silva Artur
Elaine Cristina Batista da Silva
Tuane Tayrine Mendes Cardozo
Welberth Santos Laizo

Aderjane Ferreira Lacerda
Reimar de Oliveira Lourenço

DOI 10.22533/at.ed.76920300117

CAPÍTULO 17 150

SIMULAÇÃO DO CARREGAMENTO DE FERTILIZANTE EM TAMBORES ROTATIVOS COM SUSPENSORES USANDO O MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS (DEM)

Gabrielle Ferreira Gravena
José Luiz Vieira Neto
Kassia Graciele dos Santos
Beatriz Cristina Silvério

DOI 10.22533/at.ed.76920300118

CAPÍTULO 18 160

SEPARATION OF ACETONA-CHLOROPHORM MAXIMUM BOULATING AZEOTROPE USING METHYL SULPHOXIDE THROUGH PROSIMPLUS SIMULATOR

Guilherme Ferreira da silva
Kerilen Paola Teixeira de Castro

DOI 10.22533/at.ed.76920300119

CAPÍTULO 19 172

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SABONETES LÍQUIDOS E EM BARRA

Vanessa Mendes Santos
Amanda Dias Monteiro

DOI 10.22533/at.ed.76920300120

CAPÍTULO 20 183

MODELAGEM CINÉTICA DA CLORAÇÃO DO TA_2O_5 COM C_2CL_4

Rogério Navarro Correia de Siqueira
Taiane Zocatelli
Eduardo de Albuquerque Brocchi

DOI 10.22533/at.ed.76920300121

SOBRE A ORGANIZADORA 201

ÍNDICE REMISSIVO 202

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETANOL POR *Saccharomyces cerevisiae* SUPLEMENTADO COM FARELO DE ARROZ

Data de submissão: 04/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Mariane Almeida Gonçalves

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais,
Departamento de Engenharia Química
Belo Horizonte, Minas Gerais.
<http://lattes.cnpq.br/5401339783481288>

Grazieli Tavares Amoglia

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais,
Departamento de Engenharia Química.
Betim, Minas Gerais.

Daniel Elvis Basílio da Silva

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais,
Departamento de Engenharia Química.
Betim, Minas Gerais.

Fernanda Palladino

Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Biologia.
Belo Horizonte, Minas Gerais.
<http://lattes.cnpq.br/4364194405796798>

RESUMO: O emprego de subprodutos para a produção de etanol tem se mostrado cada vez mais presente no âmbito de pesquisas uma vez que busca-se reduzir os impactos gerados pelos combustíveis fósseis. Um exemplo disso é a utilização do farelo de arroz como suplemento no meio fermentativo para produção de etanol. Diante disso, o presente trabalho visa avaliar

a produção de etanol por meio do uso de diferentes concentrações de farelo de arroz em conjunto com a variação de concentração de células e volume de meio utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. As concentrações foram variadas em (0 - 20 g.L⁻¹) para o farelo de arroz, (1-10 g.L⁻¹) para a concentração de células e (25 -75 mL) para volume de meio, tais valores foram mensurados por meio de um planejamento fatorial 2³, com três pontos centrais. Foram calculados os parâmetros fator de conversão de substrato em produto, Y_{p/s} (g.g⁻¹), produtividade volumétrica, Q_p (g.L⁻¹.h⁻¹) e a eficiência do processo η (%). Os resultados que apresentaram maior produção de etanol foram os ensaios 4 no tempo de 12 horas, com 10g.L⁻¹ de células, 75 mL de meio e ausência de farelo de arroz, sendo a produção de etanol de 26,91 g.L⁻¹ e o experimento 2 no tempo de 24 horas, com 1 g.L⁻¹ de células, 75 mL de meio e ausência de farelo de arroz, sendo a produção de etanol de 26,36 g.L⁻¹. De acordo com os resultados observou-se uma ótima produção de etanol nas condições avaliadas.

PALAVRAS-CHAVE: Fermentação, *Saccharomyces cerevisiae*, Etanol, Farelo de Arroz, Estatística.

EVALUATION OF ETHANOL PRODUCTION BY *Saccharomyces cerevisiae* SUPPLEMENTED WITH RICE BRAN

ABSTRACT: The use of by-products for the production of ethanol has proven increasingly present in the context of research as it seeks to reduce the impacts generated by fossil fuels. An example of this is the use of rice bran as a supplement in the fermentative medium for ethanol production. Therefore, the present work aims to evaluate the ethanol production through the use of different rice bran concentrations in conjunction with the variation of cell concentration and medium volume using *Saccharomyces cerevisiae* yeast. Concentrations were varied in (0-20 gL⁻¹) for rice bran, (1-10 gL⁻¹) for cell concentration and (25-75 mL) for medium volume, such values were measured by 2³ a factorial design, with three central points. The parameters substrate conversion factor in product, Y_p / s (g.g⁻¹), volumetric productivity, Q_p (g.L⁻¹.h⁻¹) and process efficiency η (%) were calculated. The results with the highest ethanol production were the tests 4 in 12 hours, with 10g.L⁻¹ cells, 75 mL of medium and absence of rice bran, with ethanol production of 26.91 gL⁻¹. And experiment 2 within 24 hours, with 1 gL⁻¹ of cells, 75 mL of medium and absence of rice bran, with ethanol production of 26.36 gL⁻¹. According to the results, an excellent ethanol production was observed under the evaluated conditions.

KEYWORDS: Fermentation, *Saccharomyces cerevisiae*, Ethanol, Rice Bran, Statistics.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, além da preocupação em substituir o petróleo e da necessidade de se reduzir a emissão de gases poluentes, estudos têm sido realizados utilizando etanol de segunda geração como combustível mais sustentável (GONÇALVES, 2018).

O etanol pode ser produzido a partir da fermentação de vários tipos de matéria-prima, isto é, a partir da cana-de-açúcar, mandioca, milho, beterraba e entre outras. O processo de fermentação ocorre pela conversão de açúcares em etanol devido à ação de microrganismos. O microrganismo mais estudado para a produção de etanol é a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, sendo esta a mais utilizada na produção em larga escala (GONÇALVES, 2018).

O controle do processo fermentativo é fundamental para atender a demanda energética do microrganismo envolvido no processo, sobretudo para uma conversão eficiente. Com isso, faz-se necessário conhecer as variáveis que influenciam o meio fermentativo, tais como pH, temperatura, concentração de células, oxigenação, bem como nutrientes adequados que estimulem o desenvolvimento das células e a produção de etanol (FERRARI, 2013).

Com o avanço em pesquisas biotecnológicas, tem-se estudado como nutriente suplementar o farelo de arroz. O farelo de arroz é um subproduto da agroindústria rico em vitaminas do complexo B. Além das vitaminas do complexo B, o farelo de arroz possui em sua composição: vitamina E, zinco, cobre, manganês, ferro e fósforo. A presença dessas vitaminas e desses minerais no farelo de arroz é essencial no meio

fermentativo para o crescimento das células (WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008).

Diante disso, o presente trabalho tem o intuito de avaliar a influência da concentração de farelo de arroz em conjunto com a concentração de células (*Saccharomyces cerevisiae*) e a concentração de oxigênio no meio fermentativo para a produção de etanol.

2 | METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados nos laboratórios de Biotecnologia e Genética e Análise Instrumental, pertencentes à Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, campus Coração Eucarístico, na cidade de Belo Horizonte.

2.1 Processo Fermentativo

Para o processo fermentativo utilizou-se a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, e preparou-se as soluções estoque de glicose 200,0 g.L⁻¹, peptona 100,0 g.L⁻¹, extrato de levedura 100,0 g.L⁻¹ e sulfato de amônio 100,0 g.L⁻¹. Assim como, uma solução de farelo de arroz 200g.L⁻¹.

2.2 Experimentos

Os experimentos para o processo de fermentação foram realizados conforme o modelo de delineamento fatorial de 2³, utilizando três pontos centrais onde, as variáveis independentes são: farelo de arroz, concentração celular e concentração de oxigênio, sendo que a última foi qualitativamente determinada conforme a variação do volume do meio, como mostrado da Tabela 1 (DUSSÁN et al., 2016).

Variáveis	-1	0	1
X1 - Volume do meio (mL)	25	50	75
X2 - Concentração celular (g.L ⁻¹)	1	5	10
X3 - Farelo de arroz (g.L ⁻¹)	0	10	20

Tabela 1 - Variáveis do planejamento fatorial

Os níveis das variáveis foram definidos e relacionados com as faixas -1 correspondente ao nível inferior, 0 correspondente ao nível intermediário e +1 ao nível superior (DUSSÁN et al., 2016).

2.3 Fermentação

Os cultivos foram realizados em frascos de Erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de meio composto por glicose (50 g.L⁻¹), extrato de levedura (3 g.L⁻¹), e sulfato de amônio foram (1 g.L⁻¹), em todos os meios de fermentação. Nesta etapa foi realizado o planejamento fatorial 2³ de acordo com o item 2.2, variando a concentração de farelo de arroz, concentração celular e volume de meio. Este último representa a quantidade de oxigênio disponível, sendo que um maior volume de meio (75,0 mL) representa uma

menor disponibilidade de oxigênio e um menor volume de meio (25,0 mL) representa uma maior disponibilidade de oxigênio, influenciando assim a rota metabólica da levedura. Os Erlenmeyers foram incubados no shaker (New Brunswick Scientific CO. INC. series 25) por 60 horas à temperatura de 25 °C sob agitação de 200 rpm, e uma alíquota foi coletada a cada 12 horas para análises posteriores (CARNEIRO, 2011).

2.4 Determinação de açúcares, etanol e glicerol

As concentrações de glicose, etanol e glicerol foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando-se o cromatógrafo Shimadzu (Shimadzu, UFLC). Foram calculados a taxa de produtividade volumétrica (Q_p) e rendimento de etanol ($Y_{p/s}$) e a eficiência (η).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com os resultados obtidos, foi possível observar que os ensaios 1, 2, 5 e 6 obtiveram maior produção de etanol em 24 horas de fermentação, sendo esses realizados com uma concentração celular de 1 g.L⁻¹. Por outro lado, os ensaios 3, 4, 7 e 8 foram realizados com uma concentração celular de 10 g.L⁻¹ e obtiveram maior produção de etanol em 12 horas de fermentação (Tabela 2). Isso pode ser explicado em relação ao crescimento celular, uma vez que foi possível observar que nos ensaios 1, 2, 5 e 6 houve um crescimento celular até 24 horas, enquanto nos ensaios 3, 4, 7 e 8 a concentração celular permaneceu praticamente constante durante todo o tempo de fermentação (Gráfico 1 (a) e 1 (b)).

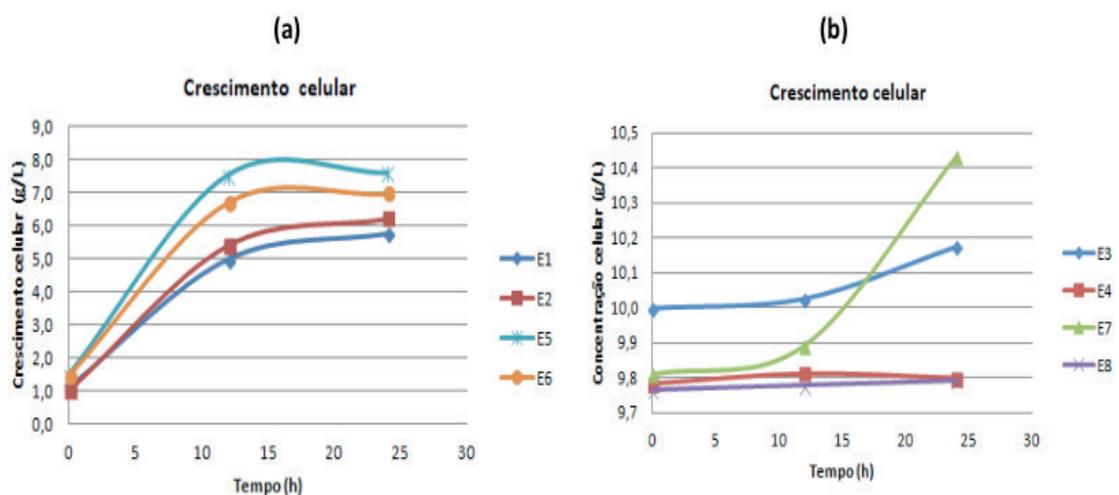
Pode-se inferir também de acordo com a Tabela 2 que os ensaios 2 e 4 foram os que obtiveram maior produção de etanol (26,36 g.L⁻¹ e 26,91 g.L⁻¹, respectivamente), sendo que esses ensaios foram realizados na ausência de farelo de arroz.

Observou-se também que houve uma variação significativa na conversão de substrato Y_{ps} (0,24g.g⁻¹ a 0,74g.g⁻¹) e na produtividade volumétrica Q_p (0,15g.L⁻¹.h⁻¹ a 1,29g.L⁻¹.h⁻¹), conforme apresentado na Tabela 2.

Ensaio	V. (X1)	C. (X2)	F.A. (X3)	Tempo (h)	Consumo de Glicose (%)	Etanol (g.L ⁻¹)	Glicerol (g.L ⁻¹)	Yp/s (g.g ⁻¹)	Qp (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)	η (%)
1	25,0	1,0	0,0	12	62,93	12,70	0,01	0,31	0,50	91,80
				24	87,60	19,58	1,54	0,34	0,45	96,70
2	75,0	1,0	0,0	12	79,49	19,20	0,01	0,47	0,73	84,47
				24	100,0	26,36	1,57	0,49	0,58	50,07
3	25,0	10,0	0,0	12	100,0	23,10	0,01	0,43	0,98	84,31
				24	100,0	15,89	3,02	0,26	0,15	50,98
4	75,0	10,0	0,0	12	100,0	26,91	3,53	0,74	1,29	98,92
				24	100,0	23,01	3,08	0,61	0,45	96,82
5	25,0	1,0	20,0	12	100,0	19,89	1,37	0,24	0,40	47,06
				24	100,0	19,94	1,29	0,28	0,43	54,90
6	75,0	1,0	20,0	12	99,27	24,65	2,85	0,34	1,12	66,91

				24	100,0	24,69	2,93	0,33	0,58	64,70
7	25,0	10,0	20,0	12	100,0	20,25	2,85	0,43	0,97	84,37
				24	100,0	18,50	2,89	0,39	0,45	77,20
8	75,0	10,0	20,0	12	100,0	23,56	3,67	0,50	1,13	97,13
				24	100,0	23,18	3,66	0,49	0,56	95,50
9	50,0	5,0	10,0	12	100,0	25,00	3,22	0,42	1,13	81,64
				24	100,0	22,78	3,03	0,38	0,54	74,41
10	50,0	5,0	10,0	12	100,0	23,86	2,32	0,57	1,16	98,72
				24	100,0	22,91	3,32	0,53	0,53	96,12
11	50,0	5,0	10,0	12	100,0	23,32	3,37	0,44	1,04	85,99
				24	100,0	23,32	3,26	0,44	0,52	85,99

Tabela 2 - Valores utilizados e codificados no planejamento fatorial completo 2³, com 3 repetições no ponto central para a avaliação do efeito do volume do meio (X1), concentração celular (X2) e a suplementação de farelo de arroz (X3) para a produção de etanol



Gráficos 1 (a) e 1 (b) – Crescimento celular para as concentrações de 1 g.L⁻¹ e 10 g.L⁻¹

Por fim, foi possível constatar que houve produção de glicerol em um tempo de 24 horas de fermentação e que após esse tempo a concentração do mesmo diminuiu. A produção de glicerol pode ter ocorrido devido à exposição da levedura a uma condição de estresse físico (pressão osmótica), em resposta a isso a mesma sintetiza o glicerol para proteger suas estruturas moleculares (MELO, 2006).

Foi realizada a análise estatística com auxílio do programa Statsoft Statistica® v12.5, utilizando a ferramenta de análise de experimentos para os tempos de 12 e 24 horas. A partir dessa análise foi possível determinar a significância dos fatores utilizados (concentração de células, volume de meio e farelo de arroz), assim como a interação entre eles, sobre o fator de conversão de substrato em etanol ($Y_{p/s}$). Essa análise foi realizada com um nível de confiança de 95%, assim, obtiveram-se os gráficos de pareto para os tempos de 12 e 24 horas, nos quais foi possível avaliar a significância dos fatores citados anteriormente (Gráfico 2 (a) e 2 (b), respectivamente).

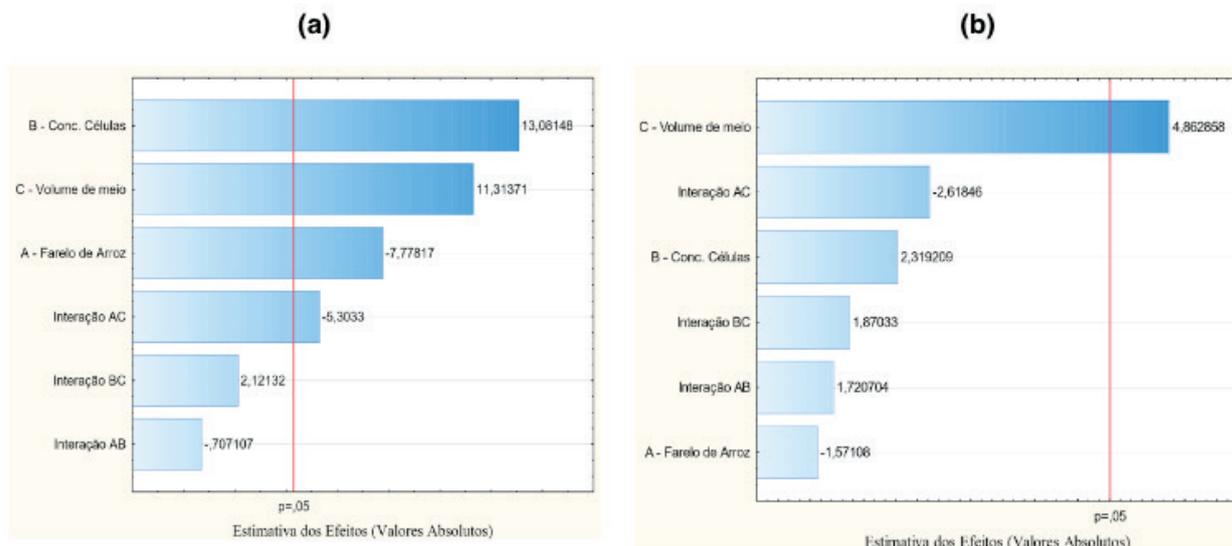


Gráfico 2 - Gráfico de Pareto dos efeitos principais e de interações dos fatores avaliados na composição do meio de fermentação para a produção de etanol por *Saccharomyces cerevisiae* nos tempos de 12 horas (a) e 24 horas (b), sobre o fator de conversão de substrato em etanol (Y_p)

A partir dos gráficos de Pareto, foi possível observar que o volume de meio foi o fator de maior significância, os ensaios que obtiveram maior produção de etanol foram realizados com maior volume de meio, ou seja, 75,0 mL. Isso pode ser explicado pelo metabolismo das leveduras, pois segundo Melo (2006), as leveduras possuem duas vias metabólicas: a respiração celular e a fermentação. Sendo que em um meio com menos disponibilidade de oxigênio a fermentação é dominante.

O valor negativo do fator farelo de arroz no Gráfico 2 (a) possibilitou constatar estatisticamente que a presença do mesmo não contribuiu para a conversão de substrato em etanol ($Y_{p/s}$), porém isso não inviabiliza sua utilização como suplemento, apenas mostra que as concentrações de 10 g.L⁻¹ e 20 g.L⁻¹ de farelo de arroz não se mostraram efetivas na produção de etanol, utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*.

4 | CONCLUSÃO

A concentração de célula de 10g.L⁻¹ obteve a maior produção de etanol nas primeiras 12 horas, porém os valores de produção de etanol utilizando 1g.L⁻¹ de concentração celular não apresentaram diferenças significativas em um tempo de 24 horas. Dessa forma, ambas as concentrações podem ser utilizadas para a obtenção de etanol. No entanto, para minimizar a utilização de uma concentração de células maior (10 g.L⁻¹), pode-se utilizar uma quantidade de células menor (1 g.L⁻¹) estendendo o tempo de fermentação para 24 horas, pois a obtenção de meios de fermentação com maior concentração de células demanda maior gasto de material. Em um meio com menor quantidade de oxigênio, ou seja, em um meio de 75,0 mL, foi atingida

uma maior conversão de substrato em etanol, mostrando que em uma condição com menor aeração a produção de etanol é favorecida. O farelo de arroz sendo utilizado como suplemento não favoreceu a produção de etanol utilizando a *S. cerevisiae* nas concentrações celulares de 10g.L⁻¹ e 20g.L⁻¹.

REFERÊNCIAS

CARNEIRO, Livia Melo. **Avaliação de estratégias de cultivo da levedura *Pichia stipitis* em hidrolisado hemicelulósico de palha de arroz visando à produção de etanol.** 2011. 175 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós- Graduação em Biotecnologia Industrial na área de conversão de biomassa. Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

DUSSÁN, Kelly J., et al. **Evaluation of oxygen availability on ethanol production from sugarcane bagasse hydrolysate in a batch bioreactor using two strains of xylose-fermenting yeast.** Departamento de Biotecnologia, Escola de Engenharia de Lorena, São Paulo, 2016.

FERRARI, Fernanda C. dos Santos. **Fatores operacionais e cinética do processo fermentativo para otimização da produção de etanol em escala industrial.** 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado). Mestrado em Microbiologia Agropecuária. Universidade Estadual de São Paulo. Jaboticabal, 2013.

GONÇALVES, K. Y. et al. **Processo produtivo do etanol hidratado a partir da cana de açúcar.** 2015. Disponível em: <http://www.fecilcam.br/anais/ix_eepa/data/uploads/11-agroindustria/11-01.pdf>. Acesso em: Setembro, 2018.

MELO, H. F. **Resposta ao estresse ácido em leveduras da fermentação alcoólica industrial.** Tese de Mestrado, Recife/PE, p.118, 2006.

MOURA, M. **Produção de etanol e xilitol a partir de D-xilose por linhagens *Candida (Spathaspora) materiae*.** Dissertação (Mestrado em Microbiologia) - Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG, 2015.

WALTER, Melissa ; MARCHEZAN, Enio; AVILA , Luis Antonio de. **Arroz: composição e características nutricionais.** Ciência Rural. v.38, n.4, p.1184-1192. Santa Maria. Julho, 2008.

ESTUDO COMPARATIVO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE MAMONA EM LABORATÓRIO E NO SIMULADOR DE PROCESSOS QUÍMICOS DWSIM

Data de submissão : 04/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Anna Luiza Araújo Baptista

Centro Universitário Newton Paiva, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas
Belo Horizonte – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/5733050611144941>

Clara de Castro Amaral

Centro Universitário Newton Paiva, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas
Belo Horizonte – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/5429160224658220>

Marcos Vinicius Ribeiro

Centro Universitário Newton Paiva, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas
Belo Horizonte – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/4053745042922773>

RESUMO: A produção de biodiesel e o uso de simuladores de processos químicos são temas atuais na Engenharia Química. Neste artigo o software DWSIM foi utilizado para modelar a obtenção de biodiesel a partir do óleo de mamona. A síntese em laboratório foi realizada através da reação de transesterificação do óleo de rícino com metanol em meio básico. Os produtos da reação são o biodiesel e a glicerina que foram caracterizados por espectroscopia

na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os dados obtidos na síntese em laboratório foram coletados e plotados no gráfico de rendimento *versus* temperatura para entender o comportamento da reação. A equação de reta obtida foi inserida no DWSIM para confecção, teste e validação do modelo virtual. As análises estatísticas indicaram boa compatibilidade entre os resultados obtidos na síntese em laboratório e no modelo virtual no *software*. A simulação atestou a viabilidade da obtenção do biodiesel a partir do óleo de mamona com um rendimento médio de 97,8%. O DWSIM é um simulador interessante para o estudo de variáveis que possibilitem melhorias contínuas nos diversos processos industriais.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo de rícino, óleo de mamona, biodiesel, simulação, processo químico.

COMPARATIVE STUDY OF BIODIESEL OBTAINED FROM CASTOR OIL IN THE LABORATORY AND BY THE DWSIM CHEMICAL PROCESS SIMULATOR

ABSTRACT: Biodiesel production and the use of chemical process simulators are current topics in Chemical Engineering. DWSIM software was used to model the biodiesel production from castor oil. The synthesis in the laboratory was performed by the transesterification reaction of castor oil with methanol in basic environment.

The reaction products are biodiesel and glycerin which were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The data obtained in the laboratory synthesis were collected and plotted on the yield versus temperature graph to understand the reaction behavior. The obtained line equation was inserted in the DWSIM for making, testing and validation of the virtual model. Statistical analyzes indicated good compatibility between the results obtained in the synthesis in the laboratory and the virtual model in the software. The simulation attested to the feasibility of obtaining biodiesel from castor oil with an average yield of 97.8%. DWSIM is an interesting simulator for the study of variables that enable continuous improvements in various industrial processes.

KEYWORDS: Castor oil, biodiesel, simulation, chemical process.

1 | INTRODUÇÃO

Biodiesel

Pela definição da lei 11.097 de 13/01/2005, o biodiesel pode ser classificado como um combustível alternativo, de natureza renovável, que possa oferecer vantagens socioambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (Ciclo Diesel). Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas para obtenção de biodiesel com a mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras.

Mamona

A mamona (*Ricinus Communis L.*) é uma planta de origem afro-asiática que pode ser encontrada em todo o Brasil em virtude de ser facilmente adaptável a diversas condições de solo e clima. Ela é uma planta euforbiácea, sendo sua semente tóxica devido a uma proteína chamada ricina. O principal produto da mamona é o óleo, também chamado óleo de rícino. É uma importante matéria-prima para a indústria química, sendo utilizado na composição de inúmeros produtos como tintas, vernizes, cosméticos, lubrificantes, plásticos etc. A lista de produtos feitos a partir do óleo de mamona é abrangente mais de 400 itens. Esse óleo possui características químicas que lhe tornam único na natureza: é composto exclusivamente (90%) por um único ácido graxo (ácido ricinoleico) que contém uma hidroxila que lhe torna solúvel em álcool a baixa temperatura, muito viscoso e com propriedades físicas especiais (SCHNEIDER, 2002).

Na indústria, a extração do óleo de rícino pode ser feita da semente completa ou da baga (semente mecanicamente descascada). O método usado para extrair o óleo pode ser prensagem, a frio ou a quente, ou extração por solvente. A semente primeiramente é limpa e depois é direcionada para o aquecimento de diversos

estágios, em uma chaleira. É prensado e degomado. A degomagem é realizada com água ou vapor de água, elevando a umidade do extrato a 45%. Com isso, o óleo aumenta o volume e é imediatamente filtrado ou passa por uma centrífuga de volume (Super decanter). A borra obtida na degomagem é misturada à torta que vai à extração por solvente, de onde se obtêm o óleo final e o farelo. O óleo obtido da prensagem, então, é clarificado com adsorvente e seco. Nesta operação é misturado com o óleo proveniente da extração por solvente. Todas as terras usadas na clarificação com cerca de 30% de óleo seguem com a torta para extração por solvente (SCHNEIDER, 2002).

Modelagem computacional

A modelagem computacional utiliza um conjunto de métodos, ferramentas e formulações direcionadas à solução de problemas complexos, envolvendo grande número de variáveis, volumosa massa de dados, processamento e manipulação de imagens. Ela permite que se criem modelos computacionais para situações em que é impossível ou muito caro testar ou medir as diversas soluções possíveis para um fenômeno a partir de modelos experimentais ou por soluções analíticas.

O simulador de processos químicos DWSIM é um software de ambiente aberto, brasileiro, padrão CAPE-OPEN e disponível para utilização em Windows, Linux e Mac. Ele permite que estudantes e profissionais estudem e compreendam comportamentos em processos químicos usando modelos rigorosos em operações termodinâmicas instaladas no software como misturador, separador, bomba, compressor, expensor, aquecedor, refrigerador, válvula, colunas de destilação, trocador de calor, vários reatores, separadores de sólidos, entre outros.

Alguns pacotes de propriedades mais populares disponíveis no software são Peng-Robinson, Chao-Seader, Grayson-Streed, gás ideal, UNIFAC, Soave-Redlich-Kwong, Lee-Kesler e outras. Ele possui biblioteca de componentes para pesquisa instantânea; ferramenta de geração de gráficos e curvas; detecção automática de erros; disponibilidade para uso em dispositivos móveis; interface simples para usuários com pouco conhecimento de programação; gerenciamento dos fluxos de materiais, reações químicas e criação de componentes; projetar uma representação esquemática do processo e assim por diante.

O presente trabalho estudou a viabilidade do uso do simulador DWSIM no processo de transesterificação do óleo de mamona para obtenção de biodiesel através da comparação dos resultados obtidos na síntese realizada em laboratório e no modelo virtual construído no software.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese do biodiesel

No laboratório mediu-se 25mL de óleo de mamona em uma proveta que foi transferido para um béquer de 250mL para que fosse aquecido em uma chapa aquecedora. Ao mesmo tempo em outro béquer dissolveu-se 0,1968g de NaOH em 6,3ml de metanol. Após o aquecimento do óleo, adicionou-se então a mistura de metanol com NaOH sob agitação constante. Após a formação da glicerina, a mistura foi transferida para uma proveta, para separação das fases. Após a separação do biodiesel da glicerina, foi realizado a caracterização através da espectroscopia na região do infravermelho (Spectrum Two PerkinElmer FTIR Spectrometer). A síntese foi realizada nas temperaturas de 61, 70, 92 e 102°C.

Modelagem e simulação

Os dados dos experimentos em laboratório foram coletados e plotados no gráfico de rendimento versus temperatura para entender o comportamento da reação de transesterificação do óleo de mamona. A equação da reta obtida com os dados anteriores foi considerada satisfatória e inserida no simulador de processos químicos DWSIM para confecção, teste e validação do modelo virtual. Com os resultados obtidos na síntese em laboratório e da modelagem do processo no software realizou-se testes comparativos que foram validados por análises estatísticas.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Síntese de biodiesel

A reação de transesterificação permitiu obter o biodiesel de rícino e a glicerina evidenciado por uma mudança de coloração e redução de viscosidade do biodiesel em relação ao óleo de rícino, conforme mostrado na figura 1:

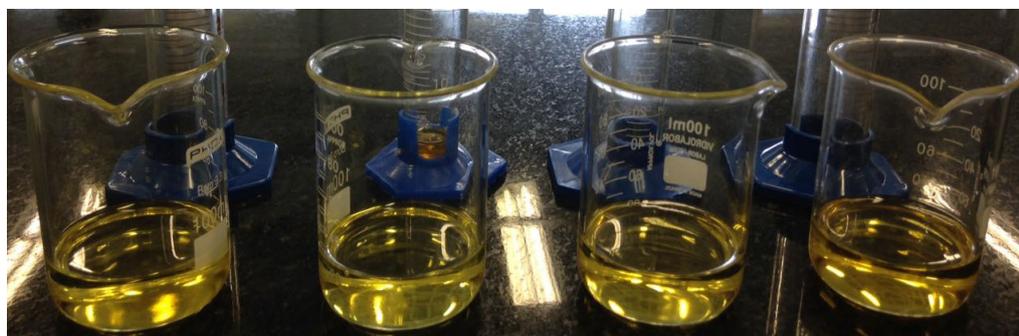


Figura 1 - Biodiesel.

Fonte: Autores (2017)

Os produtos da síntese do biodiesel através da transesterificação do óleo de

ricino foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e os dados foram agrupados na tabela 1:

Deformação Axial	Faixa de Transmitância (cm ⁻¹)		
	Óleo de Rícino	Glicerina	Biodiesel
C-OH	3380,4	3292,53	3350,97
C-H	2924,34	2930,55	2925,11
C=O	1742,85	-	1740,68
C=C	-	1415,7	-
C-C	-	-	1436,1
C-O	1458,07	1030,89	1171,95

Tabela 1 - Identificação das bandas de deformação axial do óleo de mamona, glicerina e biodiesel.

Fonte: Autores (2017)

A análise dos espectros de FTIR indicaram a formação do biodiesel na síntese realizada em laboratório através das bandas referentes a deformação axial do grupo carbonila (C=O) e o estreitamento da deformação axial da ligação (C-O) que são bandas características dos ésteres.

Modelagem e simulação no DWSIM

No software DWSIM é possível a inserção de funções matemáticas para melhorar a aderência da simulação à realidade. Sendo assim, a produção simulada do biodiesel traz a exigências para a confecção do modelo matemático representativo a partir dos resultados obtidos em laboratório, vide a Tabela 2:

Amostra	Temperatura (OC)	Rendimento (%)
1	334,15	94,81
2	343,15	96,43
3	365,15	99,26
4	375,15	100,00

Tabela 2 - Rendimentos da síntese em laboratório.

Fonte: Autores (2017)

A partir dos dados da tabela 2 foi possível avaliar o comportamento da reação de transesterificação. As variáveis escolhidas foram a temperatura (K) no eixo x e o rendimento (%) no eixo y, os dados apresentaram a equação $y=0,1286x + 52,687$

com correlação linear $R^2=0,9857$. Os dados foram submetidos ao teste estatístico de Anderson-Darling onde o p-valor foi 0,488, sabendo que este valor é maior que 0,10, os dados seguem uma distribuição normal e comprovou que o experimento possui comportamento linear.

Para a simulação computacional utilizou-se o software DWSIM versão 4.0 de código livre. Para os cálculos termofísicos dos componentes adotou-se o pacote de propriedades UNIQUAC e como plano de execução Nested Loops. Embora exista uma biblioteca vasta no software, as substâncias ácido ricinoleico e ricinoleato de etila não estavam implantadas e foram inseridas via “New Compound Creator Study”. Para o modelo virtual foram empregados os seguintes dados para a mistura inicial, vide Tabela 3:

Propriedade	Valor
Temperatura	298,15 K
Pressão	101325 Pa
Fluxo Mássico	0,5 kg.s ⁻¹
Fluxo Molar	8,08188 mol.s ⁻¹
Fluxo Volumétrico	0,00047 m ³ .s ⁻¹
Fração Molar – Metanol	0,5
Fração Molar - Hidróxido de Sódio	0,4
Fração Molar - Ácido Ricinoleico	0,1

Tabela 3 - Propriedades referentes à Mistura 1.

Fonte: Autores (2017)

No desenvolvimento do modelo virtual, utilizou-se o reator de conversão (RC-001) para simular a reação sob agitação constante, fluxo de massa contínuo e em aquecimento. O misturado (Mixer 1) foi adicionado para obter o modelo virtual mais próximo do experimento real onde são homogeneizadas 2 correntes de massa, uma contendo CH₃OH e NaOH e a outra com ácido ricinoleico. O rendimento calculado no software foi determinado pelo modelo matemático linear alcançado. No modelo virtual construído no DWSIM (Figura 2), os objetos em azul simbolizam o sucesso da simulação sem ocorrência de erros:



Figura 2 - Modelo virtual para reação de transesterificação - DWSIM.

Elaboração: Autores (2017)

Os resultados obtidos no DWSIM foram comparados com os resultados da síntese e validados pelo método estatístico do teste t pareado com 95% de confiabilidade. Na tabela 4 temos uma análise comparativa dos rendimentos:

Rendimento Síntese	Rendimento DWSIM
0,9455	0,9569
0,9606	0,9683
0,9273	0,9785
0,9606	0,9810
1,0000	0,9886
1,0000	0,9937

Tabela 4 - Análise comparativa de rendimentos.

Fonte: Autores (2017)

O $t_{(experimental)}$ foi 1,4369, um valor menor que o $t_{(tabelado)}$ que é 2,4469, isso indica que as variâncias não apresentam diferenças significativas quando comparamos os rendimentos obtidos na síntese e no modelo virtual.

4 | CONCLUSÕES

Os testes empíricos proporcionaram coletas de dados de temperatura e rendimento da síntese do biodiesel que apresentou comportamento linear e distribuição normal. O DWSIM mostrou-se um simulador de processos químicos eficiente para reproduzir em ambiente virtual os rendimentos alcançados na síntese do biodiesel em laboratório (tabela 4), o que foi validado através de análises estatísticas.

O modelo virtual permitiu realizar teste para determinar as propriedades, fluxo de massa e comportamento dos produtos da reação. O software é uma ferramenta interessante para cálculos de balanço de massa, fluxo, potência de equipamentos e reciclo. A simulação atestou a viabilidade da obtenção do biodiesel a partir do óleo de mamona com um rendimento médio de 97,8%.

5 | AGRADECIMENTOS

Ao Centro Universitário Newton Paiva pelo suporte durante a pesquisa.

REFERÊNCIAS

DWSIM. **Home**. Disponível em: <<http://dwsim.fossee.in/>>. Acesso em: 03/03/2017.

KNOTHE, G., KRAHL, J., GERPEN, J.V., RAMOS, L.P. **Manual de biodiesel**. Rio de Janeiro/RJ: Blucher, 2006, 352p.

SCHNEIDER, R.C.S. **Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino**. Tese (Doutorado em Química). Porto Alegre/RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002, 240p.

ESTUDO CINÉTICO DE DIFERENTES CULTIVARES DA BIOMASSA DO CAPIM ELEFANTE (*PENNISETUM PURPUREUM* SCHUM.)

Data de submissão: 04/11/2019.

Data de aceite: 21/01/2020

Mayara de Oliveira Lessa

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Centro de Tecnologia – CT, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brasil.

<http://lattes.cnpq.br/0034192248442586>

Renata Martins Braga

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Centro de Tecnologia – CT, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brasil.

<http://lattes.cnpq.br/4603529162393328>;

Emerson Moreira de Aguiar

Escola Agrícola de Jundiá, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Macaíba, RN, Brasil.

<http://lattes.cnpq.br/3844922335813780>

Marcus Antônio de Freitas Melo

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Centro de Tecnologia – CT, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970, Natal, RN, Brasil.

<http://lattes.cnpq.br/5840621182000517>.

RESUMO: O Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) é uma das gramíneas mais importantes e difundidas em todas as regiões

tropicais e subtropicais do mundo. Espécies forrageiras tradicionais, tais como Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.), são úteis para a produção de calor, eletricidade, etanol e biogás (Scholl et al., 2015). Para este trabalho, avaliou-se os parâmetros cinéticos de três tipos de cultivares diferentes da biomassa, sendo: Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) cv. Mott (CEM), Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) cv. Roxo (CER) e Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) cv. Capiáçu (CEC). Foram utilizados os métodos de Flynn e Wall e Model Free Kinetics (Vyazovkin) para este estudo. Os métodos se adequaram bem as amostras de CEM e CER, apresentando valores de R^2 acima de 0,9. Porém para o CEC, os modelos com ajuste linear não foram confiáveis para descrever os parâmetros cinéticos da amostra. PALAVRAS-CHAVE: Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.), Parâmetros cinéticos, Métodos não isotérmicos.

KINETIC STUDY OF DIFFERENT CULTIVARS FROM ELEPHANT GRASS BIOMASS (*PENNISETUM PURPUREUM* SCHUM.).

ABSTRACT: Elephant Grass (*Pennisetum purpureum* Schum.) is one of the most important and widespread grasses at tropical and subtropical regions of the world. Traditional forage species, such as Elephant Grass, are

useful for the production of heat, electricity, ethanol and biogas (Scholl et al., 2015). For this work, the kinetics parameters of three different cultivars of biomass were evaluated: Elephant Grass (*Pennisetum purpureum* Schum.) Cv. Mott (MEG), Elephant Grass (*Pennisetum purpureum* Schum.) Cv. Purple (REG) and Elephant Grass (*Pennisetum purpureum* Schum.) Cv. Capiaçú (CEG). Flynn and Wall and Model Free Kinetics (Vyazovkin) methods were used for this study. The methods were well suited to the MEG and REG samples, presenting R^2 values above 0.9, but for CEG, the two models with linear fit were not reliable to describe the kinetic parameters of the sample.

KEYWORDS: Elephant Grass (*Pennisetum purpureum* Schum.), Kinetic Parameters, Non-isothermal Methods.

1 | INTRODUÇÃO

O Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) é uma das gramíneas mais importantes e difundidas em todas as regiões tropicais e subtropicais do mundo.

Seu centro de origem é na África, entre 10° N e 20° S de Latitude, tendo sido descoberto em 1905 pelo coronel Napier, ocorrendo como espécie colonizadora natural em inúmeros países deste continente e foi introduzido no Brasil em 1920, vindo de Cuba. Hoje encontra-se difundido em quase todas as regiões brasileiras (Rodrigues et al., 2001), geralmente em áreas com precipitação pluvial superior a 1000 mm ao ano, porém o mais importante é sua distribuição ao longo do ano, por ser uma forrageira estacional, onde 70-80% de sua produção ocorre no período das águas (Vitor, 2006).

Espécies forrageiras tradicionais, tais como Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.), são úteis para a produção de calor, eletricidade, etanol e biogás (Scholl et al., 2015). Apresenta alta eficiência fotossintética, proporcionada por múltiplas colheitas anuais devido ao seu curto ciclo de produção (4 a 6 meses) e características qualitativas favoráveis, como elevado percentual de fibras e lignina e o alto poder calorífico (Quesada et al., 2005). Este capim tem uma alta produtividade em comparação com o eucalipto e cana de açúcar, produzindo cerca de 40 toneladas de matéria seca por hectare por ano (Woodard e Prine, 1993 e Somerville et al., 2010). Além disso, pode ser cultivada em diferentes tipos de solos, incluindo solos pobres não adequados para a agricultura e a produção de alimentos (Scholl et al., 2015).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da amostra e processos experimentais

Resíduo seco das cultivares do Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) cv. Mott (CEM), Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) cv. Roxo (CER) e Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) cv. Capiaçú (CEC) foram coletadas na área experimental da Escola Agrícola de Jundiá (EAJ/UFRN), em Macaíba. Após ser recolhido, o resíduo de capim foi processado em um moinho de facas (Marconi

MA-430). Em seguida, o material foi separado por peneiramento e utilizou-se as frações de 200 Mesh para as análises de caracterizações. Um estudo termoanalítico foi conduzido pelos seguintes parâmetros: taxa de aquecimento de 10, 20 e 30 °C min⁻¹, em um intervalo de temperatura de 25° a 900 °C, massa de biomassa de aproximadamente 10 mg e vazão de gás de arraste (nitrogênio) de 100 mL min⁻¹ em um balança termogravimétrica SDT Q600 da TA Instruments.

2.2 Estudos experimentais sobre cinética de biomassas encontrados na literatura

Braga et al. (2014) estudaram a cinética da pirólise do capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) que foi pré-tratado por dois processos independentes, através da lavagem com água quente (W-EG) e solução de ácido (AW-EG) para melhorar suas propriedades energéticas e aplicá-lo em um processo de conversão termoquímica em combustível. As biomassas passaram por análise imediata e definitiva; e as cinéticas da pirólise, antes e após os pré-tratamentos, foram avaliadas pela energia de ativação aparente (E_a) para decomposição na gama de temperaturas de maior matéria volátil através do “Model Free Kinetics” usando dados de análise termogravimétrica. Os pré-tratamentos foram eficientes no aumento da matéria volátil e do valor de aquecimento, diminuindo teor de cinzas e umidade, e melhorando seu poder energético para a aplicação no processo de pirólise rápida para a produção de bio-óleo.

Braga et al. (2014) avaliaram as diferenças entre biomassas com a finalidade de serem aplicadas como combustível para a produção de energia. O conhecimento dos parâmetros térmicos e cinética da biomassa no processo de conversão térmica é fundamental, bem como a sua caracterização química e física. Neste trabalho, a energia de ativação aparente necessária para quebrar os laços de hemiceluloses e celulose da casca de arroz e capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) durante a conversão térmica foi avaliada de acordo com os modelos cinéticos de Flynn e Wall e Model Free Kinetics desenvolvidos por Vyazovkin. A casca do arroz e a biomassa de capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) foram caracterizados quanto à umidade, cinzas e matéria volátil por ASTM E871, ASTM E1755, ASTM E872, respectivamente, e carbono fixo por diferença. O percentual de carbono, hidrogênio, azoto, e oxigênio foram determinadas por análise final. O capim-elefante mostrou-se mais adequado para a produção de bio-óleo através de pirólise devido à maior percentagem de, menos teor de cinzas voláteis e menos energia necessária para quebrar os laços de hemicelulose e celulose de casca de arroz no processo de conversão térmica.

Fontes et al. (2014) estudou a cinética da pirólise térmica e catalítica usando o Ti-MCM-41 como catalisador, a fim de avaliar a eficiência da pirólise catalítica em comparação com a pirólise térmica do capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.). Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica e área específica pelo método BET,

para posterior aplicação no processo de pirólise de biomassa. Os modelos cinéticos propostos por Vyazovkin e Flynn-Wall foram utilizados para determinar a energia de ativação aparente envolvida na pirólise térmica e catalítica do capim-elefante e os resultados mostraram que o catalisador utilizado foi eficaz na redução da energia de ativação aparente envolvida na decomposição térmica de grama de elefante.

Osman et al. (2017) estudou a combustão e pirólise de *miscanthus* × giganteus (capim-elefante) usando técnicas de TG/DSC. Neste trabalho, as análises térmicas e cinéticas de *miscanthus* secos e seu carvão foram investigadas para uma melhor compreensão de suas características físico-químicas de combustão e, conseqüentemente, obtendo o maior benefício do processo de combustão. Diferentes modelagens cinéticas foram usadas para calcular a energia de ativação e os parâmetros cinéticos durante a combustão/pirólise, como os métodos ASTM-E698, Flynn-Wall e Ozawa (FWO) e métodos iso-conversacionais diferenciais. Observou-se que os valores de energia de ativação foram 22,3, 40-150 e 40-165 kJ mol⁻¹ para *miscanthus*, respectivamente. .

Silva (2017) avaliou os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e modelo de reação) do processo de pirólise do bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), além de observar as propriedades físico-químicas e térmicas deste resíduo. Para a avaliação dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar foram utilizados os dados de perda de massa em cinco diferentes razões de aquecimento (2, 5, 10, 20 e 30 °C min⁻¹) sob fluxo de nitrogênio (99,997%) aplicado, inicialmente, os métodos isoconversionais de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira Sunose (KAS) para a obtenção dos valores de energia de ativação. Os parâmetros cinéticos avaliados a partir dos métodos isoconversionais demonstraram que dentre os três métodos utilizados o de KAS apresenta melhor aplicação devido aos parâmetros cinéticos apresentarem uma menor diferença quando comparado com os resultados experimentais.

2.3 Estudo cinético da decomposição das cultivares do Capim Elefante

A estimativa dos valores de energia de ativação (E_a) em diferentes razões de aquecimento foi determinada pelos métodos não isotérmicos Model Free Kinetics (Vyazovkin) e Flynn e Wall (ASTM E 1641). Esses valores de energia de ativação são estimados a cada grau de conversão (α). Essa conversão pode ser definida a partir da equação:

$$\alpha = \frac{m_i - m_x}{m_i - m_f} \quad (1)$$

Onde: α – conversão; m_i – massa inicial da amostra; m_f – massa final da amostra; m_x – massa que varia com o tempo (t) ou Temperatura (T).

2.3.1 Model Free Kinetics (Vyazovkin)

O método Model free Kinetics é baseado na teoria de Vyazovkin (Vyazovkin, 1996; Vyazovkin e Sbirrazzuoli, 1997 e Vyazovkin, 1999), e possibilita obter alguns parâmetros cinéticos para reações complexas. O modelo é fundamentado a partir de técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação efetiva (E) em função da conversão (α) da reação química, $E=f(\alpha)$. Neste método assume-se que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Onde: t – Tempo; T – Temperatura; α – Conversão; k(T) – Coeficiente da taxa de reação de Arrhenius; $f(\alpha)$ – Modelo de reação.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

Onde R a constante universal dos gases. Porém a equação (2) é representativa para todo o processo. A partir da equação (4) a energia de ativação é calculada para cada conversão com base na inclinação das retas obtidas plotando-se $\ln(\beta/T^2)$ em função de $1/T$. Método dos Mínimos Quadrados (Regressão Linear) é então utilizado para determinar os coeficientes a_0 e a_1 . A partir do coeficiente a_1 é obtida a energia de ativação ($-E\alpha/R$). Sendo a equação da reta $y = a_0 + a_1.x$.

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{R \cdot A}{E_\alpha \cdot g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R_\alpha} \cdot \frac{1}{T_\alpha} \quad (4)$$

2.3.2 Modelo de Flynn e Wall

Estudos cinéticos, utilizando o modelo proposto por Flynn e Wall (1966), foram desenvolvidos através de dados da análise termogravimétrica com o intuito de ser avaliada a energia de ativação aparente envolvida na quebra das ligações dos biopolímeros (hemicelulose e celulose) constituintes das amostras de capim (CE, CEL e CELix). A faixa de perda de massa selecionada para os estudos cinéticos refere-se à decomposição hemicelulose + celulose (holocelulose), que corresponde ao maior teor de voláteis da amostra. O modelo é apresentado pela equação:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) f(\alpha) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5)$$

Onde: α – conversão; T – temperatura absoluta; A – fator pré-exponencial da equação de Arrhenius; β – taxa de aquecimento constante; E – Energia de ativação; R – Constante dos gases (8,314 J/mol).

$$Ea = \frac{-R}{b} \frac{d \log \beta}{d (1/T)} \quad (6)$$

A energia de ativação do modelo Flynn-Wall é dada por:

Onde: b = constante assumindo $n=1$; β = taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$); T = temperatura de perda de massa ($^{\circ}\text{C}$).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Estudo cinético

3.1.1 Conversão (α)

As curvas de conversão versus temperatura para as amostras de CEM, CER e CEC com as taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, são apresentadas nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 a seguir.

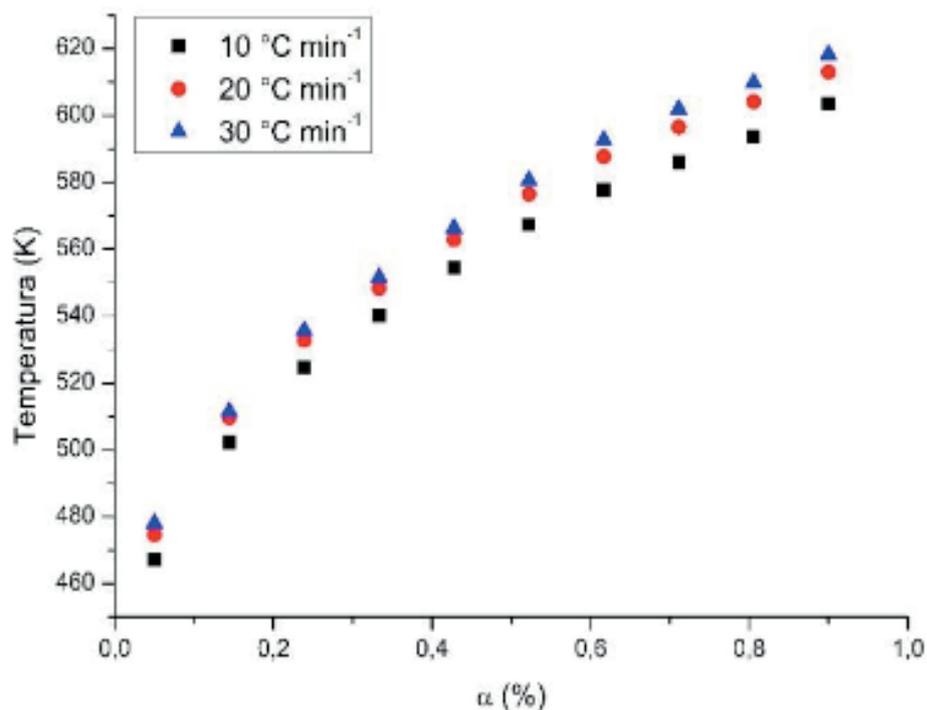


Figura 3.1. Curvas de conversão em função da temperatura para o CEM.

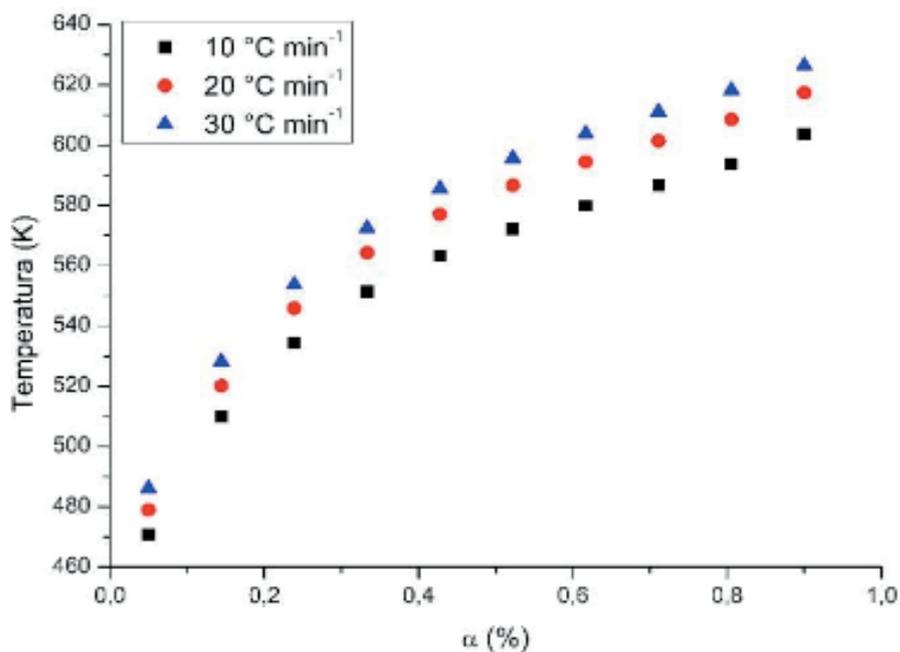


Figura 3.2. Curvas de conversão em função da temperatura para o CER.

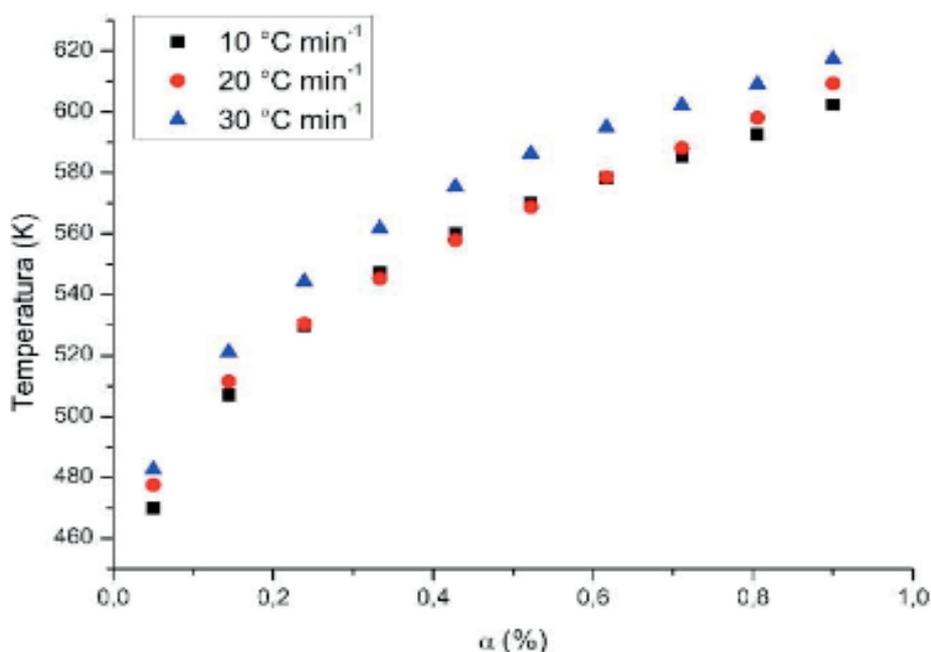
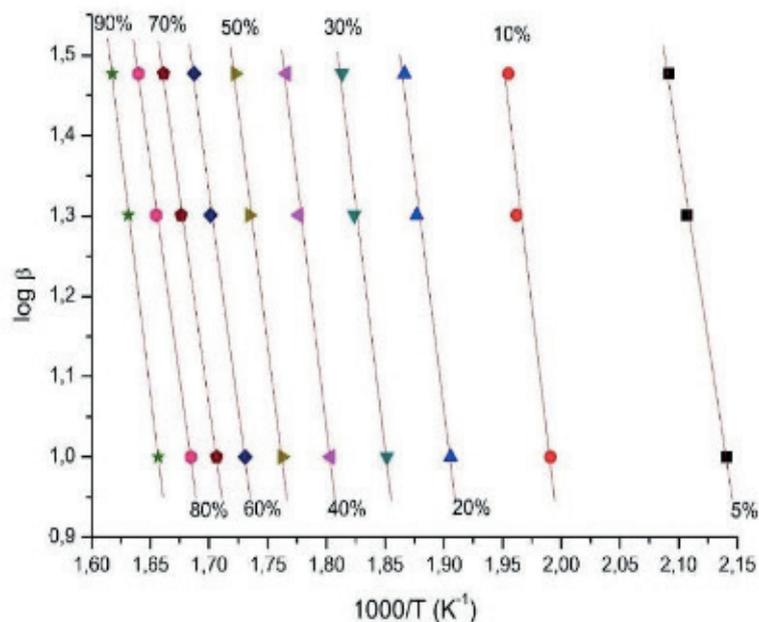


Figura 3.3. Curvas de conversão em função da temperatura para o CEC.

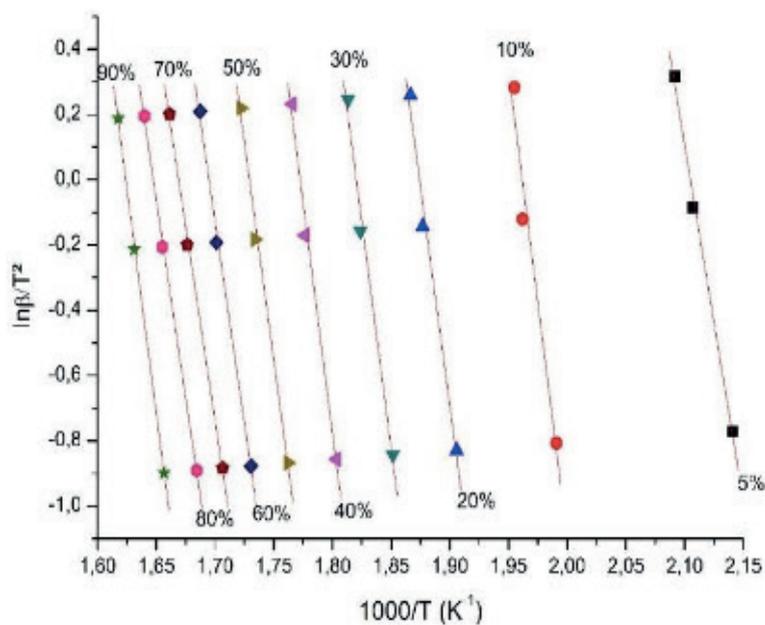
3.1.2 Cálculo da Energia de Ativação

Os valores de energia de ativação em função das conversões são obtidos a partir da aplicação dos métodos Flynn e Wall e Model Free Kinetics (Vyazovkin) para os intervalos de temperaturas fixados com os diferentes níveis de conversão. Esses dados são calculados através do coeficiente angular da inclinação da reta gerada pelos gráficos de $\log\beta$ versus $1000/T$ e $\ln\beta/T^2$ versus $1000/T$ respectivamente apresentados

pelas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6. A faixa de temperatura utilizada para essa cinética engloba as temperaturas correspondentes a degradação da holocelulose (hemicelulose e celulose) que vai de 150 à 370 °C (423 à 643 K).

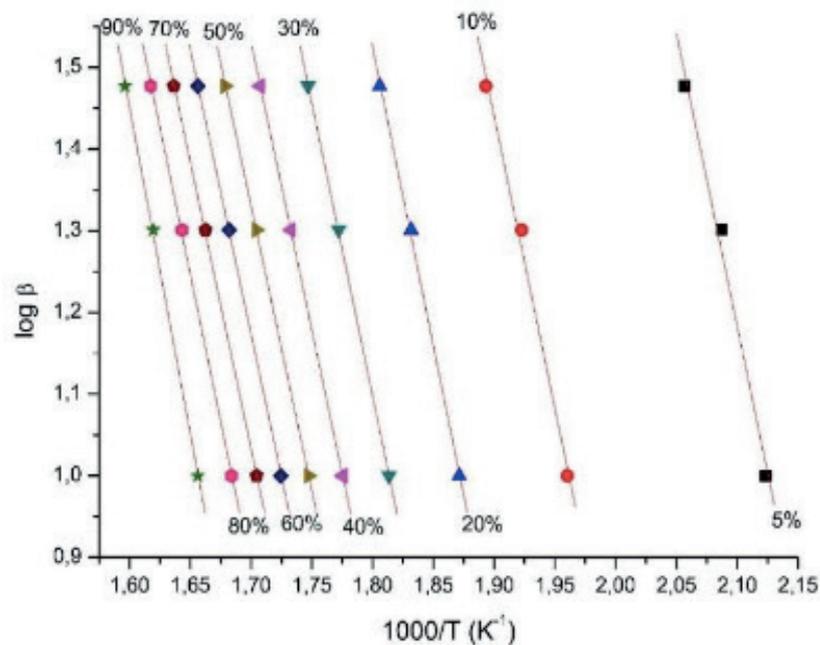


(a)

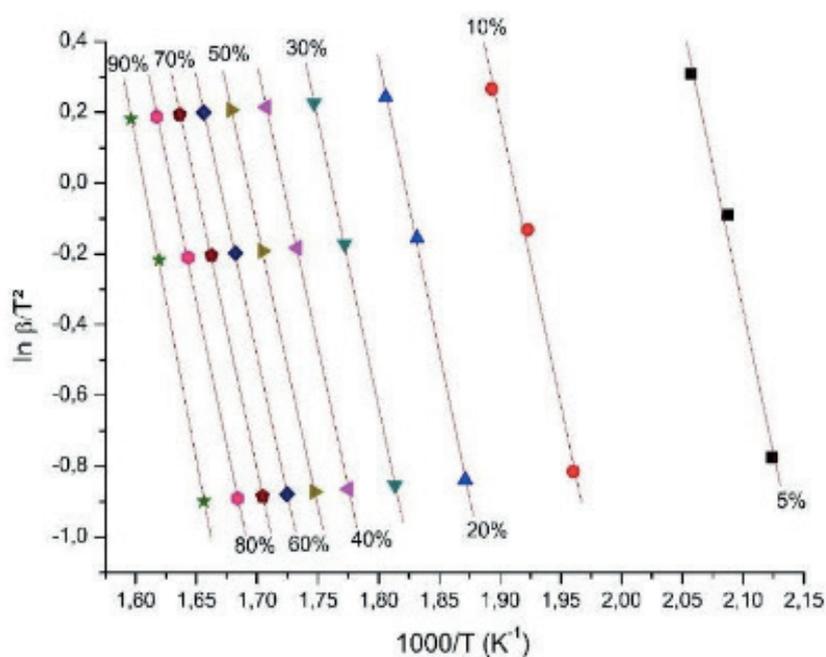


(b)

Figura 3.4. Logaritmos das razões de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da etapa de decomposição térmica da biomassa CEM sendo (a) Flynn e Wall e (b) Model Free Kinetics (Vyazovkin).

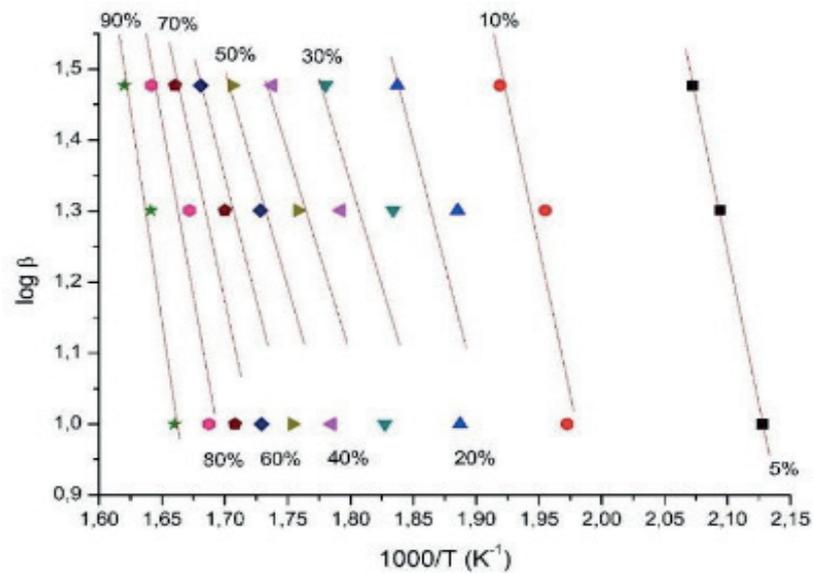


(a)

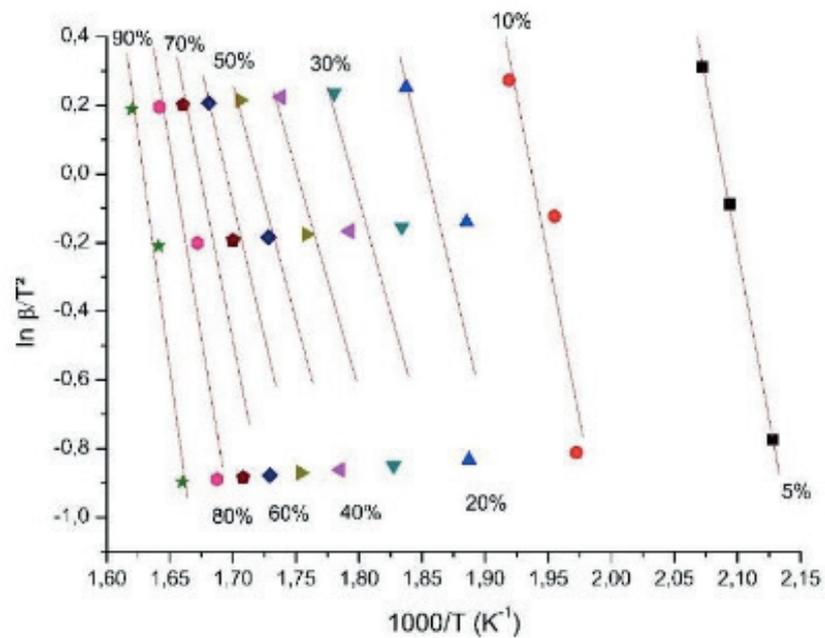


(b)

Figura 3.5. Logaritmos das razões de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da etapa de decomposição térmica da biomassa CER sendo (a) Flynn e Wall e (b) Model Free Kinetics (Vyazovkin).



(a)



(b)

Figura 3.6. Logaritmos das razões de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da etapa de decomposição térmica da biomassa CEC sendo (a) Flynn e Wall e (b) Model Free Kinetics (Vyazovkin).

Os resultados dos logaritmos das análises de Flynn e Wall e Vyazovkin para a faixa de temperatura determinada foram semelhantes para o CEM e o CER, o que mostra que ambos os métodos não-isotérmicos foram adequados para explicar o processo de degradação térmica dessas biomassas.

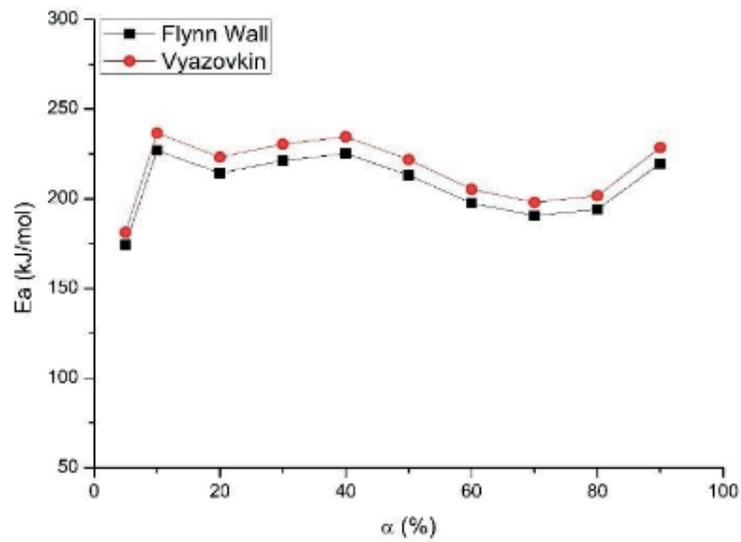


Figura 3.7. Curvas da energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) para o CEM.

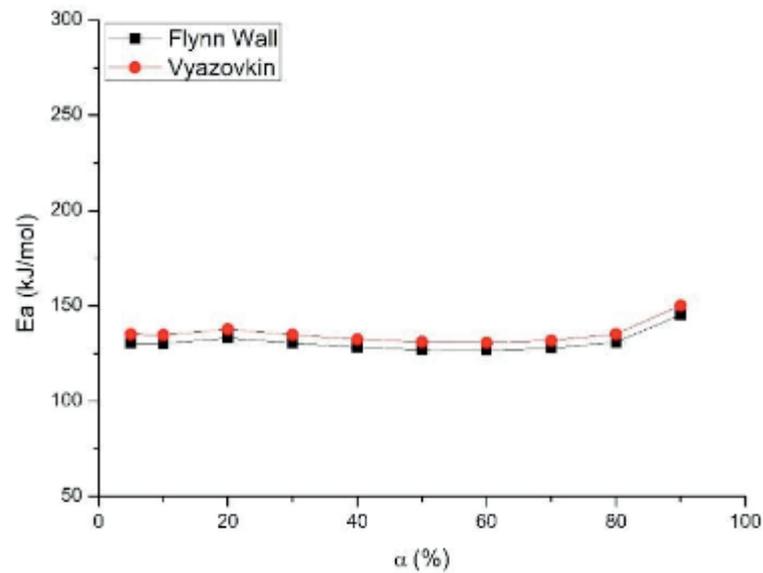


Figura 3.8. Curvas da energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) para o CER.

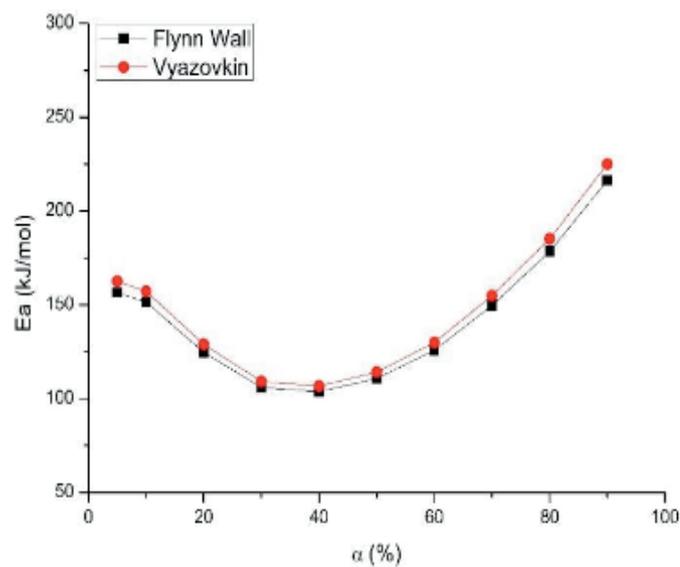


Figura 3.9. Curvas da energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) para o CER.

Assim como no estudo de Leiva (2005) curvas de E_a em função da conversão nota-se este comportamento caracterizado por processos complexos, pois cada amostra apresentou curvas características. O CER apresentou uma curva mais estável que as demais. Observa-se que o CEM teve uma E_a média maior que os demais capins estudados CEC e CER. As energias de ativação para as amostras apresentaram uma tendência ascendente nas conversões de 80 a 90%, podendo indicar que a conversão implica em uma mudança no mecanismo de decomposição pirolítico (Wang et al., 2016; Vyazovkin et al., 2011 apud Gogoi et al., 2018). No entanto, de acordo Yao, et al., 2008 (apud Gogoi et al., 2018) a maior ênfase deve ser dada ao intervalo de conversão de 10 a 60 % em vez de todo o processo, já que esse intervalo pode fornecer maior simplificação e uma forma mais significativa de decomposição de modelagem cinética de fibras naturais. Na tabela 3.1 as relações lineares ($R^2 > 0,9$) para os intervalos de 5 a 90 % das biomassas CEM e CER indicam uma boa precisão dos dados cinéticos para as faixas de conversão. As faixas de 20 a 70 % para o CEC apresentaram dados muito imprecisos, indicando que os dois métodos não isotérmicos com ajuste linear não foram confiáveis para descrever os parâmetros cinéticos da amostra.

Conversão α (%)	Flynn e Wall E_a (kJ/mol)						Model-free kinetics E_a (kJ/mol)					
	CEM	R^2	CER	R^2	CEC	R^2	CEM	R^2	CER	R^2	CEC	R^2
5	174,21	0,9920	130,36	0,9792	156,48	0,99887	181,28	0,9918	135,13	0,9786	162,62	0,99884
10	227,00	0,9284	130,16	0,9870	151,56	0,76793	236,66	0,9272	134,75	0,9866	157,28	0,76228
20	214,35	0,9734	133,14	0,9982	124,68	0,28603	223,26	0,9729	137,78	0,9981	128,91	0,27018
30	221,30	0,9783	130,45	0,9998	105,99	5,41166E-4	230,50	0,9779	134,88	0,9998	109,18	-0,02029
40	225,27	0,9829	128,20	0,9999	103,74	-0,02168	234,62	0,9825	132,46	0,9999	106,77	-0,04345
50	213,17	0,9886	126,97	0,9999	110,83	0,08044	221,83	0,9884	131,13	0,9999	114,17	0,05975
60	197,55	0,9945	126,67	0,9997	125,81	0,25881	205,36	0,9944	130,78	0,9997	129,90	0,24137
70	190,60	0,9968	127,74	0,9995	149,70	0,51432	198,02	0,9967	131,87	0,9994	155,00	0,50256
80	194,10	0,9979	131,00	0,9990	178,48	0,78336	201,66	0,9978	135,27	0,9989	185,23	0,77807
90	219,75	0,9990	145,26	0,9990	216,36	0,9353	228,60	0,9989	150,23	0,9990	225,04	0,93385
E_a média	207,73		131,00		142,36*		216,18		135,43		193,83*	

Tabela 3.1. Energias de ativação obtidas pelos métodos Flynn e Wall e Model-free kinetics nas conversões de 5 a 90% para as amostras CEM, CER e CEC.

*Considerando R^2 maiores que 0,9.

4 | CONCLUSÕES

Os resultados dos logaritmos das análises de Flynn e Wall e Vyazovkin para a faixa de temperatura determinada foram semelhantes para o CEM e o CER, e

apresentaram valores de R^2 maiores que 0,9, o que mostra que ambos os métodos não-isotérmicos foram adequados para explicar o processo de degradação térmica dessas biomassas. Porém para o CEC, os intervalos de conversão de 20 a 70 % apresentaram dados muito imprecisos, indicando que os dois modelos com ajuste linear não foram confiáveis para descrever os parâmetros cinéticos da amostra.

REFERÊNCIAS

BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; AQUINO, F. M.; FREITAS, J. C. O.; MELO, M. A. F.; BARROS, J. M. F.; Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014.

BRAGA, R.M., COSTA, T.R., FREITAS, J.C.O., BARROS, J.M.F., MELO, D.M.A., MELO, M.A.F. Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. *J Therm Anal Calorim* 117, 1341–1348, 2014.

GOGOI, M., KONWAR, K., BHUYAN, N., BORAH, R.C., KALITA, A.C., NATH, H.P., SAIKIA, N. Assessments of pyrolysis kinetics and mechanisms of biomass residues using thermogravimetry. *Bioresource Technology Reports* 4, 40, 2018.

LEIVA, C. R. M. O emprego da termogravimetria na determinação da energia de ativação no processo de combustão de óleos combustíveis. *Dissertação (Mestrado)*. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2005.

QUESADA, D. M. Parâmetros quantitativos e qualitativos da biomassa de genótipos de capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) com potencial para uso energético, na forma de carvão vegetal. 86 f. *Tese (Doutorado)* – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2005.

RODRIGUES, L.R.A.; MONTEIRO, F.A.; RODRIGUES, T.J.D. Capim-elefante. In: PEIXOTO, A.M., PEDREIRA, C.G.S., MOURA, J.V., FARIA, V.P. (Eds.) *SIMPÓSIO SOBRE MANEJO DA PASTAGEM*, 17, 2ª edição. Anais... Piracicaba: FEALQ, 203-224, 2001.

SCHOLL, A.L., MENEGOL, D., PITARELO, A.P., FONTANA, R.C., FILHO, A.Z., RAMOS, L.P., DILLON, A. J.P., CAMASSOLA, M. Elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum.) pretreated via steam explosion as a carbon source for cellulases and xylanases in submerged cultivation. *Industrial Crops and Products (Print)* 70, 280-291, 2015.

SILVA, J.C.G. Estudo dos parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar *Dissertação (Mestrado)* – Universidade Federal da Paraíba/CEAR, 2017.

SOMERVILLE, C., YOUNGS, H., TAYLOR, C., DAVIS, S.C., LONG, S.P. Feedstocks for lignocellulosic biofuels *Science*, 329 pp. 790–792, 2010.

VITOR, C.M.T. Adubação nitrogenada e lâmina de água no crescimento do capim-elefante. 77f. *Tese (Doutorado)* – Universidade Federal de Viçosa, 2006.

WOODARD, K.R., PRINE, G.M. Dry matter accumulation of elephant grass: energy cane and elephant millet in a subtropical climate. *Crop Sci.* 33, 818–824, 1993.

VYAZOVKIN S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. *Int J Chem Kinet.* 28, 95–101, 1996.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments. *Analytica Chimica Acta* 355, 175-180. 1997.

VYAZOVKIN S., WIGHT C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochim Acta.* 340–341, 53–68, 1999.

USO DA ENERGIA SOLAR NA DESTILAÇÃO DO ETANOL APLICADO NA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE COCO

Data de submissão: 23/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Uberaba – Minas Gerais

<http://lattes.cnpq.br/9680475824447820>

Lucas Rodrigo Custódio Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Departamento de Química
Uberaba – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/9281477228100823>

Marina Barbosa Maluf Ribeiro

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Departamento Engenharia Química
Uberaba – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/4141996792834715>

Amanda Dornelas Oliveira

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Departamento Engenharia Química
Uberaba – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/1038731583779846>

Caroline Santos Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Departamento Engenharia Química
Uberaba – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/0354040436518609>

Érica Victor de Faria

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – Minas Gerais
<http://lattes.cnpq.br/9209918562242436>

Kássia Graciele dos Santos

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Departamento Engenharia Química

RESUMO: O uso da energia solar como fonte de energia renovável tem se tornado uma boa alternativa sustentável nos dias de hoje e seu emprego tem crescido. Os destiladores solares têm como fonte de energia a luz solar, afim de tornar o processo de destilação mais sustentável. Nesse contexto, o presente trabalho consistiu em destilar uma mistura de etanol e óleo de coco com a intenção de reuso do solvente em futuros experimentos, de maneira a tornar o processo mais econômico e sustentável. Para o processo de destilação, construiu-se um destilador solar de duas vertentes variando-se três volumes de mistura a serem colocados para destilação em batelada, a fim de estudar a influência da espessura da película na eficiência da recuperação do solvente. Obteve-se um rendimento máximo de 84,2% e a espessura de líquido ótima obtida através dos experimentos foi de 0,16 cm, na qual, obteve-se a maior taxa de recuperação do álcool. O presente trabalho apresentou um processo de destilação completamente sustentável e sem gastos energéticos.

PALAVRAS-CHAVE: Energia Solar. Etanol. Destilação Solar. Sustentabilidade.

THE USE OF SOLAR ENERGY IN THE ETHANOL DISTILLATION APPLIED IN COCO OIL EXTRACTION

ABSTRACT: The use of solar energy as a renewable energy source has become a good sustainable alternative today and its employment has grown. Solar distillers are powered by sunlight to make the distillation process more sustainable. In this context, the present work consisted of distilling a mixture of ethanol and coconut oil with the intention of solvent reuse in future experiments, in order to make the process more economical and sustainable. For the distillation process, a two-strand solar distiller was constructed by varying three volumes of mixture to be placed for batch distillation in order to study the influence of film thickness on solvent recovery efficiency. A maximum yield of 84.2% was obtained and the optimum liquid thickness obtained through the experiments was 0.16 cm, where the highest alcohol recovery rate was obtained. The present work was satisfactory in relation to the proposed objectives, presenting a completely sustainable process and without energy expenditure.

KEYWORDS: Solar Energy. Ethanol. Solar Distillation. Sustainability.

1 | INTRODUÇÃO

Uma extensa lista de trabalhos têm sido relatados na literatura quanto o uso da energia solar empregado nos processos de destilação da água, seja para obtenção de água potável (SOARES, 2004;) ou para tratamento de efluentes (SOUZA 2010), visando melhorar a qualidade dos mesmos para despejo.

Sabe-se que a destilação é uma Operação Unitária que integra o conjunto das operações baseadas na transferência de massa. O mecanismo subentendido a esta operação de separação é o do equilíbrio líquido/vapor. Ao fornecer calor a uma mistura líquida, se promovermos a sua vaporização parcial, obtemos duas fases, uma líquida e outra de vapor, que têm composições diferentes. As aplicações industriais do processo de destilação são várias, sendo uma das mais conhecidas a separação de misturas de hidrocarbonetos na indústria petroquímica.

A aplicação do processo de destilação solar foi estudada para a finalidade de recuperação de etanol, empregado anteriormente como solvente na extração de oleoresina de coco (*Cocos nucifera*) cuja concentração em extrato etanólico permitiu que a destilação se mostrasse vantajosa na possível reutilização.

No processo de extração por solvente, normalmente utiliza-se o hexano como solvente, que tem ponto de ebulição ao redor de 70°C. Apesar de seu alto poder extrativo, o hexano começou a perder espaço como solvente no mercado a partir do final da década de 1970, visto que nesse período teve um aumento no preço de derivados de petróleo e sua alta toxicidade (CRUZ, 2012-b).

O etanol tem ganhado espaço como solvente, pois trata-se de uma substância que é polar, biodegradável, não tóxico e possui grande potencial para a extração de óleo (TOMAZIN JUNIOR, 2008). Dessa forma, este se destaca como sendo uma boa

alternativa para a substituição do hexano como solvente de extração sem perdas de rendimento.

Devido à alta produção nacional, a utilização do etanol como solvente para a extração de óleos se tornou atrativa (RODRIGUES, 2011). Além disso, apresenta baixo custo, disponibilidade e independe do mercado internacional.

A destilação é um processo que utiliza o calor para separar os componentes de uma mistura homogênea com base na diferença de suas temperaturas de ebulição. Devido ao fato da energia solar ser uma fonte de energia limpa, abundante e inesgotável, sua utilização em diversos processos, como na destilação solar, desperta grande interesse e vem sendo objeto de diversos estudos atualmente. De acordo com Arslan (2012), o processo de destilação solar tem um futuro promissor, sendo esta uma fonte de energia limpa e abundante, sendo assim um método acessível a todos.

A destilação solar pode ser dividida como direta (passiva) e indireta (ativa). O sistema passivo recebe energia proveniente apenas do sol e já no caso da ativa, o sistema recebe além da radiação solar, uma parcela extra de calor advinda de outra fonte de energia (JORGE, 2011). Sabe-se que, em relação à produtividade, a destilação solar ativa possui vantagens com relação à passiva, porém do ponto de vista ambiental, a destilação passiva é mais favorável visto que utiliza apenas uma fonte de energia limpa, o sol (TIWARI et al. 2007).

Existem alguns parâmetros influentes na destilação solar, que Garg et al. (1976) cita sendo os parâmetros climáticos, como por exemplo, a radiação solar, a velocidade do vento, a temperatura do ambiente, as condições do céu e a umidade. Ainda de acordo com o autor, os ventos aumentam a produtividade do destilador, elevando a taxa de condensação.

Além dos fatores climáticos, o design do destilador e sua disposição influenciam bastante na eficiência térmica do mesmo, bem como nos rendimentos. Quanto ao ângulo de inclinação da cobertura, comumente admite-se que a melhor inclinação para a cobertura é a soma da latitude local mais 15° .

A destilação realizada em destilador solar do tipo tanque raso (basin type) é um processo bastante simplificado, semelhante ao processo natural. A radiação solar esquentando o líquido contido no tanque (ou cuba rasa de material específico) construído ou não com material escuro (a fim de reter calor). O líquido se vaporiza e o vapor se condensa na cobertura de vidro (que tem uma temperatura mais baixa). A lâmina de água destilada é então coletada em uma canaleta construída na parte interna lateral do destilador.

A energia solar fica retida no equipamento devido ao vidro ter transparência alta. Quando o líquido evapora, as impurezas com menor poder de evaporação ficam retidas no fundo do equipamento. Ao manter a cobertura de vidro inclinada, evita-se o retorno das gotas do líquido para o tanque. Os melhores materiais para a cobertura são os vidros temperado ou comum. Os plásticos não são tão apropriados porque podem gerar um efeito chamado de wetttable - em que gotas de água não se fixam

bem à cobertura e acabam por cair de volta no tanque (MALUF, 2005).

2 | METODOLOGIA

2.1 Construção da Unidade Destiladora

Baseado nas informações coletadas na revisão da literatura optou-se pela construção de um destilador do tipo tanque raso, constituído por uma cobertura de vidro tipo telhado duas vertentes. Seu interior possui um recipiente revestido por uma cobertura preta, no qual fica contida a mistura a ser destilada, canaletas em suas laterais inferiores e recipientes para a coleta do condensado.

Para construção do destilador, utilizou-se como base as medidas de um destilador construído por Faria et.al. (2015), porém de outra geometria. Primeiramente, realizou-se a confecção da cobertura de vidro no formato de um telhado, apresentada na Figura 1. Tal geometria foi escolhida devido à sua maior superfície de condensação, a fim de facilitar a passagem do vapor de álcool para o estado líquido. De acordo com a literatura, o melhor ângulo para a cobertura, a fim de maximizar a incidência solar é a latitude local mais 15° , logo, considerando a latitude da cidade de Uberaba 19° aproximadamente, o ângulo de inclinação da cobertura de vidro foi de 34° .

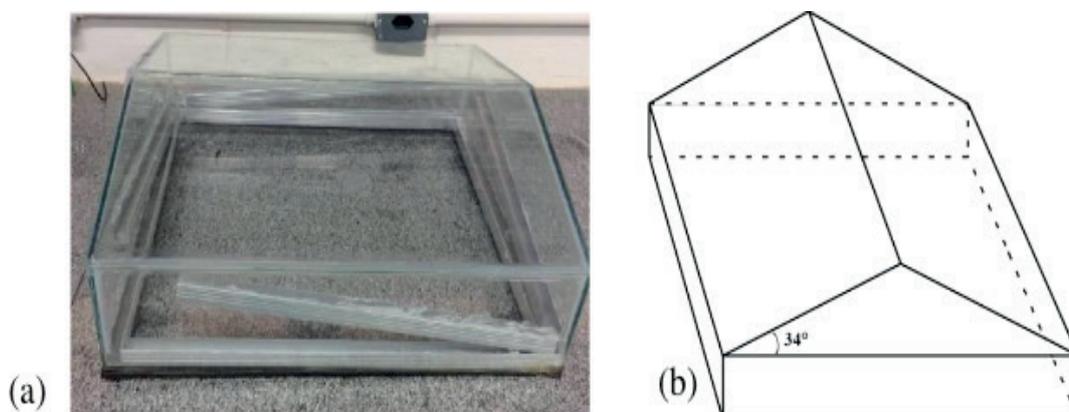


Figura 1: Cobertura do destilador: (a) Aspecto da cobertura e canaletas de alumínio; (b) representação esquemática e ângulo de inclinação

Fonte: Autores (2017).

Toda a unidade experimental utilizada para os experimentos de destilação é composta por uma mesa de tampo quadrado de madeira, onde é apoiada uma bacia de alumínio coberta com tinta preta. Por cima da bacia, como um telhado, está a cobertura de vidro construída. Nas paredes da cobertura há canaletas de alumínio para a coleta do álcool condensado (Figura 1). O líquido desce por mangueiras para dois recipientes de vidro graduados. As mangueiras foram coladas na saída das canaletas com cola de silicone.

Entre a bacia e a mesa, foi colocado uma placa quadrada de isopor revestida

com papel filme preto fosco. O interior da bacia foi pintado com tinta automotiva preta fosca. Nas bordas da cobertura de vidro, que ficava em contato com o isopor, foram coladas com cola silicone, tiras de borracha. Também para auxiliar na vedação do equipamento, amarrou-se elásticos em sua volta para pressionar a cobertura de vidro sobre a base de isopor como mostrado na Figura 2. A amostra utilizada para a destilação foi uma mistura de óleo e álcool de concentração 0,12%. Foram utilizados cinco termopares e um multímetro.

Nas duas extremidades do destilador por onde o álcool escoava, foram fixadas duas mangueiras de ¼ in de diâmetro. Na saída das mangueiras haviam recipientes de vidros graduados para a coleta do álcool condensado.

Foi empregada uma bacia de alumínio de dimensão 45x45x7 cm, que foi pintada em seu interior com tinta automotiva de cor preta fosca, a fim de uma melhor absorção da radiação solar. Apoiou-se a bacia em uma superfície de isopor revestido com papel filme fosco, para o auxílio na vedação. Encaixou-se a estrutura de vidro sobre a bacia e foi utilizada uma mesa de madeira como suporte para o destilador, a qual também possuía dois buracos em suas extremidades para a passagem das mangueiras.

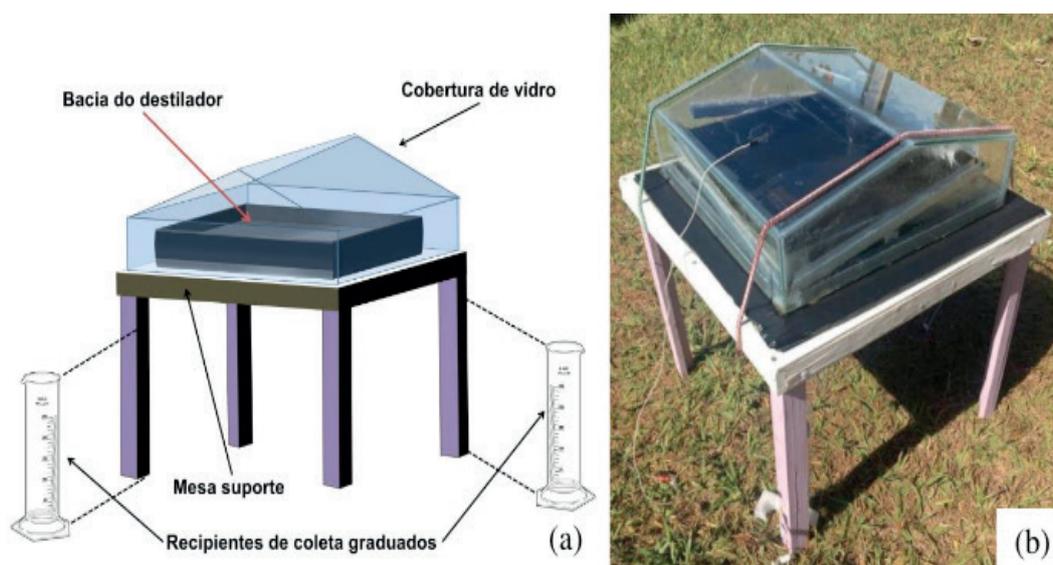


Figura 2: Destilador solar construído: (a) Representação esquemática; (b) Unidade em operação.

Fonte: Autores (2017).

2.2 Processo de Destilação

Com a construção da unidade experimental finalizada, foram feitos os experimentos de destilação empregando o destilador solar. Determinou-se três volumes de amostra para realizar o procedimento: 500, 750 e 1000 mL da mistura. Para cada volume, é possível calcular a espessura da película de líquido que preenche a bacia, através de sua área superficial. Os testes foram feitos com três volumes distintos com a finalidade de estudar a influência da espessura de líquido na eficiência da destilação.

O destilador foi montado em local com alta incidência de radiação solar durante o decorrer do experimento. Os experimentos foram realizados em dias com clima

ameno e baixa nebulosidade no local de operação. A cada trinta minutos, media-se o volume de álcool coletado nos recipientes e as seguintes temperaturas: do ar dentro do destilador, do lado de dentro e do lado de fora da cobertura de vidro, da parede interior da bacia e do líquido dentro da bacia. As temperaturas foram medidas utilizando termopares tipo K.

Os fatores meteorológicos como a velocidade do vento, dados de radiação solar e temperatura ambiente foram obtidos pelo site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), por meio da central meteorológica localizada na Unidade II do Campus Univerdecidade da UFTM, em Uberaba.

2.3 Aspectos Quantitativos do Processo de Destilação

A fim de determinar a espessura de filme ótima que maximiza a eficiência do processo de destilação, calculou-se a espessura através da Equação 1:

$$e = \frac{V_{bacia}}{A} \quad (1)$$

Sendo e a espessura de líquido na bacia (cm), V_{bacia} o volume ainda disponível na bacia (m^3) e A é a área útil da bacia do destilador (m^2).

Um aspecto muito importante a ser analisado no destilador é sua eficiência, a qual expressa de acordo com a Equação 2, a relação entre a radiação solar incidente sobre o destilador e o calor transferido pela evaporação-condensação (DUFFIE; BECKMAN, 1991).

$$\eta = \frac{q_e}{A \cdot I} = \frac{m_p \cdot h_{vap}}{A \cdot I} \quad (2)$$

em que η é a eficiência do destilador, q_e é a quantidade de calor transferida pelo processo de evaporação-condensação, m_p é a taxa de destilado produzido ($Kg \cdot h^{-1}$), h_{vap} é o calor latente de vaporização do líquido a ser destilado ($Kcal \cdot Kg^{-1}$) e I é a radiação solar incidente durante a operação ($Kcal \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$).

Também foi possível analisar a variação das temperaturas e velocidade do vento durante a operação, bem como suas influências na produtividade volumétrica P_v do destilador. Esta foi calculada pela Equação 3, na qual V é o volume de álcool coletado (mL).

$$P_v = \frac{V}{A} \quad (3)$$

A eficiência do destilador foi estimada utilizando a Equação 4.

$$\eta = \frac{m_P \cdot h_{vap}}{A \cdot I} \cdot 100 = \frac{P_m \cdot h_{vap}}{I} \cdot 100 \quad (4)$$

Em que P_m a produtividade mássica ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Para o cálculo da produtividade mássica, usou-se a densidade do álcool como sendo $0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

2.4 Destilação por alimentação contínua

Posterior a realização dos experimentos em batelada, os cálculos efetuados acerca da espessura ideal de líquido para o processo, permitiram determinar a espessura da lâmina de líquido em que a destilação é maximizada e a vazão que deve ser alimentada, de acordo com a área útil da bacia. Neste intuito, foi avaliada a performance do destilador frente a alimentação contínua realizada através de uma bomba peristáltica.

Foram feitos dois experimentos com duração de duas horas cada e efetuada a leitura das medidas de temperaturas a cada 10 minutos plotadas em gráfico. Também foram obtidas novas medidas para o rendimento global de coleta de destilado e novos valores para a eficiência térmica do destilador.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Influência das Condições Meteorológicas no Processo De Destilação

Durante os experimentos, mediu-se as temperaturas mais relevantes no processo, sendo elas: do líquido dentro da bacia, da parede interna da bacia, do ar dentro do destilador e da parte interna e externa da cobertura de vidro. Para analisar a influência da velocidade do vento na variação das temperaturas medidas, foram obtidos os dados meteorológicos para cada hora na cidade de Uberaba através do site do INMET. Todos os experimentos foram realizados por 2 h, tendo início às 10 horas e término quando o líquido presente na bacia se esgotasse.

A Figura 3 mostra a variação das temperaturas medidas e da velocidade do vento em cada intervalo de tempo para cada experimento. A velocidade do vento interfere nas temperaturas, pois, o vento, ao passar por uma superfície, troca calor com a mesma através do processo de convecção. Como é possível observar nos gráficos, quando a velocidade do vento aumenta, as temperaturas diminuem. Isso é favorável, pois uma menor temperatura na superfície da cobertura, favorece a condensação do álcool para recuperação. Porém, um grande aumento na velocidade do vento pode fazer com que a temperatura da bacia diminua, prejudicando o processo de evaporação.

Outro fator que influencia na variação da produtividade do destilador, é a radiação solar. Dessa forma, estudou-se também a interferência da radiação na produtividade, como pode ser observado na Figura 4. Através dos dados de produtividade volumétrica e radiação em função do tempo, fica evidente a influência direta da radiação solar

na produtividade do destilador. A radiação solar atua como fonte energética para a processo, fazendo com que as temperaturas de operação se elevem, e, com isso, a produtividade.

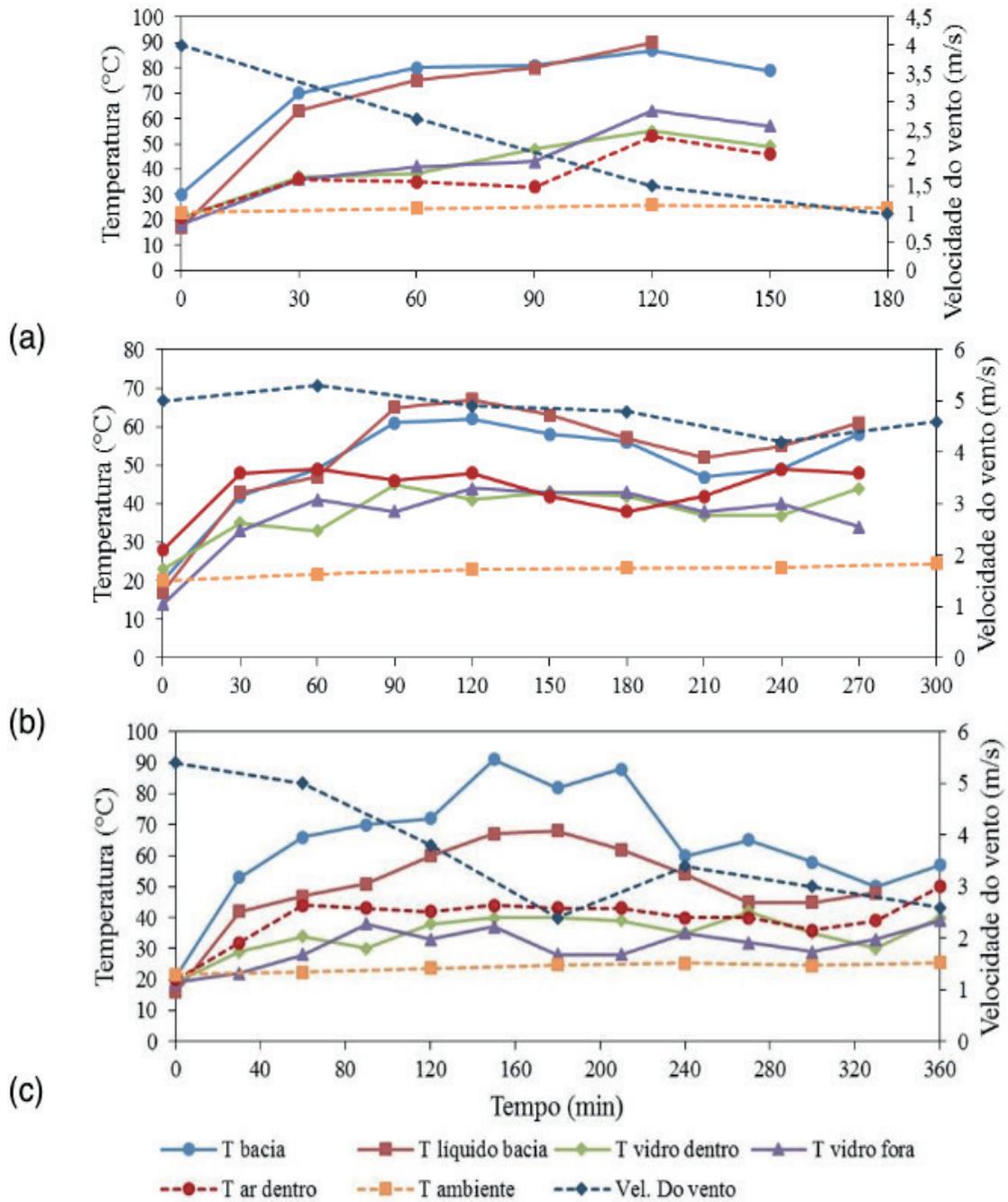


Figura 3. Temperaturas medidas e dados obtidos no INMET para o experimento com volumes iniciais de: (a) 500 mL; (b) 750 mL; (c) 1000 mL.

Fonte: Autores (2017)

3.2 Estudo da Espessura de Líquido Ótima Para o Processo

Um dos objetivos do presente trabalho foi a determinação da espessura de líquido ótima na bacia para uma melhor eficiência de recuperação do álcool. Assim, calculou-se a espessura do filme para cada intervalo de tempo. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 1. É possível observar que para os intervalos de tempo em que

houveram um maior volume coletado (valores em **negrito**), as espessuras de líquido para cada experimento ficaram bem próximas entre si, em torno de 0,16 cm. Dessa forma, pode-se concluir que a espessura de líquido na bacia que promove a maior taxa de evaporação é por volta de 0,16 cm, que equivale a 324 mL de mistura no interior da bacia.

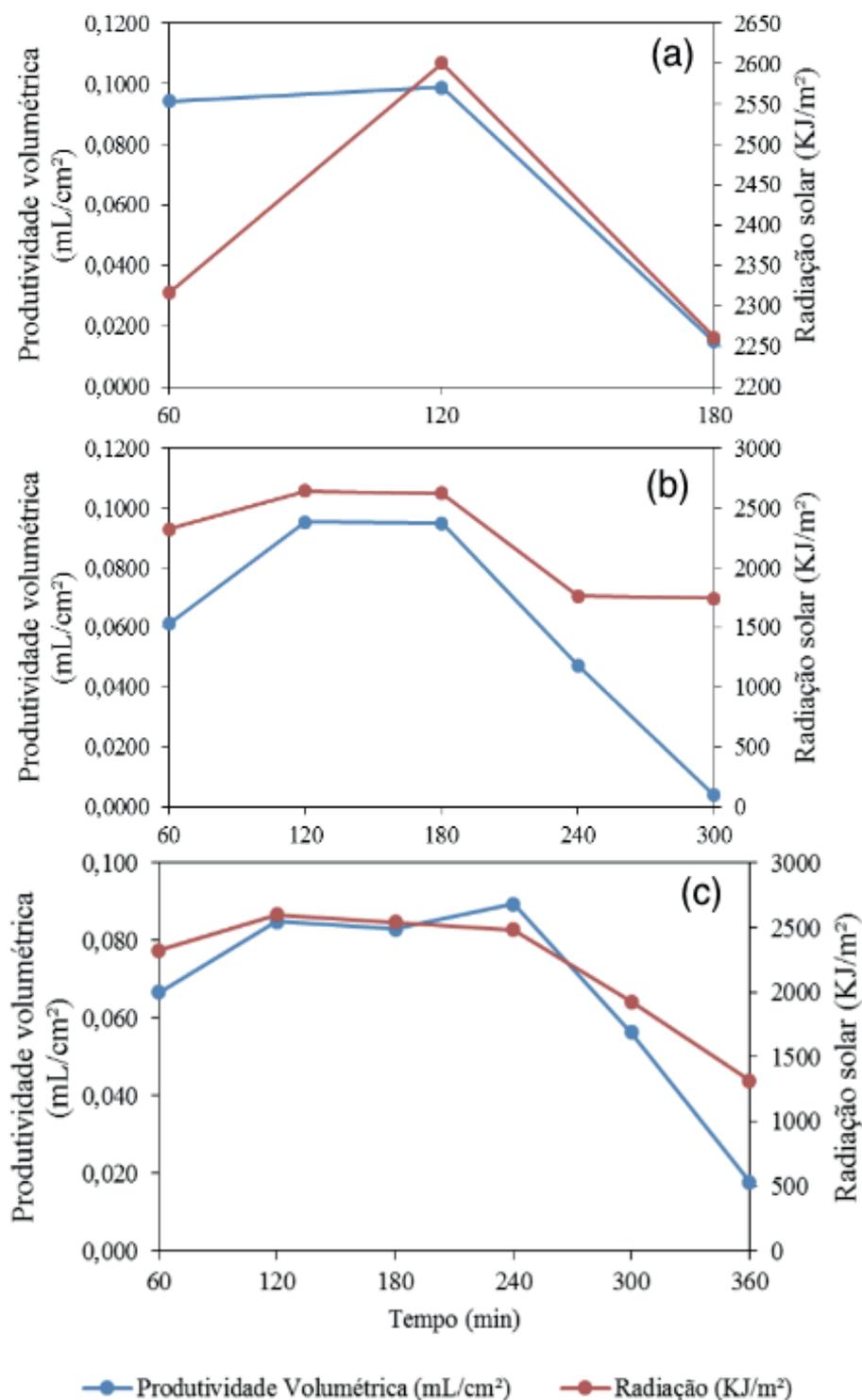


Figura 4. Gráfico de produtividade versus radiação solar para o experimento com: (a) 500 mL; (b) 750 mL; (c) 1000 mL.

Tempo (min)	1000 mL		750 mL		500 mL	
	V (mL)	Espessura (cm)	V (mL)	Espessura (cm)	V (mL)	Espessura (cm)
0	0	0,494	0	0,370	0	0,247
30	46	0,471	43	0,349	70	0,212
60	89	0,427	81	0,309	121	0,153
90	85	0,385	108	0,256	87	0,110
120	87	0,342	85	0,214	113	0,054
150	64	0,311	112	0,159	30	0,039
180	104	0,259	80	0,119		
210	71	0,224	63	0,088		
240	110	0,170	33	0,072		
270	77	0,132	8	0,068		
300	37	0,114				
330	23	0,102				

Tabela 1. Espessura de líquido no tempo para cada experimento.

Fonte: Autores (2017)

3.3 Análise da Eficiência do Destilador

Utilizando a Eq. 4 (eficiência), calculou-se a eficiência em cada intervalo de tempo durante a operação do destilador. Esses valores podem ser observados na Tabela 2. Também foi calculado o rendimento considerando que a quantidade de óleo processo através da razão de líquido final presente na mistura inicial é tão baixa que coletado e o inicial inserido na bacia (Tabela 3), pode ser desprezada.

Pelos valores das tabelas, observa-se que a eficiência do destilador em todos os experimentos, se mostrou baixa, sendo que o valor máximo foi de 26,86% no experimento 1. Consta-se em diversas referências que experimentos realizados na Índia mostraram valores de perdas comuns de um destilador solar. Tais perdas se devem à reflexão da radiação incidente no vidro (10%), convecção do vidro para o ambiente (12,2%), absorção no vidro (10%), radiação da cobertura de vidro para o ambiente (3,7%), condução da base do recipiente (16%) e outras perdas devido aos vazamentos de calor (9,7%) (McCracken, 1985, apud Maluf, 2005). Dessa forma, pode-se esperar que a eficiência térmica de um destilador solar apresente valores baixos. Por outro lado, o destilador construído apresentou ótimos valores para a produtividade volumétrica e eficiência de separação, fornecendo valores de rendimento acima de 80%.

V ₀ =500 mL				
Tempo (min)	Radiação (kJ.m ⁻² .h ⁻¹)	Pv (mL.cm ⁻² .h ⁻¹)	Taxa (mL.min ⁻¹)	Eficiência Térmica (%)
60	2316	0,0943	3,183	26,86
120	2601	0,0988	3,33	25,05
180	2261	0,0148	0,50	4,32
V ₀ =750 mL				

Tempo (min)	Radiação (kJ.m-2.h-1)	Pv (mL.cm-2.h-1)	Taxa (mL.min-1)	Eficiência Térmica (%)
60	2324	0,0612	2,07	17,38
120	2641	0,0953	3,22	23,80
180	2624	0,0948	3,20	23,83
240	1762	0,0474	1,60	17,75

V0=1000 mL

Tempo (min)	Radiação (kJ.m-2.h-1)	Pv (mL.cm-2.h-1)	Taxa (mL.min-1)	Eficiência Térmica (%)
60	2322	0,067	2,25	18,94
120	2602	0,085	2,87	21,53
180	2541	0,083	2,80	21,54
240	2486	0,089	3,02	23,72
300	1925	0,056	1,90	19,29

Tabela 2. Eficiência térmica para o experimento com V0= 500, 750 e 1000 mL.

Fonte: Autores (2017)

	Volume inicial (mL)	Volume final (mL)	Rendimento (%)
Experimento 1	500	421	84,20
Experimento 2	750	613	81,73
Experimento 3	1000	806	80,60

Tabela 3. Eficiências de separação obtidas para cada experimento

Fonte: Autores (2017)

3.4 Destilação por alimentação contínua

Os testes de destilação foram feitos nos dias 18 (Experimento 1) e 19 (Experimento 2) de dezembro de 2017, ambos tiveram início às 13:00 do horário de verão. As temperaturas relacionadas ao processo de destilação de modo contínuo são apresentadas nos gráficos da Figura 5.

A Tabela 4 apresenta o volume total de destilado obtido nos dois experimentos. Embora os valores obtidos tenham-se mostrado menores do que o experimento em batelada, cujo rendimento alcançou um máximo de 84,2% de coleta, é importante ressaltar que os testes em regime contínuo foram realizados em tempo de operação bem menores do que o processo em batelada, na qual a duração chegou a uma média de quatro horas para destilar uma mesma quantidade aproximada de líquido.

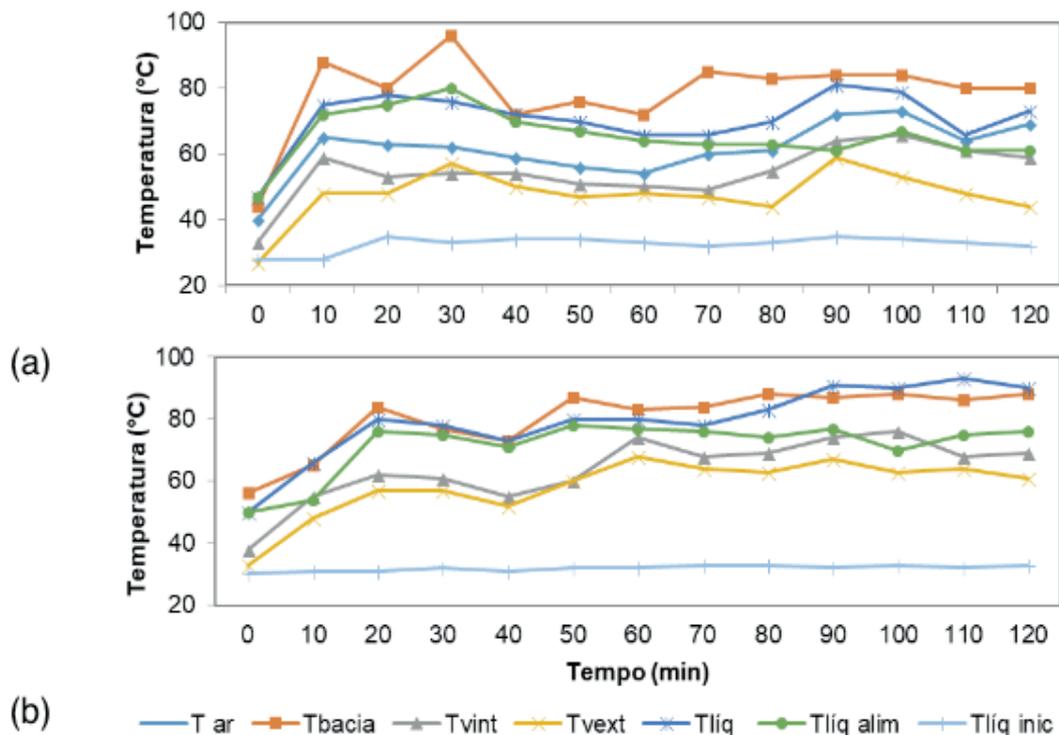


Figura 5. Temperaturas medidas e dados obtidos no INMET para os experimentos de destilação por alimentação contínua: (a) Experimento 1; (b) Experimento 2.

Fonte: Autores (2017)

	V inicial (mL)	V adicionado (mL)	V final (mL)	Rendimento (%)
Experimento 1	324	360	486	71,052
Experimento 2	324	360	517	75,585

Tabela 4. Rendimento global da destilação contínua.

Fonte: Autores (2017)

Por fim, os valores apresentados pela Tabela 5 para eficiência térmica do destilador operando com alimentação contínua aumentaram consideravelmente quando comparados aos valores obtidos para a destilação em batelada, cuja eficiência máxima alcançou 26,86%, o que permite interpretar que o controle da espessura de líquido ideal para o processo favorece a taxa de evaporação.

	Taxa (mL·m ⁻¹)	Radiação média (kJ·m ⁻² ·h ⁻¹)	Pv média (mL·cm ⁻² ·h ⁻¹)	Eficiência (%)
Experimento 1	3,508	3460	0,104	34,530
Experimento 2	3,79	3200	0,112	44,226

Tabela 5 – Eficiência térmica do destilador operando em regime contínuo.

Fonte: Autores (2017)

A produtividade média encontrada para o experimento em regime contínuo foi de 0,108 mL·cm⁻²·h⁻¹, enquanto para o experimento em batelada alcançou uma média de 0,0654 mL·cm⁻²·h⁻¹. Quanto às eficiências, embora os valores tenham alcançado

números diferentes, os resultados encontrados ainda estão previstos de acordo com as literaturas visitadas (BEZERRA, 1998).

4 | CONCLUSÕES

Foi possível concluir a partir dos bons valores de produtividade e eficiência de separação obtidos para o destilador de duas vertentes, que o uso de destiladores solares para a destilação de álcool é um processo eficiente.

O projeto e construção da unidade experimental do destilador solar de duas vertentes apresentou uma satisfatória eficiência de separação da mistura óleo-álcool, sendo possível recuperar grande parte do solvente utilizado anteriormente na extração de óleo, para reutilização em futuros processos.

Conclui-se através dos experimentos realizados, que a espessura de líquido na bacia que proporciona uma maior taxa de recuperação do álcool evaporado é em torno de 0,16 cm. A introdução de uma alimentação contínua no destilador, a fim de manter a espessura deste dentro da bacia sempre constante e próxima da ótima encontrada no presente trabalho, gerou bons resultados, uma vez que a maior eficiência encontrada foi de 44,23%, que se encontra dentro dos valores aceitos na literatura.

Dessa forma, todo o processo, incluindo a extração e a recuperação do solvente, se torna sustentável e de baixo custo. Vale ressaltar que a maioria dos trabalhos em que se utilizam destiladores solares é para a dessalinização da água, porém, o trabalho em questão mostra que este equipamento também é eficiente quando usado para a destilação da mistura óleo-álcool.

Alguns fatores poderiam auxiliar na maximização da eficiência do processo, como a modificação na forma de coleta do destilado. Retirar as canaletas e construir uma base em que se encaixe a estrutura de vidro e a bacia, para que o álcool escoe diretamente para um único recipiente, visando diminuir as perdas na coleta.

Os dados da central meteorológica localizada dentro da própria instituição, consultados no site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) foram de suma importância na validação dos dados experimentos, tendo sido estes corroborados nos testes realizados.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à PROPPG da UFTM, pelo apoio financeiro, à Rede Mineira de Química e ao PPGMQMG, e também ao CNPq e à Fapemig.

REFERÊNCIAS

ARSLAN, M. **Experimental investigation of still performance for different active solar still designs under closed cycle mode**. *Desalination*. v. 307, p. 9-19, 2012.

BEZERRA, A. M. **Aplicações Térmicas da Energia Solar**. Editora Universitária. Terceira Edição,

João Pessoa, 1998.

CRUZ, C. E. M. **Dessalinização da água do mar através da energia solar – Caso de estudo: Salamansa-Cabo Verde**. Dissertação (Mestrado) Engenharia do Ambiente. Universidade do Algarve. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Faro, 2012-a.

DUFFIE, J. A. e BECKMAN, W. A. **Solar Engineering of Thermal Process**. John Wiley & Sons, 2nd, New York, 1991.

FARIA, E. V.; ALVES, I. F. B.; ARAÚJO, B. S. A.; BONTEMPO, L. H. S.; LIMA, M. N.; OLIVEIRA, L. C. C. B. **Desenvolvimento e construção de um destilador solar para dessalinização de água salgada em diferentes concentrações de sais**. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 37 p., 2015, São Carlos. UFSCAR.

GARG, H. P., MANN H. S. **Effect of climatic, operational and design parameters on the year round performance of single-sloped and doublesloped solar still under Indian arid zone conditions**. Solar Energy, v. 18, p. 159-163, 1976.

JORGE, B. M. J. **Simulação de processos de destilação solar de água salgada**. Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa. 2011.

MALUF, A. P. **Destiladores solares no Brasil**. 2005. 38 f. Monografia. (Especialização em Fontes Alternativas de Energia) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2005.

RODRIGUES, C. E. C. **Utilização de solvente biorenovável nos processos de extração e desacidificação de óleos vegetais**. 2011. 171 f. Tese (Doutorado em equilíbrio de Fases e Processos de Separação na Indústria de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

SANTOS, R. P. **Evaporação solar de água produzida de petróleo**. 2008. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOARES, C. **Tratamento de água unifamiliar através da destilação solar natural utilizando água salgada, salobra e doce contaminada**. 2004. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Florianópolis: UFSC, 2004.

SOUSA, M. A. S. B. **Study of solar distillation feasibility for treating of oilfield produced water**. 2010. 149 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

TIWARI, A. K., TIWARI, G. N. **Thermal Modeling Based on Solar Fraction and Experimental Study of the Annual and Seasonal Performance of a Single Slope Passive Solar Still**. Desalination, v. 207, p. 184204, 2007.

TOMAZIN JUNIOR, C. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela**. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2008.

AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FURFURAL PELO ADSORVENTE CARVÃO ATIVADO

Data de submissão: 04/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Ana Cláudia Rodrigues De Barros

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa- Paraíba

<http://lattes.cnpq.br/2203466436802929>

Riann de Queiroz Nóbrega

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa- Paraíba

<http://lattes.cnpq.br/4547141140242470>

Lorena Lucena De Medeiros

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa- Paraíba

<http://lattes.cnpq.br/8905109816060016>

Flávio Luiz Honorato Da Silva

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa- Paraíba

<http://lattes.cnpq.br/2082780006180637>

Joelma Morais Ferreira

Universidade Federal da Paraíba

João Pessoa- Paraíba

<http://lattes.cnpq.br/1966216398901568>

RESUMO: Com o aumento da necessidade de utilização de energia limpa, a fim de reduzir os níveis de poluição do planeta, volta-se a atenção para adoção de novas tecnologias utilizando matérias-primas sustentáveis. O

presente trabalho objetivou avaliar a adsorção do inibidor furfural através do carvão ativado, para viabilização da produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica. Os ensaios ocorreram em batelada e para simular o processo foram usadas soluções sintéticas do furfural. Os resultados indicaram que a adsorção de furfural pelo carvão ativado é viável proporcionando um percentual de adsorção de aproximadamente $91 \pm 1,6\%$. Conforme o estudo cinético, um tempo de 25 minutos é suficiente para o processo alcançar o equilíbrio e o modelo cinético utilizado para ajustar os dados experimentais foi o de pseudo segunda ordem. A avaliação da adsorção realizada no licor pré-hidrolisado apresentou um percentual de $91,3 \pm 8,0\%$ de adsorção do furfural.

PALAVRAS-CHAVE: Bioetanol; furfural, Inibidor, cinética de adsorção

EVALUATION OF THE FURURAL ADSORPTION KINETICS BY ACTIVATED COAL ADSORBENT

ABSTRACT: With the increasing need for clean energy use in order to reduce the planet's pollution levels, attention is turning to the adoption of new technologies using sustainable raw materials. The present work had as objective to evaluate the adsorption of the furfural inhibitor through activated carbon, to enable the production of bioethanol from lignocellulosic

biomass. The tests occurred in batch and to simulate the process of furfural were used synthetic solutions. The results indicated that the adsorption of activated carbon by furfural is feasible by providing a percentage adsorption approximately $91,0 \pm 1,6$ %. As the kinetic study, 25 minutes is a great time for the process to reach equilibrium and the kinetic model used to adjust the experimental data was the pseudo second order. The evaluation of the adsorption performed without pre-hydrolysed liquor presented a percentage of $91,3 \pm 8,0$ % of furfural adsorption.

KEYWORDS: Bioethanol; furfural; inhibitor; adsorption kinetics

1 | INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado dos países em desenvolvimento trouxe consigo o agravamento dos problemas ambientais, como o comprometimento da biodiversidade e a elevação das cotações de petróleo, entrando em contradição com a diminuição das reservas de petróleo e a crescente necessidade de preservação do meio ambiente (SILVA, 2010).

Com o aumento dos níveis da poluição no planeta, busca-se cada vez mais a utilização de fontes mais limpas de energia, como por exemplo, a produção e uso de biocombustíveis.

A biomassa é uma matéria-prima alternativa que possui enorme potencial entre as matrizes brasileiras (ANEEL, 2008). Como maior exemplo, temos o etanol obtido a partir da cana-de-açúcar, que atualmente satisfaz 40% do uso de combustível para automóveis no Brasil, sendo competitivo com a gasolina (UNICA, 2007).

Antes da fermentação das biomassas utilizando leveduras, para a obtenção de bioetanol, um pré-tratamento na matéria prima é necessário a fim de alterar a estrutura da biomassa para facilitar o processo. De acordo com Lu et al. (2009), neste pré-tratamento, utilizam-se ácidos diluídos (catalisadores), como sulfúrico, nítrico, acético e clorídrico, que geram vários subprodutos inibidores da fermentação, como por exemplo, o fufural e o hidroximetilfurfural.

O furfural é um aldeído heterocíclico e aromático formado pela desidratação da pentose (D-xilose), sendo esta uma espécie de monossacarídeo obtido pela quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos da biomassa. Sua estrutura molecular está representada pela Figura 1.

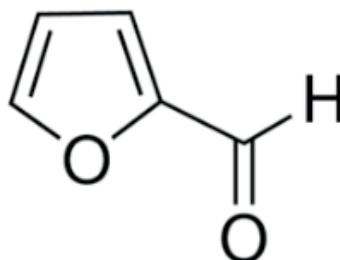


Figura 1- Estrutura molecular do furfural

Os furanos (furfural e 5-hidroximetilfurfural) são compostos que afetam os microorganismos, pois reduzem suas atividades enzimáticas e biológicas, desintegram o DNA e inibem a síntese de RNA e proteínas (MODING et al., 2002; ANDRADE 2014).

Geralmente, as leveduras são suscetíveis ao “ataque” de furfurais derivados do pré-tratamento ácido, que atuam como inibidores do seu crescimento. Assim, para diminuir os efeitos dos inibidores, alguns tratamentos adicionais são utilizados, como a destoxificação por adsorção (LU et al., 2009).

Torna-se, então, necessário o estudo desses inibidores fermentativos objetivando a melhoria do pré-tratamento, para que se obtenha licores que serão fermentados e gerem baixos índices de inibidores e maior rendimento na produção de bioetanol.

Lima et al. (2014) observou que a presença de concentrações acima 3 g/L de ácido acético, 1,5 g/L de HMF e 1 g/L de furfural, tem efeito tóxicos à fermentação, suficientes para inibir a ação dos microrganismo no processo e sendo o furfural o mais significativo na inibição da levedura na fermentação de licores gerados na hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos.

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1987).

O carvão ativado é largamente utilizado nos tratamentos de água residencial e de efluentes industriais, além de servirem como catalisadores e suporte de catalisadores (SCHNEIDER, 2008). Na área de tratamento de efluentes é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999).

A presente pesquisa teve como objetivo estudar a viabilização do processo de adsorção do furfural por carvão ativado como adsorvente, para obtenção de melhorias no processo fermentativo do licor pré-hidrolisado, que tragam maiores rendimentos da produção e menores custos da produção de bioetanol.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados neste estudo, soluções sintéticas de furfural com 0,1% de concentração e pH=4,3 em álcool etílico 50%, para simular uma condição do licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium Occidentale L.*) através dos hidrolisados ácidos e enzimáticos proveniente da produção de etanol e da produção de xilitol.

2.1 Preparo das Soluções Sintéticas

A solução utilizada foi preparada utilizando como base a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). Diluiu-se 1g de furfural (0,87 mL) a 100 mL de álcool etílico puro, e desta, a solução sintética foi preparada utilizando 1ml da solução anterior para cada

1000 mL de álcool etílico 50%. (0,01mg/mL).

2.2 Determinação da concentração de furfural

As concentrações de furfural nos ensaios de dsorção foram determinadas pela metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008), citada no item anterior, utilizando análise por espectrofotometria, partindo de uma curva padrão para o cálculo das concentrações a partir das absorbâncias de furfural medidas. O comprimento de onda utilizado para a análise do furfural é de 520 nm. As amostras analisadas eram previamente preparadas com a adição de ácido acético glacial e anilina pura neón, agitadas e colocadas em banho à 15 °C por 15 minutos.

2.3 Ensaios de Adsorção

O carvão ativado foi, inicialmente, o adsorvente utilizado nos ensaios de adsorção. Os estudos do processo de adsorção do inibidor furfural foram realizados em batelada, sob condições de temperatura controlada a 30°C, conduzidos em frascos Erlenmeyers de 500 mL contendo 200 mL da solução mãe preparada a 0,1% de concentração e pH 4,3.

2.3.1 Efeito da Variação da Massa de Adsorvente

Com o objetivo de se analisar a capacidade de adsorção do adsorvente em função de diferentes massas para uma concentração fixa do inibidor, foram realizados ensaios em que se fez variar a massa de carvão ativado em: 0,5g, 1,0g, 2,0g, 3,0g, 4,0g e 5,0g. As amostras foram colocadas em erlenmeyers, sob 30°C sem agitação, retirando alíquotas de 6ml em tubos Falcon a cada 5 minutos, até completar o tempo de 30 minutos do processo. A cada alíquota retirada, as amostras eram centrifugadas por 5 minutos à 3600 rpm, onde foram retirados os sobrenadantes e centrifugadas mais uma vez sob as mesmas condições, para que o sólido (adsorvente + inibidor adsorvido) fossem separados da parte líquida. O sobrenadante obtido da centrifugação era levado para ser analisado no espectrofotômetro, a fim de se detectar a concentração final de furfural na solução. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas. A quantidade adsorvida de furfural pela massa do carvão ativado foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Onde q corresponde à capacidade de adsorção, ou seja é a quantidade do inibidor furfural por uma determinada massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), V é o volume da solução em contato com o adsorvente (carvão) (mL), C0 é a concentração inicial do furfural na solução (mg mL^{-1}), Ce é a concentração final do furfural na solução (mg

mL-1) e m é a quantidade de adsorvente (carvão) usada (g).

A percentagem remoção/adsorção de furfural foi calculada de acordo com a Equação 2:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

onde η corresponde à eficiência de remoção do furfural (%), C_0 e C_e têm o mesmo significado e unidades que foram indicados para a Equação 1.

2.3.2 Efeito da Variação do Tempo de Contato – Estudo cinético

Para o estudo da cinética de adsorção, fez-se variar o tempo de contato entre a solução mãe de furfural e o carvão ativado, conduzidos estaticamente sob temperatura controlada a 30°C.

Variou-se o tempo num intervalo de 0 a 30 minutos, retirando amostras a cada 5 minutos. Assim, sob as mesmas condições da primeira etapa, os ensaios realizados em duplicatas, alíquotas de 6 mL foram retiradas em tubos Falcon nos intervalos: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos e centrifugadas duas vezes a 3600 rpm. Em seguida analisadas no espectrofotômetro para determinação final da concentração do furfural.

2.3.3 Modelos Cinéticos

É de grande importância estudar o equilíbrio de adsorção para determinar a sua eficácia. Porém, se faz necessário o estudo do tipo de mecanismo para o processo de adsorção que será estudado, para que se investigue o mecanismo e as etapas controladoras do processo, que incluem transferência de massa e possíveis reações químicas.

Os parâmetros cinéticos permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade. Calcular e entender os parâmetros cinéticos são importantes em processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, além da quantidade adsorvida do adsorbato e do tempo de residência do mesmo na superfície do sólido.

A partir dos resultados da etapa anterior, a cinética de adsorção foi avaliada através de modelos cinéticos teóricos, para verificar em qual modelo melhor se aplica o processo de adsorção. Foi testado o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Equação 3):

$$q = \frac{t}{Q_e} + \left(\frac{1}{K \times Q_e^2} \right) \quad (3)$$

Onde Q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}); q a quantidade de

furfural adsorvida no tempo t (min); K ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade.

Em alguns casos, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta à toda faixa de tempo de contato (geralmente aplicado em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção). Considerando também que, muitas vezes o Q_e é desconhecido (processo lento), torna-se necessário obter a real capacidade de adsorção do equilíbrio, Q_e . O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida de uma solução, descrevendo o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato.

Os valores dos parâmetros Q_e e K foram ajustados através da modelagem da cinética de pseudo-segunda ordem realizada com o auxílio do software Excel 2013.

2.4 Adsorção do inibidor furfural no licor pré- hidrolisado (validação do estudo em solução sintética)

Pelos ensaios de adsorção, foi utilizada a massa que obteve maior percentual de adsorção dos adsorventes remoção do furfural no licor pré-hidrolisado. Com isso, a massa dos adsorvente foi pesada e colocada em erlenmeyer de 500 mL contendo 200 mL do licor negro. Em seguida, o erlenmeyer foram colocadas em um shaker rotativo a 30°C com 200 rpm, utilizando um tempo de adsorção de 5 horas. Por fim, a amostra foi centrifugada por 10 minutos a 3600 rpm e colocada em tubos falcon de 15 mL para futuras análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da variação da massa de adsorvente

Os resultados obtidos da variação da quantidade de massa do adsorvente (carvão ativado) no processo de adsorção do furfural permitem avaliar em qual massa se obtém a maior capacidade adsortiva do carvão ativado e o percentual de furfural que foi adsorvido por cada quantidade de massa de carvão para a solução 0,1% de furfural.

A Figura 2 apresenta como a capacidade de adsorção varia com a variação de massa de adsorvente, onde cada cor representa um tempo de adsorção analisado. Observa-se, pela Figura 2, que os valores da capacidade de adsorção (q) do furfural pelo carvão ativado variaram de maneira inversamente proporcional ao aumento de massa. Os valores de maior capacidade de adsorção foram obtidos com as menores massas de carvão ativado.

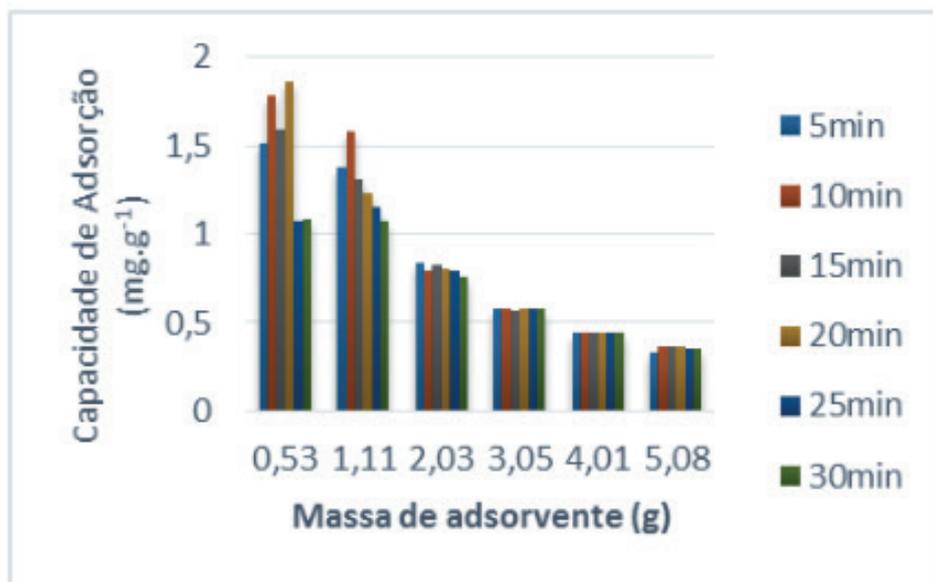


Figura 2- Capacidade de adsorção de furfural pelo carvão ativado em relação à variação de massa do adsorvente

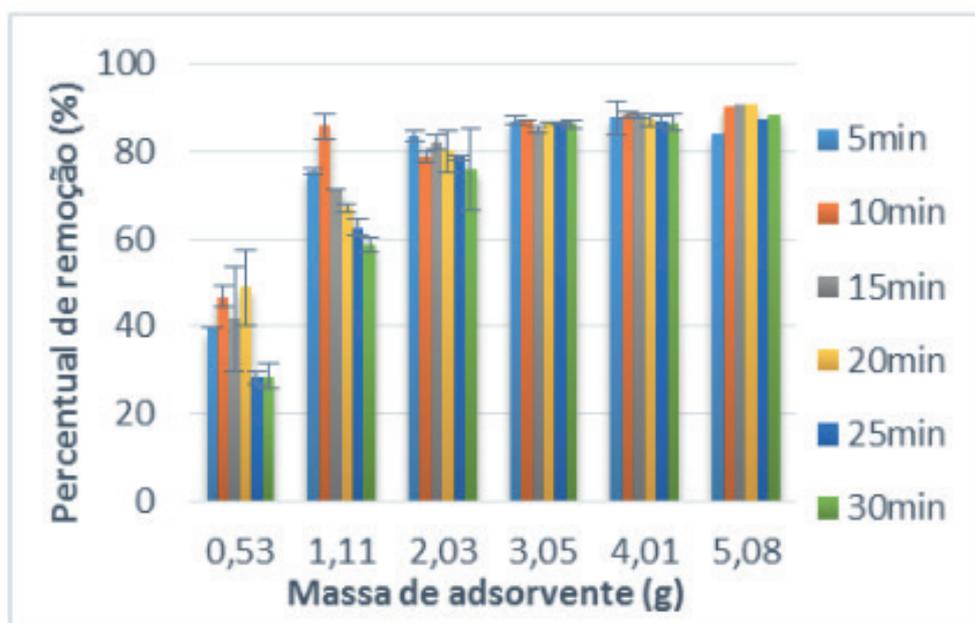


Figura 3- Percentual de remoção do furfural pelo carvão ativado em relação à variação de massa do adsorvente

Em contrapartida, os resultados da Figura 3 mostram o percentual de remoção de furfural da solução pelo carvão ativado, onde maiores percentuais de remoção do furfural foram observados para maiores massas do adsorvente, obtendo-se a percentagem máxima de remoção aproximadamente $91 \pm 1,6\%$ ao utilizar 4 e 5 g de carvão ativado.

3.2 Cinética de Adsorção

Os dados experimentais da cinética de adsorção do furfural pelo carvão ativado são apresentados na Figura 4.

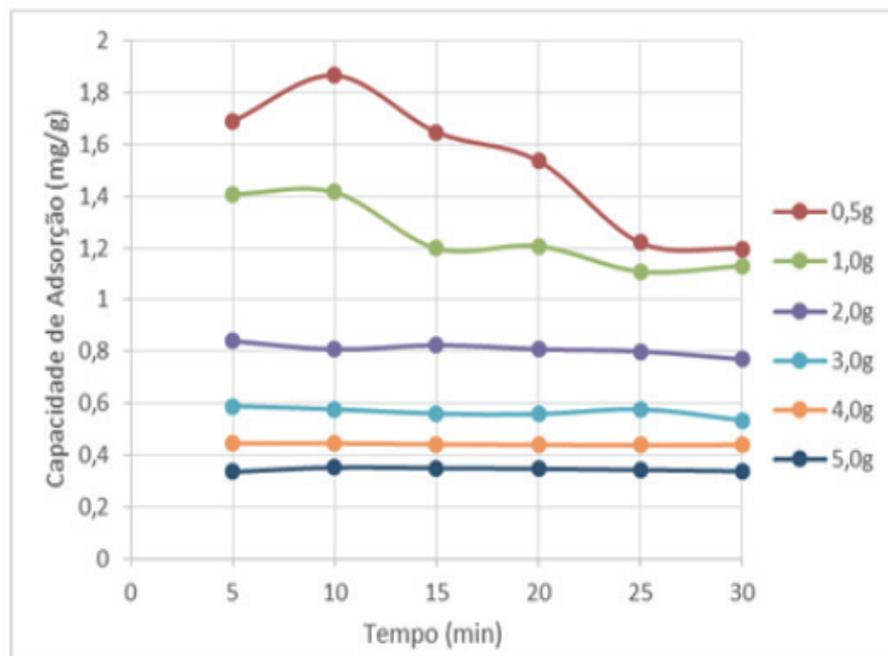


Figura 4 – Cinética de adsorção do furfural pelo carvão ativado

A Figura 4 mostra o perfil em que variou-se a capacidade de adsorção com o tempo de contato do adsorvato com o adsorvente, para todas as massas testadas. Analisando os resultados obtidos para cada 5 minutos de tempo de reação, pode-se perceber que o equilíbrio ocorre em aproximadamente 25 minutos de contato.

Para descrever a cinética de adsorção do inibidor furfural, foi utilizado o modelo de pseudo segunda ordem para cada massa de adsorvente. Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção foram obtidos pelas regressões não lineares dos dados experimentais (Tabela 1).

Modelos Cinéticos	Parâmetros
Pseudo-segunda ordem	R ² = 0,996 q _e = 1,217 mg.g ⁻¹ K = 1,304 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos obtidos para adsorção do inibidor Furfural pelo Carvão Ativado

Verifica-se pela Tabela 1 que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta um coeficiente de determinação (R²) alto.

3.4 Adsorção do inibidor furfural no licor pré- hidrolisado (validação do estudo em solução sintética)

Após os testes de adsorção na solução sintética, foi realizado o experimento em uma amostra de licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju, previamente caracterizado, afim de se obter respostas sobre a atuação do carvão ativado sobre o furfural presente no licor.

Para este experimento, utilizou-se uma massa de 5,0 g de carvão ativado, escolhida a partir dos testes anteriores, que resultaram em maiores percentuais de adsorção para a maior massa de adsorvente.

As análises foram feitas em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), e os resultados obtidos mostraram que o carvão ativado adsorveu aproximadamente $91,3 \pm 8,0\%$ do furfural presente no licor in natura. O carvão apresentou um percentual de remoção de furfural alto, pois comparando com os outros componentes presentes no licor (glicose e xilose, por exemplo), o furfural foi o composto que mais foi adsorvido, atingindo o objetivo do presente trabalho.

4 | CONCLUSÃO

O estudo da variação das quantidades de massa do adsorvente utilizada, apresentou uma taxa de remoção do furfural pelo carvão ativado de aproximadamente $91 \pm 1,6\%$ utilizando uma massa de 5,0 g de adsorvente.

Os dados cinéticos mostraram que 25 minutos é o tempo necessário para alcançar o equilíbrio no processo de adsorção do furfural pelo carvão ativado.

O estudo da validação utilizando o licor pré-hidrolisado resultou em uma adsorção de $91,3 \pm 8,0\%$ de furfural, um pouco acima do estudo com a solução simulada.

Os resultados apresentados permitem concluir que o carvão ativado adsorve bem o inibidor furfural nas condições investigadas, já que os valores dos percentuais apresentaram um bom desempenho para adsorção do inibidor indesejado no processo de fermentação.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). *Atlas de energia elétrica do Brasil 3ª ed.* – Brasília: Aneel, 2008.

ANDRADE, L.F. *Produção de etanol de segunda geração.* Belo Horizonte: UFMG, 2014.

BRASIL. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos* /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, São Paulo, SP: INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008.

GOMIDE, R. *Operações unitárias: operações de transferência de massa. 1ª ed.* São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

LETTERMAN, R. D. *Water Quality and Treatment.* 5th Edition, Mcgraw-Hill, Inc., Toronto, 1999.

MODING, T., LIDEN, G.; TAHERZADEH, M.J. *Inhibition effects of furfural on alcohol dehydrogenase, aldehyde dehydrogenase and pyruvate dehydrogenase.* *Biochemistry Journal*, v.363, p.769–776, 2002.

SCHNEIDER, EDUARDO LUIZ. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.* Toledo, PR: Unioeste, 2008.

SILVA, N. CONCEIÇÃO, L. *Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa*

residual da indústria de celulose. Rio de Janeiro: UFRJ, 2010.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (UNICA). ***Produção e uso de etanol combustível no Brasil.*** São Paulo, 2007.

AVALIAÇÃO MICROBIOLÓGICA DE CERVEJA TIPO PILSEN ADICIONADA DE CHÁ VERDE NA ETAPA DE FERVURA DO MOSTO

Data de submissão: 14/11/2019.

Data de aceite: 21/01/2020

Natália Pinto Guedes de Moraes

Universidade de Vassouras, Engenharia Química

Vassouras – RJ

<http://lattes.cnpq.br/5214285565559668>

Thaís Cardozo Almeida

Universidade de Vassouras, Engenharia Química

Vassouras – RJ

<http://lattes.cnpq.br/3398159166435638>

João Vitor Cabral Gonçalves

Universidade de Vassouras, Engenharia Química

Vassouras – RJ

<http://lattes.cnpq.br/0493938184259715>

Luana Tashima

Universidade de Vassouras, Farmácia

Vassouras – RJ

<http://lattes.cnpq.br/3013630471299099>

Ligia Marcondes Rodrigues dos Santos

Universidade de Vassouras, Engenharia Química

Vassouras – RJ

<http://lattes.cnpq.br/7015155303932693>

RESUMO: A cerveja é uma bebida alcoólica produzida a partir de malte de cevada, lúpulo, levedura e água. Dentre os ingredientes supracitados, podemos evidenciar o lúpulo, sobretudo no que tange à importância na

identificação do sabor e aroma da bebida, além das suas propriedades de conservação e ação antisséptica. Proveniente de regiões frias, o lúpulo caracteriza-se no cenário nacional como uma matéria-prima que, apesar de primordial, é de difícil produção no Brasil. Todavia, o país, devido sua localização geográfica e clima predominantemente tropical, possui ambiente favorável para o desenvolvimento de várias espécies de outras plantas, dentre elas o chá verde, planta que possui atividade antimicrobiana e antioxidante além do sabor amargo, viabilizando-se como um potencial substituto parcial da adição do lúpulo na produção de cerveja. Por essa razão, neste trabalho foi produzida uma cerveja do tipo Pilsen com adição de chá verde no processo de fervura, nas concentrações de 1,1 e 2,1 g/L. Com isso, o objetivo foi avaliar a conservação do produto por meio de análises microbiológicas de bactérias totais e bactérias lácticas nas diferentes concentrações comparadas com uma cerveja controle, onde não foi adicionado o chá verde. O estudo demonstrou que o chá verde inibiu o crescimento das bactérias deteriorantes da cerveja, se mostrando eficaz na produção de uma cerveja com excelente qualidade microbiológica.

PALAVRAS-CHAVE: Cerveja. Lúpulo. Chá verde.

MICROBIOLOGICAL EVALUATION OF PILSEN TYPE BEER ADDED TO GREEN TEA ON THE BOILING STEP

ABSTRACT: Beer is an alcoholic beverage made from barley malt, hops, yeast and water. Among the ingredients, we can highlight the hops, especially regarding the importance in identifying the flavor and aroma of the beer, as well as its conservation properties and antiseptic action. Coming from cold regions, hops are characterized on the national scene as a raw material that, although primordial, is difficult to produce in Brazil. However, due to its geographical location and predominantly tropical climate, the country has a favorable environment for the development of several species of other plants, including green tea, a plant that has antimicrobial and antioxidant activity besides the bitter taste, making it a viable potential for partial substitution of hops in beer production. For this reason, in this work a Pilsen type beer was brewed with the addition of green tea in the boiling process, at concentrations of 1.1 and 2.1 g/L. Thus, the objective was to evaluate the conservation of the product through microbiological analysis of total bacteria and lactic bacteria in different concentrations compared to a control beer, where no green tea was added. The study showed that green tea inhibited the growth of beer spoilage bacteria, proving to be effective in producing a beer with excellent microbiological quality.

KEYWORDS: Beer. Hop. Green tea.

1 | INTRODUÇÃO

Quarta colocada no ranking de bebidas mais consumidas no mundo e primeira colocada no ranking de bebidas alcoólicas, a cerveja tem suas origens produtivas na região da Mesopotâmia, território onde hoje estão Irã e Iraque, local onde os grãos de cevada crescem naturalmente e de forma selvagem. (VENTURINI FILHO, 2010). A bebida que inicialmente era importada da Europa no século XIX, passou a ser fabricada no Brasil em 1888, na cidade do Rio de Janeiro, fomentando desde então a indústria cervejeira brasileira, que segundo Schuina (2018) figura entre as cinco maiores produtoras no cenário mundial.

De acordo com pesquisa feita pelo Instituto Brasileiro de Opinião Pública (IBOPE), em 2013, 64% dos entrevistados optam pela cerveja na hora de escolher uma bebida favorita. Isso posto, é imensurável o potencial da cerveja como ferramenta de negócio, fato intrínseco ao surgimento do segmento de microcervejarias, conhecidas também como cervejarias artesanais, fomentando ainda mais a indústria e tornando o mercado cervejeiro muito mais atraente. Além disso, Schuina (2018) evidencia que o crescimento deste setor estimula a demanda por pesquisas em busca de melhorias na qualidade de matérias-primas, na tecnologia da fabricação e na busca por ingredientes diferenciados.

Estima-se que existam mais de 20 mil diferentes formulações de cervejas no

mundo. Esta ampla variedade ocorre a partir de mudanças nas etapas de fabricação da bebida, tais como o tempo e temperatura nas etapas de mosturação, fermentação, maturação e o uso de ingredientes diferenciados como trigo, milho, centeio, arroz, mel, mandioca, frutas, dentre outros que podem modificar o sabor do produto final (CARVALHO, 2007).

Há pesquisas que afirmam que a adição de outras matérias-primas na fabricação de cerveja acrescenta compostos bioativos, que aumentam o valor nutricional da bebida. Como exemplo, Rio (2013) produziu uma cerveja com adição de gengibre e hortelã e obteve aumento de 6,85% no conteúdo de compostos fenólicos. Neste mesmo âmbito Ducret (2017) adicionou gojiberry na sua formulação e obteve aumento expressivo na capacidade antioxidante das cervejas e cerca de 2 vezes o teor de compostos fenólicos.

A cerveja é uma bebida alcoólica preparada basicamente a partir de malte de cevada, lúpulo, levedura e água. Ingredientes os quais podemos evidenciar o lúpulo, matéria prima que foi introduzida na produção da cerveja no início da Idade Média. Segundo Aquarone et al (2001), os primeiros a utilizar esta flor foram os povos germânicos, destacando-se ao longo do tempo na fabricação cervejeira. O uso do lúpulo se disseminou pelo mundo e atualmente é um elemento essencial na fabricação da iguaria e obrigatório por lei, na maioria dos países, inclusive no Brasil, segundo o Decreto nº 9.902, de 8 de julho de 2019 (BRASIL, 2019), sendo importante na identificação do sabor e aroma da bebida, pois delega o sabor amargo característico além de possuir a propriedade da conservação, com sua ação antisséptica.

O lúpulo é uma planta advinda de regiões frias, sendo assim é de difícil produção no Brasil, por questões climáticas e geográficas, tornando-se um insumo caro. Ressalta-se que é de extrema importância a presença desta matéria-prima, pois ela é responsável pelo amargor transmitido à cerveja, por meio das lupulinas, encontradas nos cones que são parte das flores femininas da planta. (SCHUINA, 2018).

Conhecendo-se a dificuldade e o custo de ter o lúpulo no Brasil, evocam-se novos estudos e matérias primas que visem diminuir esse custo, substituindo uma parcela, sem deixar resquícios quanto a finalidade, por outro que exerça função semelhante e de fácil cultivo em território nacional. O Brasil, devido à sua localização geográfica, possui clima favorável para o desenvolvimento de várias espécies de plantas, dentre elas o chá verde, que geralmente é consumido na forma de infusões aquosas, com uso correlacionado à medicina popular. (SCHUINA, 2018)

O chá verde feito a partir da infusão da planta *Camellia sinensis* possui atividade antimicrobiana e antioxidante além de possuir amargor ao paladar, segundo Nishiyama et al. (2010), por essa razão se torna interessante a produção uma cerveja do tipo Pilsen com chá verde adicionado ao processo de fervura, em substituição parcial ao lúpulo. Devido ao lúpulo ser utilizado em menores quantidades, teoricamente a cerveja estaria mais vulnerável à contaminação.

A qualidade da cerveja é identificada a partir de aspectos externos como a

ausência de sujidades, rótulos danificados, entre outros defeitos facilmente visualizados na obtenção do produto. Além dos defeitos citados, há também os que alteram sensorialmente a bebida como aroma, sabor, brilho, transparência e estabilidade da espuma considerados os mais decisivos na aceitação da cerveja e fidelização de uma marca de cerveja pelo consumidor (FERNANDES, 2012). Estas características sensoriais podem ser afetadas por fatores diversos, como os relacionados ao processo produtivo e à presença de microrganismos contaminantes. Apesar da cerveja apresentar condições desfavoráveis para o crescimento microbiano, microrganismos deteriorantes ainda são capazes de se multiplicar, resultando em alterações como o aumento da turbidez e desagradáveis mudanças sensoriais, afetando negativamente a qualidade do produto final. (MENEZES, 2019). Dentre estes microrganismos deteriorantes destacam-se as bactérias lácticas, responsáveis por delegar acidez, turbidez e odores desagradáveis, sendo as principais contaminantes da cerveja. (DRAGONE, 2007)

Com isso, o objetivo foi avaliar a conservação do produto por meio de análises microbiológicas de bactérias totais e bactérias lácticas, que são os principais contaminantes da cerveja, nas concentrações de 1,1 e 2,1 g/L comparadas com uma cerveja controle, onde não foi feita esta substituição.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção das cervejas foi utilizado malte Pilsen da Agraria, lúpulo Columbus, a levedura da marca Lallemand Nottingham do tipo *Saccharomyces cerevisiae* originária do Reino Unido, folhas de chá verde trituradas e água declorada.

A cerveja foi produzida na Cervejaria Escola da Universidade de Vassouras, Vassouras-RJ.

Cada fermentador recebeu 7,5 litros de mosto contendo chá verde nas concentrações de 1,1 e 2,1 g/L foi adicionado na fervura após 10 minutos do início. Os 7,5 litros de mosto com 13 °P foram distribuídos em 6 fermentadores previamente limpos e desinfetados com ácido peracético e a infusão de chá verde foi adicionada em 4 deles nas concentrações de 1,1 g/L em 2 fermentadores e 2,1 g/L nos outros 2 fermentadores. Aqueles que não tiveram adição do chá foram consideradas amostras controle.

Após o resfriamento, foi adicionada a levedura cervejeira e a cerveja foi colocada para fermentar em um ambiente com 20°C. Diariamente foram coletadas amostras para medição de extrato seguindo o método EBC (1998), onde com um densímetro foi medida a densidade das amostras e o resultado expresso em graus plato (°P) até o valor do extrato se manter constante demonstrando a finalização da fermentação.

Após a finalização da fermentação, iniciou-se a maturação a 0°C, onde a cerveja permaneceu por cerca de 20 dias para finalização da cerveja.

Para a medição do teor alcoólico foram feitas destilações pelo método Adolfo Lutz (2008). Foi mantido o cuidado para evitar perda do vapor no processo. O álcool

final obtido foi medido com auxílio de um densímetro sendo possível saber o teor alcoólico por um valor tabelado referente a conversão de densidade em porcentagem de álcool em volume.

Para a análise microbiológica foram coletadas amostras de todos os fermentadores no primeiro, sexto e décimo primeiro dia de maturação. Foram feitas análises de bactérias totais e bactérias lácticas utilizando os meios de cultura PCA (Plate Count Agar) e Agar MRS (Man Rogosa Sharpe agar), respectivamente.

Definida por Machado (2004) como uma técnica de quantificação de bactérias heterotróficas e outros microrganismos, a pour plate foi utilizada no presente artigo baseando-se na premissa de que cada célula microbiana advinda de uma amostra, ao ser posta em um meio de cultura sólido apropriado, formará uma colônia isolada e visível.

As análises foram feitas em triplicata, para cada um dos meios e as placas encubadas a 37°C, por 48 horas para PCA e 72 horas para MRS. Para garantir um ambiente com pouco oxigênio, evidencia-se que para as placas com o meio MRS, ainda foi feita mais uma cobertura com o meio, criando um ambiente propício para proliferação das bactérias lácticas.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com os resultados obtidos nas análises de extrato foi feito um gráfico de queda de extrato (Gráfico 1) onde é possível observar a ação do chá verde diminuindo a velocidade de fermentação de ambas concentrações e quanto maior a concentração do chá, mais significativa foi esta diminuição. No entanto, após 60h de fermentação todas as amostras chegaram ao mesmo valor de extrato e permaneceram constantes, o que demonstra que apesar das diferentes velocidades de fermentação, o tempo total de fermentação não alterou, mesmo nas amostras com adição de chá verde.

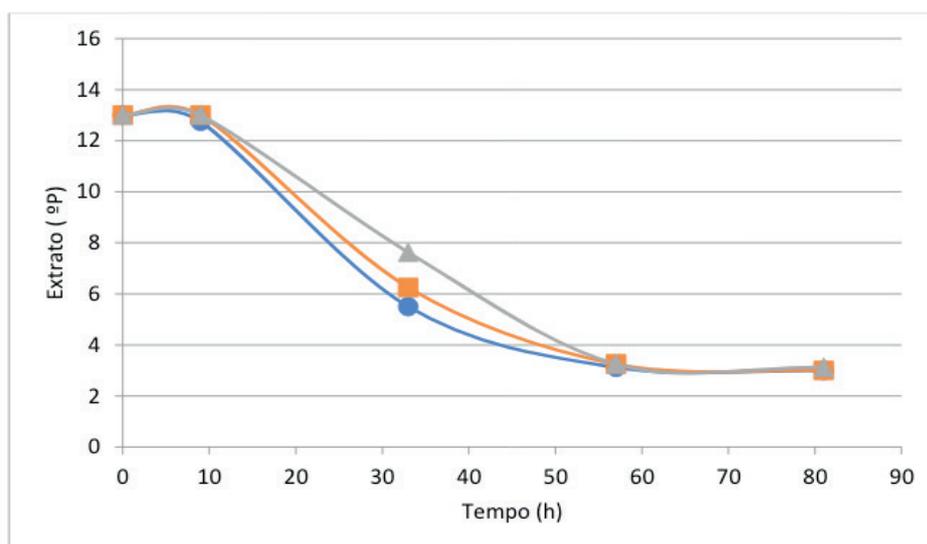


Gráfico 1 - Gráfico de queda de extrato. (●) corresponde a amostra controle, (■) a amostra de 1,1 e (▲) a amostra de 2,1 g/L de chá verde.

Os resultados de teor alcoólico estão expressos no quadro 1.

Concentrações:	Teor alcoólico:
Controle	5,60%
1,1 g/L	6,45%
2,1 g/L	6,75%

Quadro 1: Teor de álcool (% v/v)

O percentual alcoólico foi similar entre as diferentes amostras de acordo com o esperado, uma vez que o resultado do extrato final foi o mesmo para todas as amostras.

As bactérias lácticas são responsáveis por aproximadamente 70% dos problemas por contaminação da cerveja, pois causam acidez, turbidez e odores desagradáveis, principalmente os de característica doce fornecida pelo diacetil (2,3-butanodiona) ou pela sua dicetona vicinal relacionada (2,3-pentanodiona). Dragone (2007). Por essa razão é de extrema importância o controle dessas bactérias.

As bactérias aeróbias também demandam atenção, principalmente às bactérias acéticas *Acetobacter* e *Gluconobacter*, que conseguem converter etanol em ácido acético e geram um odor desagradável de vinagre e compromete a qualidade da cerveja e a aceitação do consumidor. (MENEZES, 2019).

Para as análises microbiológicas foram retiradas amostras em momentos, sendo no primeiro, sexto e décimo primeiro dia de maturação para verificar a efetividade do chá verde em controle microbiológico com os meios de cultura Ágar MRS para bactérias lácticas e PCA para bactérias totais (Gráficos 2 e 3).

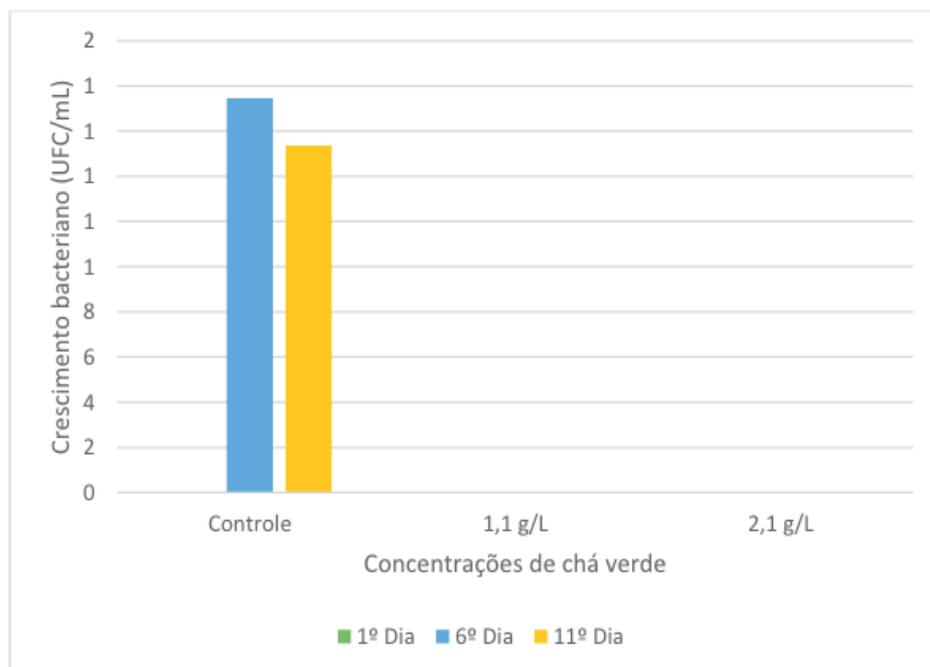


Gráfico 2: Análise microbiológica com o meio de cultura Ágar MRS para análise de bactérias lácticas. Amostra controle com 0 g/L de chá verde adicionado; em verde o primeiro dia, em azul o sexto dia e em amarelo o décimo primeiro dia de maturação.

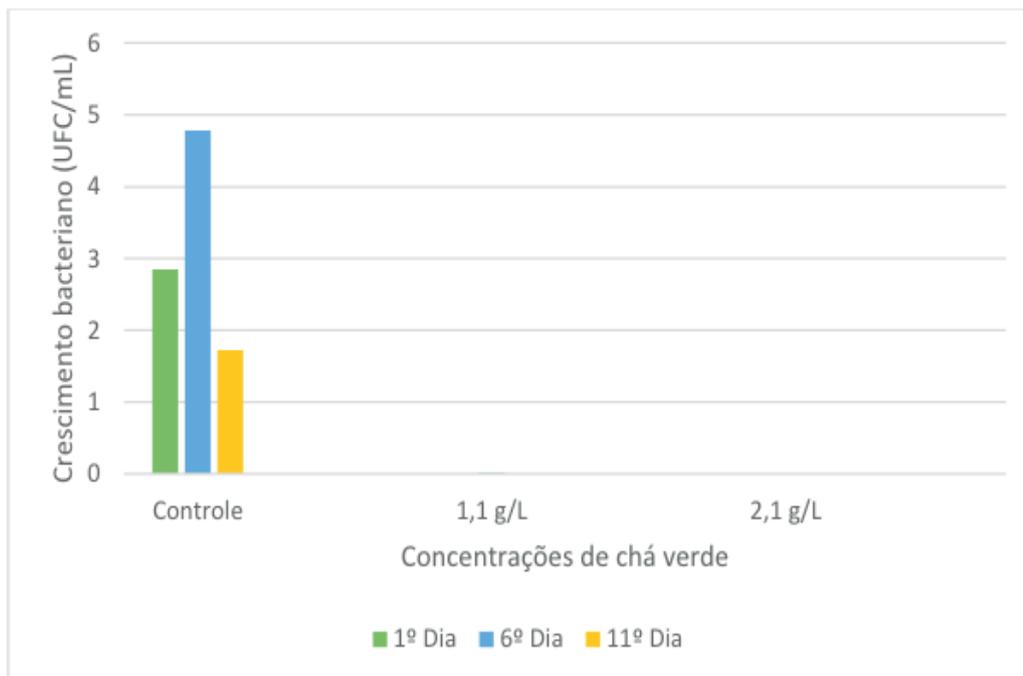


Gráfico 3: Análise microbiológica com o meio de cultura PCA para bactérias totais. Amostra controle com 0 g/L de chá verde adicionado; em verde o primeiro dia, em azul o sexto dia e em amarelo o décimo primeiro dia de maturação.

A partir dos gráficos 2 e 3 foi possível observar que houve contaminação de bactérias lácticas e bactérias totais apenas nas amostras controle onde não houve adição do chá verde, o que demonstra a eficácia no controle microbiano do chá verde nas concentrações analisadas de 1,1 g/L e 2,1 g/L quando adicionado ao processo de fervura do mosto cervejeiro. A menor concentração utilizada de 1,1 g/L não apresentou crescimento de bactérias totais e lácticas, no entanto, vale a pena o estudo da concentração mínima para que este efeito aconteça.

Em um estudo feito com chá verde adicionado ao processo de maturação da cerveja nas concentrações de 1,1 e 2,1 g/L feito por Almeida et al. (2019, no prelo) foi observada uma diminuição da atividade microbiana nas análises em que o mesmo foi adicionado, mas ainda houve algum crescimento tanto de bactérias totais quanto de bactérias lácticas. Desta forma, foi possível observar que a adição na etapa de fervura nas concentrações utilizadas no presente trabalho se mostrou mais efetiva do que na maturação. Essa vantagem se deveu possivelmente ao fato dele ter entrado em contato com a cerveja desde a fermentação e não somente na maturação.

4 | CONCLUSÃO

Diante dos resultados expostos, conclui-se que é possível a elaboração de cervejas com o uso do chá verde nas concentrações de 1,1 e 2,1 g/L em substituição parcial ao lúpulo no que se refere ao controle microbiológico. Além disso, a cerveja obtida ficou dentro do padrão desejado, pois o teor alcoólico ficou dentro do esperado,

o consumo de extrato não alterou o tempo final de fermentação e nem o valor atingido e todas as concentrações avaliadas obtiveram êxito em impedir o crescimento microbiano de bactérias totais e lácticas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Thaís Cardozo, et al. **Avaliação microbiológica de uma cerveja tipo pilsen com adição de chá verde na etapa de maturação**. Em livro eletrônico “Pesquisa Científica e Tecnológica em Microbiologia 2”, 2019. No prelo.

AQUARONE, Eugênio, et al. **Biotecnologia Industrial** – São Paulo. Editora Bucher, 2001, volume 4.

BRASIL. **Decreto nº 9.902, de 8 de julho de 2019**. Altera o Anexo ao Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Diário Oficial da União, Seção 1, pág. 7, de 09 de julho de 2019.

CARVALHO, L. G. **Dossiê Técnico - produção de cerveja**. REDETEC Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro. 2007.

DRAGONE, Giuliano et al. **Revisão: produção de cerveja: microrganismos deteriorantes e métodos de detecção**. 2007.

DUCRET, J. et al. Amber ale beer enriched with goji berries – the effect on bioactive compound content and sensorial properties. **Food chemistry**, v. 226, p. 109-118, 2017.

FERNANDES, F. A. P. **Melhoria dos indicadores microbiológicos em linhas de enchimento de cerveja em barril**. Dissertação de mestrado (Tecnologia e Segurança Alimentar) – Faculdade de Ciência e Tecnologia e Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

IBOPE. INSTITUTO BRASILEIRO DE OPINIÃO PÚBLICA. **Estatística Cerveja é a bebida preferida do brasileiro para comemorações**. 2013.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, I. A. L. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. - 4ª Edição. São Paulo, 2008.

MACHADO, C. F.; **Avaliação da presença de microrganismos indicadores de contaminação e patogênicos em líquidos lixiviados do aterro sanitário de belo horizonte**. Dissertação de Pós-Graduação - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 2004.

MENEZES, Maria Carolina Rafael Carneiro de. **Controle de qualidade em uma cervejaria artesanal: análise de contaminantes do processo de fabricação e eficácia do sistema**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Brasil.

NISHIYAMA, Márcia Fernandes et al. Chá verde brasileiro (*Camellia sinensis var assamica*): efeitos do tempo de infusão, acondicionamento da erva e forma de preparo sobre a eficiência de extração dos bioativos e sobre a estabilidade da bebida. **Ciência e tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 191-196, 2010.

RIO, F. R. **Desenvolvimento de uma cerveja formulada com gengibre (*Zingiber officinalis*) e hortelã do Brasil (*Mentha arvensis*): avaliação de seus compostos bioativos e comparação com dois estilos de cerveja existentes no mercado**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro, 2013.

SCHUINA, Guilherme Lorencini. **Utilização de plantas amargas em substituição ao Lúpulo na**

produção de cerveja artesanal tipo American lager. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto – SP 2018.

VENTURINI FILHO, Waldemar Gastoni, coordenador. **Bebidas alcoólicas:** Ciência e tecnológica – São Paulo. Editora Bucher, 2010, volume 1.

PRODUÇÃO DE CERVEJA ARTESANAL COM ADIÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO A PARTIR DE FRUTO AMAZÔNICO

Data de submissão: 04/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Catherinne Édi Muniz Pimentel

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/5258300973261379>

Igor Lins Santiago

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/8578496395409160>

Syra Kelly Murabac Silva Oliveira

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/2159684331589336>

Ricardo Lima Serudo

Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia
Manaus – Amazonas
<http://lattes.cnpq.br/5803360629245089>

RESUMO: Na produção de cerveja artesanal é comum o uso de frutas como adjunto. Atualmente, a fruta com maior teor de vitamina C no Brasil é o camu-camu que chega a ter 2,4 a 3,0 g/100g de polpa. O uso do camu-camu neste trabalho é justificado por ser

considerado um Tesouro Amazônico, com alto potencial socioeconômico e nutricional para a região, porém pouco explorado. Com objetivo de agregar vitamina C à cerveja, adicionou-se 200 g do fruto de camu-camu no processo cervejeiro, nos 5 minutos finais de fervura. Para quantificar o teor de ácido ascórbico na cerveja artesanal, fez-se análise em HPLC com detector PDA (fase móvel: ácido sulfúrico 0,01%; fase estacionária: C18) com as seguintes amostras (em triplicata): branco (contendo somente a fase móvel, ácido sulfúrico 4,5%), solução de ácido ascórbico em diferentes concentrações (0,5, 1, 1.5 ,3 e 5 mg/100mL), cerveja piloto (com camu-camu), cerveja controle (sem camu-camu), cerveja comercial do estilo Witbier (mesmo estilo da cerveja piloto) e o extrato da fruta. Constatou-se que nas cervejas controle e comercial não havia ácido ascórbico. Porém na cerveja artesanal com adjunto de camu-camu encontrou-se uma concentração de 15,8 mg/100mL. Sabendo que a quantidade diária mínima necessária de vitamina C para o homem é de 90 mg, conclui-se que 600mL da cerveja produzida seria o suficiente para gerar benefícios ao corpo humano.

PALAVRAS-CHAVE: Cerveja artesanal, Camu-camu, ácido ascórbico.

PRODUCTION OF ARTISAN BEER WITH ADDED ASCORBIC ACID FROM AMAZONIC FRUIT

ABSTRACT: In the artisan beer production is common to use fruits as an adjunct. Currently, the fruit with the highest vitamin C content in Brazil is camu-camu that can be 2.4 to 3.0g/100g of pulp. The use of camu-camu in this work is justified for being an Amazonian Treasure, with high socioeconomic and nutritional potential for the region, but little explored. In order to add vitamin C to the beer, 200g of camu-camu was added to the brewing process, during the final 5 minutes of boiling. To quantify the ascorbic acid content in the artisan beer, it was made an HPLC analysis with PDA detector (mobile phase: 0.01% sulfuric acid; stationary phase: C18) with the following samples (in triplicate): white (containing only the mobile phase, sulfuric acid 4.5%), ascorbic acid solution in different concentrations (0.5, 1, 1.5, 3 and 5 mg / 100mL), pilot beer (with camu-camu), control beer (without camu-camu), Witbier commercial beer (same style as pilot beer) and fruit extract. It was found that in the control and commercial beers there was no ascorbic acid. However, in artisan beer with camu-camu as adjunct, a concentration of 15.8 mg / 100mL was found. Knowing that the minimum daily amount of vitamin C required for man is 90 mg, it is concluded that 600mL of beer produced would be enough to generate benefits for the human body.

KEYWORDS: Artisan beer, Camu-Camu, Ascorbic Acid.

1 | INTRODUÇÃO

Cerveja é definida por Sakamaka (2016) como uma bebida alcoólica, produzida a partir de cevada, água, lúpulo e levedura. Cada vez mais novos tipos de cerveja são disponibilizados no mercado como, por exemplo, a utilização de frutas como adjunto que garantem uma doçura residual, aroma e sabor cítrico e característico. Um estilo muito conhecido por seu característico sabor frutado é o Witbier. De acordo com Morado (2009), as cervejas Witbier são cervejas artesanais originalmente belgas, feitas de trigo com adição de especiarias (coentro e cascas de laranja).

Segundo Zamudio (2007), Camu-camu (*Myciaria dubia* H.B.K. McVaugh) é uma fruta típica da região Amazônica que tem elevado potencial como alimento funcional por apresentar elevada capacidade antioxidante, devido ao seu elevado teor ascórbico. Os frutos de camu-camu produzidos em Manaus, no Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA), possuem teores de vitamina C que variam entre 2,4 a 3,0 g/100g de polpa, cujo valor é superior à de acerola (1,79 g/100g de polpa) até então considerada a fruta mais rica nessa vitamina.

O camu-camu é considerado um Tesouro Amazônico, de acordo com Zamudio (2007), por ser uma cultura com alto potencial socioeconômico e nutricional para a região, pois, além de melhorar a dieta da população, também contribui para o aumento da renda das comunidades nativas. É uma excelente alternativa econômica e ecológica por não envolver altos custos de produção no cultivo e pelos frutos possuírem sementes necessárias para novas produções da população, podendo tornar-se uma fonte de

renda para os agricultores da região Amazônica, gerando ocupação permanente ao ribeirão, pescador e agricultor sazonal.

O estudo realizado tem como objetivo inserir vitamina C (ácido ascórbico) na cerveja artesanal através da utilização de camu-camu como adjunto, com o intuito da bebida gerar benefícios à saúde humana. A partir das análises feitas, buscou-se quantificar a concentração de ácido ascórbico na cerveja produzida e comparar com dados da literatura, além de avaliar se supria as necessidades nutricionais para o ser humano.

2 | METODOLOGIA

2.1 Preparo da Cerveja

Escolheu-se uma receita do estilo Witbier para a fabricação de 20 L de cerveja. Utilizou-se 2kg de malte de cevada, 2kg de malte de trigo claro, 100g de malte Munich, 400g de aveia de flocos finos, 36g de lúpulo Mittelfruh, 20g de coentro macerado. E 200g da fruta (amassada com auxílio de almofariz e pistilo). Separou-se aproximadamente 5 L do mosto antes da adição de camu-camu, para controle. No restante, adicionou-se a fruta nos últimos 5 minutos do processo de fervura.

2.2 Preparo do Extrato para análise

Para o preparo do extrato, pesou-se 25g da fruta e amassou-se com auxílio de almofariz de quartzo e pistilo. Posteriormente, adicionou-se 25mL de uma solução de ácido fosfórico 4,5%. Deixou-se em agitação magnética por 30 min e em descanso para decantação por mais 10 min. Utilizou-se filtro de café de pano para que o extrato ficasse o mais líquido possível.

2.3 Análise em HPLC

Utilizou-se o equipamento de HPLC (High Performance Liquid Chromatography) da marca Shimadzu com detector de arranjo de diodos (PDA) trabalhando com comprimento de onda de 254nm. As amostras foram introduzidas na coluna através de um injetor manual equipado com um loop de amostras (20L). A vazão foi fixada a 1,0 mL/min à temperatura ambiente. A fase estacionária utilizada foi a C18 e a fase móvel foi uma solução de ácido sulfúrico 0,01%. Foram introduzidas 30 frascos no HPLC, pois o procedimento foi feito em triplicata com as seguintes amostras: branco (somente a fase móvel, ácido sulfúrico 4,5%), solução de ácido ascórbico em diferentes concentrações (0,5, 1, 1.5, 3 e 5 mg/100mL), cerveja piloto (com camu-camu), cerveja controle (sem camu-camu), cerveja comercial do estilo Witbier (mesmo estilo da cerveja piloto) e o extrato da fruta. Todas as amostras foram previamente filtradas com filtro de seringa e, exceto os padrões de ácido ascórbico, foram diluídas em 10 vezes.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a cerveja artesanal pronta (Figura 4), calculou-se as estatísticas vitais para verificar se correspondiam com a literatura de uma Witbier. Os dados estão dispostos na Tabela 1 e, de acordo com Beer Judge Certification Program (BJCP), estão de acordo com os padrões do estilo Witbier.



Figura 4 - Cerveja Artesanal com adjunto de camu-camu.

Característica	Valor Obtido	Valor BJCP
OG	1,050	1,044 - 1,052
FG	1,012	1,008 - 1,012
IBU	16,22 IBU	8 - 20
ABV	4,98%	4,5 – 5,5%

Tabela 1: Características Gerais da Cerveja Produzida

Posteriormente, analisou-se as amostras através do HPLC-PDA e obteve-se vários cromatogramas apresentando o tempo de retenção em função da absorbância e quatro deles estão dispostos abaixo, da Figura 5 até a Figura 8.

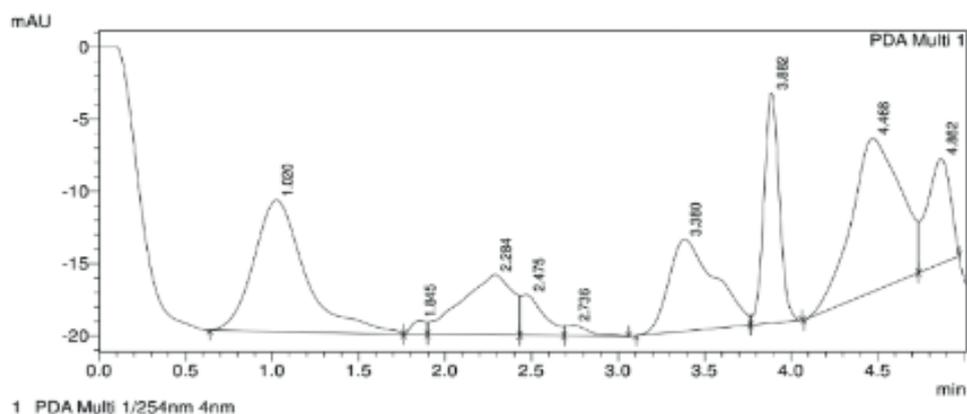


Figura 5 - Cromatograma Cerveja Artesanal Comercial estilo Witbier.

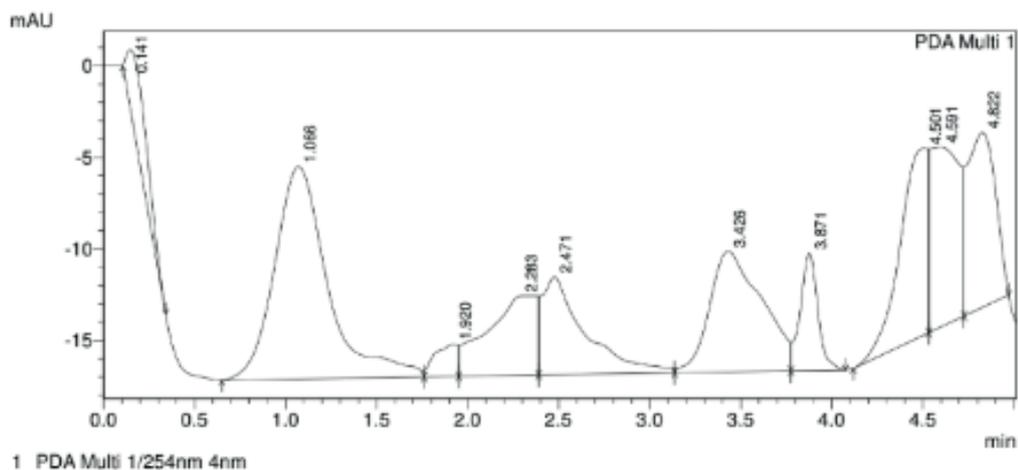


Figura 6 - Cromatograma Cerveja Artesanal sem camu-camu.

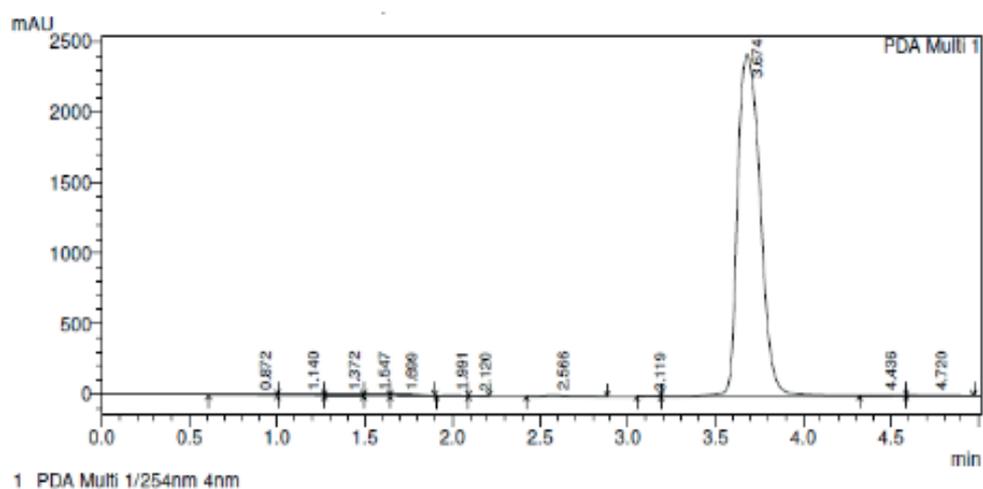


Figura 7 - Cromatograma do Extrato do Camu-Camu.

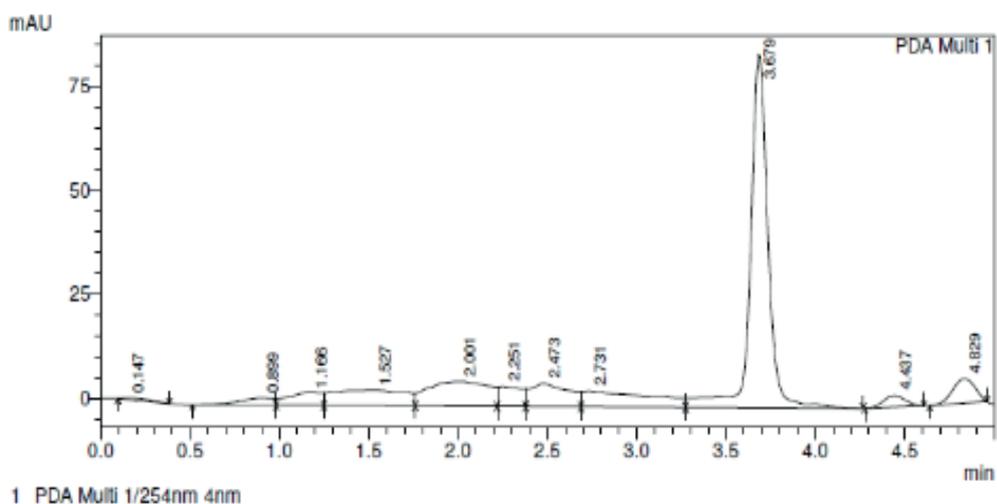


Figura 8 - Cromatograma da Cerveja que continha Camu-Camu.

Nota-se que na Figura 5 e 6 não se observa o pico característico de ácido

ascórbico no tempo de retenção padrão de 3,565 minutos, de acordo com Rosa (2007). Já na Figura 7 e 8, onde há presença do camu-camu, os cromatogramas do extrato e da cerveja com adjunto apresentaram picos nos tempos de retenção 3,674 e 3,679 minutos, respectivamente. Percebe-se que os valores encontrados estão bem próximos do valor padrão, o que ratifica a presença de ácido ascórbico. Com os resultados obtidos pela análise em HPLC, obteve-se uma curva analítica para quantificação do ácido ascórbico, a partir das amostras de concentração já conhecida (0,5, 1,0, 1,5, 3,0 e 5,0 mg/100mL).

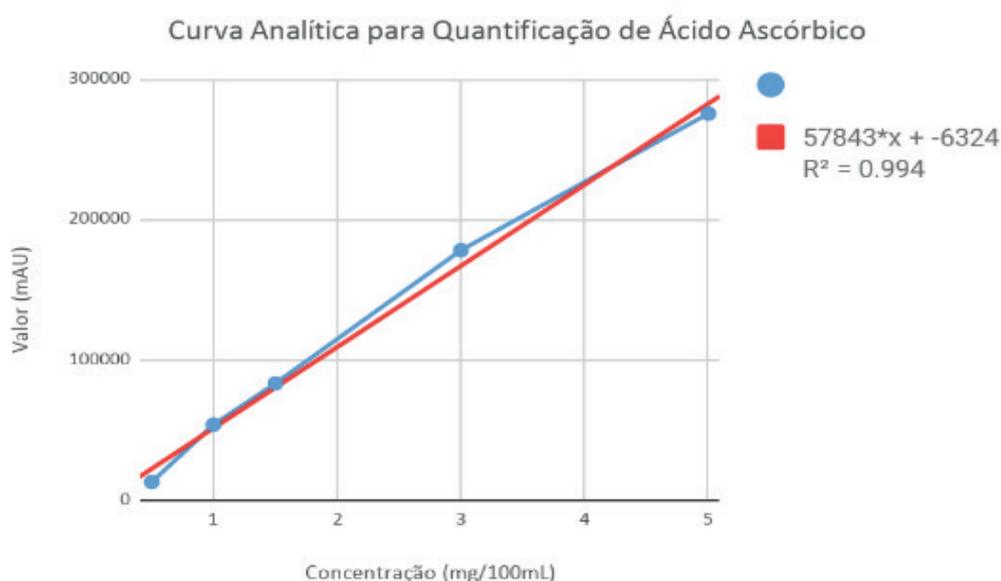


Figura 9 - Curva Analítica para Quantificação de Ácido Ascórbico.

A partir da equação da reta do Figura 9 e a partir dos valores de absorvância obtidos na análise HPLC das outras amostras foi possível quantificar o teor ascórbico, como mostra a Tabela 2:

Amostra	Concentração (mg/100mL)
Cerveja com Camu-Camu	15,86
Cerveja sem Camu-Camu	0
Cerveja Comercial	0
Extrato	422,16

Tabela 2: Valores de ácido ascórbico presente nas amostras

Pesquisou-se então dados na literatura para comparar com os valores de concentração obtidos. Utilizou-se o vinho como parâmetro por também se tratar de uma bebida resultante de fermentação alcoólica. A Tabela 3 constitui-se de dados adquiridos por Barril et al (2016), onde apresentam-se os valores de ácido ascórbico presente em diferentes vinhos.

Vinho	Ácido Ascórbico (mg/100mL)
Semillon	4,1-4,4
Chardonnay	0,2
Sauvignon Blanc	8,5

Tabela 3: Teores de ácido ascórbico em vinhos brancos

Apesar de sucos e bebidas de frutas/néctares UHT possuírem um processo mais severo de pasteurização que a cerveja, para efeito comparativo, também pesquisou-se sobre os valores de vitamina C em sucos industrializados de uma certa marca, cujo os dados estavam disponíveis no site da empresa fornecedora. Com base nesses dados apresentados pela Del Valle Produtos (2018), montou-se a Tabela 4.

Suco Industrializado	Teor de Vitamina C (mg/100mL)
Laranja	7
Uva	3,35
Maçã	12,5

Tabela 4: Teores de Vitamina C em sucos industrializados

Observa-se que os valores contidos na Tabela 3 e 4 são inferiores ao valor encontrado na cerveja produzida com o fruto de camu-camu como adjunto. Portanto, em relação à vitamina C, a cerveja possui maior teor de propriedades nutracêuticas que certos vinhos e sucos industrializados.

4 | CONCLUSÃO

Analisando os resultados obtidos, nota-se que o objetivo do estudo foi alcançado pois, conforme previsto na literatura, o camu-camu apresentou alta concentração de ácido ascórbico e com isso, produziu-se uma cerveja com valores promissores de vitamina C. Como dito anteriormente, os valores mínimos diários recomendados de vitamina C são de 90 mg para homens e 75 mg para mulheres. Portanto, a cerveja produzida mostrou potencial para suprir esta necessidade e conceber benefícios à saúde.

REFERÊNCIAS

BARRIL, C.; RUTLEDGE, D.N.; SCOLLARY, G.R.; CLARK, A.C. **Ascorbic acid and White wine production: a review of beneficial versus detrimental impacts**. Australian journal of Grape and Wine Research: 2016.

BEER JUDGE CERTIFICATION PROGRAM (BJCP). Disponível em: < <http://www.bjcp.org/> > Acesso em: 26 de agosto de 2018.

Del Valle Produtos. Disponível em:< <http://www.delvalle.com.br/pt/produtos/del-valle-nutri/>>. Acesso

em 26 de agosto de 2018.

MORADO, R. **Larousse da Cerveja**. Edição Brasileira, Larousse. 2009.

ROSA, J. S. *et al.* **Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografia líquida de alta eficiência e exclusão iônica**. Ciência e Tecnologia de Alimentos. São Paulo, Campinas: 2007.

SAKAMAKA, L. S. *et al.* **Desenvolvimento de Cerveja Artesanal de Trigo adicionada de Gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*)**. Tópicos em ciência e tecnologia de alimentos: resultados de pesquisas acadêmicas – Volume 2: 2016.

ZAMUDIO, L.H.B. **Caracterização de Vitamina C em frutos de camu-camu *Myrciaria dubia* (H.B.K.) em diferentes estágios de maturação do Banco Ativo de Germoplasma de Embrapa**. Universidade de Brasília. Distrito Federal, Brasília: 2007.

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO DETERMINATIVO PARA ANÁLISE QUANTITATIVA DE NÍQUEL EM CACHAÇAS DE ALAMBIQUE DE COBRE EMPREGANDO ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Data de Submissão: 04/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Alexandre Mendes Muchon

Centro Universitário de Formiga - UNIFOR
Formiga – MG

<http://lattes.cnpq.br/3161860189838846>

Karina Moraes Lima

Centro Universitário de Formiga – UNIFOR
Formiga – MG

<http://lattes.cnpq.br/9107630082442471>

Alex Magalhães de Almeida

Centro universitário de Formiga – UNIFOR
Formiga – MG

<http://lattes.cnpq.br/3351180665178978>

RESUMO: O elemento níquel vem sendo usado e ingerido pelo ser humano desde tempos imemoriais, seja em meio a ligas metálicas ou em micro quantidades nos alimentos ingeridos. Em se tratando de um metal considerado pesado, sua presença em excesso no corpo humano pode vir a ocasionar enfermidades, doenças ou intoxicações decorrentes de sua ação peculiar no organismo, como a redução da função pulmonar, bronquite crônica e asma, entretanto, é sempre necessário uma avaliação científica para tais constatações. Neste trabalho desenvolveu-se um procedimento com diversas

especificações para realizar uma análise quantificada e precisa do elemento em cachaças consumidas na região do centro-oeste mineiro. As análises realizadas indicam que o metal está presente em todas as amostras avaliadas. Todos os parâmetros utilizados para avaliar quanto a toxicidade da cachaça, neste trabalho, foram baseados em estudos canadenses, devido à falta de informações a nível nacional.

PALAVRAS-CHAVE: Determinação, Níquel, Cachaças.

DEVELOPMENT OF A DETERMINING PROCEDURE FOR QUANTITATIVE ANALYSIS OF NICKEL IN COPPER STILL CACHAÇAS USING UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY

ABSTRACT: The nickel element has been used and ingested by humans since time immemorial, whether in the midst of metal alloys or in micro quantities in ingested foods. In the case of a metal considered heavy, its excess presence in the human body may cause illness, disease or intoxication stemming from its peculiar action in the body, such as reduced pulmonary function, chronic bronchitis and asthma, however, scientific evaluation is always necessary for such findings. In this work, a procedure was developed with several specifications to perform a quantified and accurate analysis of the element in cachaças consumed in the region of

the midwest of Minas Gerais. The analyses performed indicate that the metal is present in all the samples evaluated. All parameters used to evaluate the toxicity of cachaça in this study were based on Canadian studies due to the lack of information at the national level.

KEYWORDS: Determination, Nickel, Cachaças.

1 | INTRODUÇÃO

O níquel (Ni) é o 24º metal em abundância na crosta terrestre, caracterizado como metal pesado, apresentando $d = 8,5 \text{ g/cm}^3$. Na forma metálica é branco prateado, dúctil e maleável, possui grande resistência à corrosão e oxidação pelo ar, água e agentes alcalinos e por estes motivos é muito utilizado na composição de ligas metálicas. Dentre os vários compostos, os principais são óxido de níquel (NiO), hidróxido de níquel (NiOH), sulfeto de níquel (Ni₃S₂) e cloreto de níquel (NiCl₂). Os sais de níquel provenientes de ácidos orgânicos fortes são solúveis em água, enquanto os oriundos de ácidos inorgânicos fracos são insolúveis. (AZEVEDO, CHASIN, 2003). Segundo o Instituto de Metais Não Ferrosos (ICZ, 2019), o níquel é encontrado como microelemento no corpo humano e tem função vital em ativar ou inibir diversas reações enzimáticas que são consideradas de importância crucial e de acordo com o sistema de saúde do Canadá, a população teria um consumo médio diário de $308 \mu\text{g}/\text{dia}$ em se tratando do que for ingerido por meio da alimentação. Há ainda fatores que devem ser levados em consideração para constatar uma possível intoxicação e/ou doença causada pelo níquel, os quais devem ser o meio no qual o indivíduo teve contato com o metal, tempo de exposição, frequência e concentração do mesmo. Em estudos ligados a saúde humana, foi constatado que certos compostos contendo níquel podem levar atividade carcinogênica (JUNIOR, 2014), compostos insolúveis, como sulfeto de níquel II (NiS), óxido de níquel (NiO) e sulfeto de níquel (Ni₃S₂), não são facilmente removidos dos tecidos e, por isso, são mais carcinogênicos do que compostos solúveis como acetato de níquel (Ni(OAc)₂), cloreto de níquel (NiCl₂) e sulfato de níquel (NiSO₄) (DENKHAUS; SALNOKOW, 2002). O níquel foi classificado no nível mais perigoso das substâncias cancerígenas, no grupo 1, porém não há provas suficientes em animais ou seres humanos sobre qual exposição que provoca o câncer. (CLANCY, COSTA, 2012; SEO, KIM, RYU, 2005). Foram realizados ainda estudos em piercings, joias, broches, dentre outros materiais que contêm parcelas de níquel em sua composição, constatando em pessoas mais sensíveis ao contato casos de dermatite e outras reações. Estudos tanto in vivo como in vitro demonstram que o níquel altera diferentes níveis de regulação do sistema neuroendócrino de mamíferos. O metal induz a alteração da prolactina e dos níveis de LH (hormônio luteinizante). Os resultados indicam que as alterações hormonais são os principais causadores da toxicidade à reprodução, tanto no nível endócrino como nas gônadas. Observou-se que o níquel (Ni²⁺) é capaz de imitar a hipóxia, pois pode conduzir à ativação de algumas vias de sinalização e a transcrição

dos fatores, o que, eventualmente, resultará na alteração da expressão do gene e do metabolismo celular. Conseqüentemente, eis a base da gênese da toxicidade reprodutiva e da carcinogenicidade (FORGASA, et al., 2012, QAYYUM, et al., 2012). Em um estudo com 356 mulheres que trabalhavam em uma refinaria de níquel no Ártico russo, constatou-se que houve maior taxa de abortos espontâneos (15,9%) em comparação com a taxa correspondente a 342 mulheres locais que não trabalhavam na planta (8,5%). Ratos expostos ao sulfato de níquel sofreram degeneração testicular (KAS, DAS, DHUNDASI, 2008). Mesmo diante de vários embasamentos científico e teórico, ainda ha muito que se desconhece quanto ao metal e suas reações nos seres vivos, vale ainda ressaltar que no Brasil não existem valores de segurança por órgãos governamentais na dosagem em alimentos ou bebidas, mesmo assim ainda são feitos diversos estudos em função de averiguar um fator de risco ou não. Este trabalho objetiva o desenvolvimento de um procedimento para a identificação e quantificação do metal níquel em cachaças de alambique de cobre.

2 | DESENVOLVIMENTO

Visando a detecção do elemento níquel nas cachaças desenvolveu-se um procedimento para a determinação espectrofotométrica UV-VIS, utilizando dimetilglioxima, reagente específico para o metal, solubilizada em dimetilformamida na concentração 0,861 mol/L. Desta forma, foram realizadas varreduras entre 300 e 600 nm de acordo com o Gráfico 1, onde pode-se vislumbrar o comprimento de onda característico para o composto. A partir deste aspecto, realizou-se o desenvolvimento da curva de calibração conforme o Gráfico 2 e um estudo dos componentes para obter um sistema ideal entre reagente metálico e complexante consonante a Tabela 1. Durante o estudo foi concebido a possibilidade de haver metais que disputassem a interação química entre o reagente dimetilglioxima e o níquel, fator o qual foi estudado de acordo com as possíveis interações reagente/metal. Após um estudo de interferentes por meios bibliográficos e experimentais constatou-se que os elementos Paládio (Pd), Rênio (Re) e Ferro (Fe) poderiam causar competitividade com o reagente estipulado, entretanto foi constada a ausência de Ferro nas cachaças analisadas e devido a raridade de Paládio e Rênio na natureza e no próprio dia a dia de um alambique conclui-se que não haveria a necessidade de preocupação ou dúvida dos resultados obtidos ou quanto a sua veracidade.

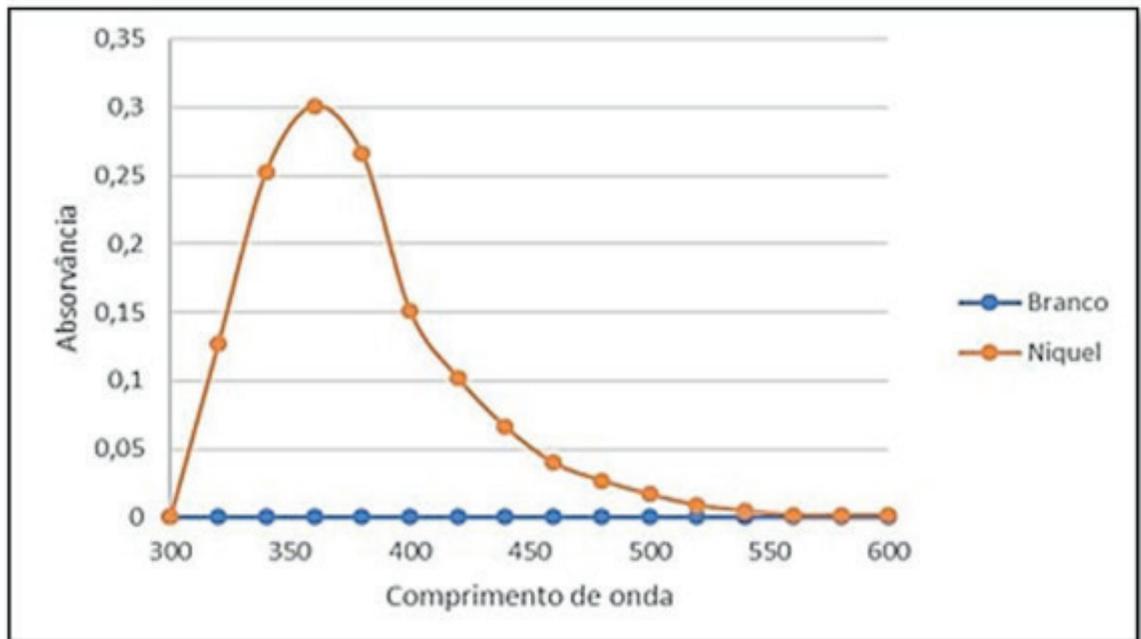


Gráfico 1 - Varredura para o metal níquel complexado com dimetilgloxima em solução de dimetilformamida, contra um branco do reagente.

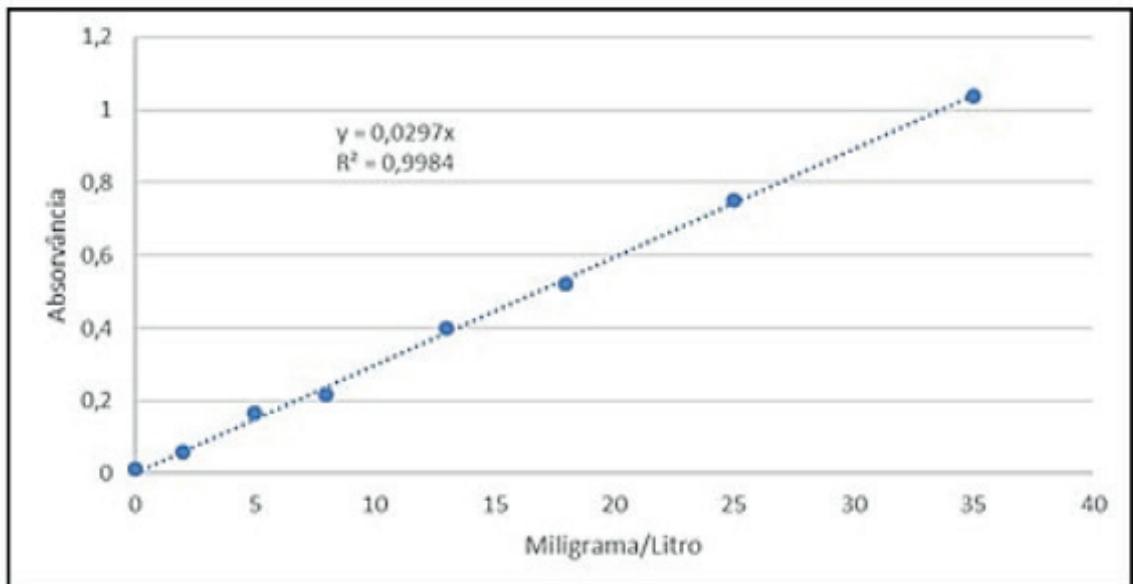


Gráfico 2 - Curva de calibração.

Água (mL)	Dimetilglioxima (mL)	Absorvância
1	9	0,035
2	8	0,07
3	7	0,1
4	6	0,132
5	5	0,15
6	4	0,187
7	3	0,144
8	2	-
9	1	-

Tabela 1 – Estudo do sistema ideal de complexação.

O estudo demonstrou que o sistema ideal é obtido pela utilização de 6 mL de amostra em conjunto com 4 mL de complexante devido ao fato que alterando os valores de água superiores ao dimetilglioxima, a amostra inicia um processo de formação de material particulado no meio em função da ausência de complexante necessário e/ou excesso de metal.

3 | RESULTADOS.

Após a realização dos estudos necessários para o desenvolvimento do método em questão, efetuaram-se análises em 5 marcas de cachaças do centro-oeste mineiro como pode ser observado na Tabela 2. Todas as cachaças são fabricadas em alambiques de cobre, e não passaram por processo de envelhecimento em qualquer tipo de recipiente secundário, o que nos leva a crer que não sofreram interferência do meio externo, o qual poderia levantar dúvida quanto as análises.

Todas passaram pelo mesmo processo de estudo, o qual envolveu a realização de triplicata real, tendo assim os seguintes resultados nas condições de leitura:

Cachaças	Absorvância à 360 nm				[Ni] mg/L
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra.3	Média	
Alambique de [Cu] 1	0,304	0,303	0,292	0,300	10,01
Alambique de [Cu] 2	0,191	0,208	0,224	0,208	6,88
Alambique de [Cu] 3	0,071	0,045	0,057	0,058	1,78
Alambique de [Cu] 4	0,055	0,058	0,043	0,052	1,57
Alambique de [Cu] 5	0,097	0,128	0,114	0,113	3,65

Tabela 2- Resultados obtidos para a quantificação de níquel nas cachaças avaliadas.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS.

De acordo com os resultados obtidos e por conta de a via de ingestão do material ser oral, as quantidades de níquel evidenciadas nas cachaças não apresentam risco a saúde de curto a longo prazo, considerando-se apenas a ingestão de cachaça. O elemento metálico é facilmente expelido pelo organismo na urina, suor e cabelos, e até os tempos atuais não foram constatadas enfermidades, doenças ou intoxicação proveniente do mesmo quando ingerido junto a alimento ou bebidas.

REFERÊNCIAS

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. M. *Metais Gerenciamento da toxicidade*. Belo Horizonte: Atheneu, 2003. 554 p.

CLANCY, H., COSTA, M. (2012). *Nickel: A pervasive carcinogen*. *Future Oncology*, 8, 1507–1509. doi:10.2217/fon.12.154

DENKHAUS, E. SALNOKOW, K. *Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity*. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, v.42, p35 – 56, 2002.

<http://www.icz.org.br/>. Acesso em 13/03/2019.

JUNIOR, Jose de Felipe. *Os metais como causadores de doenças*. *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Biomolecular e Radicais Livres*. 2014, <http://www.medicinacomplementar.com.br/biblioteca/pdfs/Biomolecular/mb-0755.pdf>. Acesso em 12/03/2019.

QAYYUM, S.; ARA, A.; USMANI, J. A. *Effect of nikel and chromium exposure on bucal cells of electroplaters*. *Toxicol In Health*, 28(1):74-82, 2012.

KAS, K., DAS, S., DHUNDASI, S. (2008). *Nickel, its adverse health effects and oxidative stress*. *Indian Journal of Medical Research*, 128, 412–425.

PRODUÇÃO DE LIPASES POR FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO: UMA ANÁLISE PRELIMINAR DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO

Data de submissão: 10/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Enylson Xavier Ramalho

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos, Campinas - SP
<http://lattes.cnpq.br/2191484684007398>

Pedro Henrique Barbosa Fernandes

Universidade Federal do Tocantins, Aluno de Graduação em Engenharia de Alimentos, Palmas – TO
<http://lattes.cnpq.br/1573180474377155>

Cristian Orlando Avila

Universidade Federal do Tocantins, Aluno do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional, Palmas – TO
<http://lattes.cnpq.br/1092922705968851>

Rodrigo Silva Dutra

Universidade Federal do Tocantins, Aluno do Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, Palmas – TO
<http://lattes.cnpq.br/5460816155779189>

Lina María Grajales

Universidade Federal do Tocantins, Docente do Curso de Engenharia de Alimentos e do Programa de Pós-Graduação em Agroenergia, Palmas – TO
<http://lattes.cnpq.br/3869745078999097>
<https://orcid.org/0000-0003-3311-9270>

RESUMO: Este estudo visa analisar os custos de produção de lipases extracelulares do fungo *Metarhizium anisopliae* utilizando bagaço do coco babaçu como substrato produzidas em um biorreator de bandejas. Para tanto, foram produzidas lipases por Fermentação em Estado Sólido em escala de laboratório e, com os dados coletados, estimou-se a produção mensal de lipases em escala de reatores para um biorreator de bandejas. As fermentações foram conduzidas em frascos erlenmeyers com 10g de meio de cultura, a 28°C durante 7 dias. A atividade enzimática foi determinada por método titulométrico, sendo a média de 28,06 U/mL \pm 4,15 U/mL. A partir da produção mensal estimada foi feita uma análise de custos baseada na teoria dos preços de Milton Friedman. Foram calculados os custos fixos, custos variáveis, custos totais, custo fixo médio, custo variável médio, custo total médio, custo marginal e custo de produção total envolvidos no processo. Os resultados mostraram que sob as condições de operação analisadas, o custo unitário de produção de extrato de lipases é de R\$261,76 para unidades de 500 mL. Comercialmente, o preço dos extratos enzimáticos de lipases é de R\$786,20/500 mL. A tecnologia utilizada para a produção das lipases se mostrou promissora, já que o custo de produção ainda tem margem para cobrir os demais custos não levados em consideração neste estudo e a possibilidade de

obtenção de lucros, sendo necessário realizar uma análise de mercado que permita obter o preço real de concorrência.

PALAVRAS-CHAVE: Fungo *Metarhizium anisopliae*. Resíduos agroindustriais. Fermentação em Estado Sólido. Enzimas lipolíticas. Custos de produção.

LIPASE PRODUCTION BY SOLID STATE FERMENTATION: A PRELIMINARY ANALYSIS OF PRODUCTION COSTS

ABSTRACT: The main objective of this work was to analyze the production costs of extracellular lipases from the *Metarhizium anisopliae* fungus using babassu coconut bagasse as a substrate, produced in tray-bioreactor. In order to carry out the work, it was divided into two stages. On the first stage, lipases were produced by Solid-State Fermentation, in laboratory scale. Fermentations were carried out in Erlenmeyer flasks containing 10 grams of substrate, at 28°C for 7 days. Enzymatic activity (U/mL) was determined by titration method. Results showed a mean of 28.06 U / mL \pm 4.15 U / mL. On the second stage, information gathered previously was used in order to calculate monthly production of lipases in tray-bioreactor. Tray-bioreactor was developed by Engineering Bioreactor's research group of Federal University of Tocantins. Estimated monthly production was used to analyze the costs based on price theory of Milton Friedman. Fixed costs, variable costs, total costs, average fixed cost, average variable cost, average total cost, marginal cost and total cost of production involved in the process were calculated. Results showed that under the operating conditions analyzed, the unit production cost of lipase is R\$ 261.76 for 500mL units. Commercially, enzymatic extracts price of lipases is R \$ 786.20 / 500mL. Technology used for lipolytic enzymes production could be promising, since the production cost still has a margin to cover other costs not analyzed here and possibility of obtaining profits. It is necessary to carry out a market analysis to obtain the real price competition.

KEYWORDS: *Metarhizium anisopliae*. Agroindustrial solid residues. Solid State Fermentation. Lipolytic Enzymes. Production costs.

1 | INTRODUÇÃO

As lipases são enzimas que catalisam a hidrólise de ésteres constituídos por glicerol e ácidos graxos de cadeia longa. Essa classe de enzimas é de grande importância biotecnológica, constituindo o principal grupo de catalizadores aplicados (JAEGER e EGGERT, 2002). De forma geral, estas podem ser encontradas amplamente na natureza, mas somente as lipases microbianas são comercialmente significativas, devido ao grande número de atividades catalíticas disponíveis, ao alto rendimento apresentado, à facilidade de manipulação genética e ao rápido crescimento dos micro-organismos em meios baratos, além de serem mais estáveis do que as enzimas vegetais e animais, o que torna sua produção mais conveniente e segura (SHARMA et al., 2001; HASAN et al., 2006; COLLA, 2016).

Devido a esses fatores as lipases de origem microbiana vêm recebendo cada

vez mais a atenção dos pesquisadores da área e empresários do setor industrial, constituindo o terceiro maior grupo de vendas de enzimas no mundo, ficando atrás somente das proteases e carboidrases (HASAN et al., 2006; MESSIAS et al., 2011). Entretanto o seu alto valor faz com que sua aplicação biotecnológica na indústria ainda seja bastante reduzida. Uma forma de reduzir os custos de produção é através de processos de Fermentação em Estado Sólido (FES), onde os micro-organismos se desenvolvem em um substrato orgânico sólido, para o qual resíduos agroindustriais podem ser utilizados com este fim (FERNANDES, 2007).

Nos últimos anos, em uma reserva extrativista localizada no município Xambioá, norte do estado do Tocantins, foram geradas mais de 6 toneladas de óleo de babaçu em virtude do processamento de 12,5 toneladas de amêndoa por ano. A matéria orgânica na forma de resíduo após esse processamento pode ser utilizada como fonte de nutrientes e energia para o desenvolvimento de micro-organismos (DUARTE, 2017). Alguns micro-organismos podem se adaptar facilmente a esses resíduos, tal é o caso do fungo filamentosso *Metarhizium anisopliae*, utilizado atualmente como controle biológico de pragas em diversos cultivos do Brasil (SENE et al., 2010). O grupo de pesquisa em engenharia de Biorreatores da Universidade Federal do Tocantins vem realizando análises de adaptação deste fungo a vários substratos e tem descoberto que é bom produtor de lipases (DUARTE, 2017).

Nesse contexto, o presente trabalho visa analisar os custos de produção de lipases extracelulares do fungo *Metarhizium anisopliae* utilizando bagaço do coco babaçu como substrato estimando a produção em um biorreator de bandejas.

2 | METODOLOGIA

2.1 Produção de Lipases por FES e extração

Pré-inóculo e suspensão de conídios: O fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae* (ICBC 425) foi repicado em frascos erlenmeyers contendo meio de cultura BDA, em ambiente estéril e incubado durante 07 dias a 28°C. Após, uma solução nutriente aquosa constituída por KCl (0,065%), extrato de levedura (0,033%) e tensoativo Tween 80® a 0,1% foi preparada, esterilizada e utilizada na preparação da suspensão de conídios. A concentração de conídios foi fixada em $2 \cdot 10^7$ conídios/mL.

Preparo dos substratos e fermentação em escala de frascos: O bagaço do coco babaçu utilizado como substrato foi fornecido pela cooperativa COOMESOL (Xambioá-TO). 10 g de substrato foram adicionados a frascos erlenmeyers e esterilizados. Após o substrato atingir a temperatura ambiente, em ambiente estéril, foi adicionado 1 mL da solução inoculante e 1 mL de azeite de oliva como indutor (FERNANDES, 2007; OLIVEIRA, 2013). O sistema foi mantido a 28 °C durante 7 dias. Foram realizadas seis repetições.

Extração da enzima: Adicionou-se uma solução extratora (20 mL de tampão

Mcllvaine pH 7,0 e 0,25% de tensoativo Tween 80) aos frascos contendo o substrato fermentado e agitou-se manualmente até ficarem aparentemente homogêneos. O sistema foi filtrado, sendo coletado o extrato enzimático bruto para posterior determinação da atividade enzimática.

Determinação da atividade lipolítica enzima: Para cada repetição, foram preparados 19 mL de uma emulsão de triton X-100 (1%), azeite de oliva (5%) e tampão Mcllvaine pH 7,0 (94%). Tal mistura foi agitada em um shaker durante 3 minutos a 37 °C e 200 rpm. Em seguida, foi adicionado 1 mL do extrato enzimático bruto à emulsão e esta foi colocada novamente em agitação por 30 minutos a 28 °C e 200 rpm. A reação foi paralisada com 20 mL de solução de acetona:etanol 1:1 (v/v) e temperatura de -4 °C. Por fim, titulou-se com solução de NaOH 0,1 M até atingir pH final 11. A atividade enzimática (AE) foi definida pela Equação (1).

$$AE = \frac{(V_{tf} - V_{ti}) * 1000 * Fd * M}{t} \quad (1)$$

Onde V_{ff} é o volume de NaOH após 30 min de reação em mL; V_{fi} é o volume de NaOH usado para titular o branco em mL; Fd é o fator de diluição; M é a concentração molar de NaOH e t é o tempo total de reação em minutos. A AE corresponde à quantidade de enzima que libera 1 μ mol de ácido graxo por minuto de reação a 28 °C e pH 7,0.

2.2 Análise de Custos

Estimativas de produção em escala de reatores: A partir da produção de lipases em escala de frascos foram feitas as estimativas para a produção em escala de reatores. O reator tomado como base para a realização da análise de custos de produção foi o fermentador de bandejas, desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Engenharia de Biorreatores da Universidade Federal do Tocantins (UFT). Com o tamanho das bandejas do biorreator e a densidade bulk do resíduo do coco babaçu foi possível calcular a quantidade máxima de substrato que seria possível fermentar por mês. A partir dessa informação foram estabelecidas as quantidades de matérias primas necessárias para a produção no biorreator, considerando as mesmas proporções de materiais utilizados na produção em escala de frascos.

Determinação de custos: A teoria dos preços de Milton Friedman foi aplicada, para isto foi determinado o custo total (CT) do processo produtivo como o somatório dos custos fixos (CF: equipamentos, salário dos funcionários e aluguel do imóvel) e dos custos variáveis (CV: matérias primas, insumos, água e energia).

Cotação de matérias primas, insumos, equipamentos, vidrarias e utensílios: As estimativas de precificação das matérias primas, insumos, equipamentos, vidrarias e utensílios tiveram como base os preços praticados por sites de comércio eletrônico. As matérias-primas do processo são ágar batata dextrose (BDA), bagaço do coco babaçu,

Tween 80, ácido cítrico, fosfato de sódio, azeite de oliva, cloreto de potássio, extrato de levedura, triton X-100, hidróxido de sódio e acetona. E como demais insumos têm-se etanol, GLP e lenha. Para os equipamentos, foi considerado um financiamento de 5 anos com juros de 2% ao mês. Isso visando viabilizar a sua aquisição e utilização na produção das lipases, uma vez que esses equipamentos apresentam valores de investimento bastante elevados para quem pretende iniciar um empreendimento.

Cotação de aluguel, consumo de água e energia e mão de obra: O aluguel foi estimado com base na área total ocupada pelo Laboratório de Operações Unitárias da UFT, local onde se encontram os equipamentos para a produção das lipases. Para precificar o consumo de água e energia foram utilizadas as tarifas para setor industrial praticadas pelas concessionárias desses serviços no município de Palmas-TO, BRK Ambiental e Energisa, respectivamente. O custo da mão de obra foi estimado em cima da contratação de um biólogo como responsável técnico e um encarregado de serviços gerais.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Produção de Lipases em Escala de Frascos

A variável de resposta para a produção de lipases foi a Atividade Enzimática, cuja média foi de média de $28,06\text{U/mL} \pm 4,15\text{ U/mL}$. Estes resultados obtidos foram maiores do que as reportadas na literatura para sistemas similares, evidenciando que a aplicação do resíduo do coco babaçu para obtenção de enzimas lipolíticas, produto de altíssimo valor agregado, é bastante promissora (DUARTE, 2017; SENE et al., 2010). A alta atividade enzimática encontrada também está relacionada à adição de azeite de oliva como indutor no processo. Ele é um dos indutores mais utilizados nesse tipo de processo devido a sua composição rica em trioleína, composto ideal para a produção de vários tipos de lipases (FERNANDES, 2007; OLIVEIRA, 2013). Apesar do azeite de oliva ser um substrato caro, para este caso ele é usado em mínimas quantidades e resulta evidente o aumento na AE, além disso, considerando o alto custo de este tipo de enzimas vale a pena sua utilização no processo.

3.2 Produção de Lipases Estimada para o Biorreator de Bandejas

O biorreator de bandejas possui suporte para quatro bandejas com capacidade de acomodação de 800 g de bagaço de coco babaçu cada uma, possuindo assim capacidade máxima de fermentar 3200 g de substrato por batelada. Como a fermentação ocorre durante um período de 7 dias e toma um dia para preparar o material e mais um dia descarga e esterilização, somente é possível a realização de 3 bateladas por mês, sendo possível então fermentar mensalmente 9600 g de substrato.

Esse processo de produção possui rendimento de cerca de 2 mL de extrato enzimático para cada grama de substrato, portanto durante o mês seriam produzidos

cerca de 19200 mL do extrato. Para esse estudo foi considerado que a apresentação de venda do extrato enzimático será de 500 mL gerando 38 produtos ao mês e 456 ao ano.

Sugere-se verificar em estudos futuros a possibilidade de imobilização das lipases, realizando testes de operacionalidade garantindo sua recuperação e utilização durante vários ciclos mantendo intacta sua atividade catalítica.

3.3 Investimentos e Custos de Produção

Matérias primas, insumos, equipamentos, vidrarias e utensílios: A fase de compras é uma das mais importantes da gestão de estoque, pois é a partir dela que são definidos os volumes iniciais, de modo que a quantidade inicial supra as necessidades de produção e possa manter uma quantidade reserva, para eventuais imprevistos. Levando esses princípios em consideração, é necessário um investimento inicial de R\$ 1045,01 em matérias primas. O baixo preço do bagaço do coco babaçu é o que mais contribui para que esse valor não fosse tão elevado, pois o mesmo é a principal matéria prima. O investimento inicial para os demais insumos foi estimado em R\$ 249,45. Nos meses seguintes, para um ano, o gasto mensal com matéria-prima e insumos será de R\$ 100,00 a R\$ 150,00. O investimento em vidrarias e utensílios, que são bens duráveis, deve ser de R\$ 1124,45. O investimento em equipamentos, que também são bens duráveis, deve ser de R\$ 83279,28, além do custo de manutenção periódica. Como este é o investimento mais elevado considerou-se a realização de um financiamento visando viabilizar a abertura do negócio. Considerando a taxa de 2% a.m. e um período de 60 meses, o investimento inicial em equipamentos passa a ser de R\$ 2395,78/mês. Dessa forma, será pago R\$ 143746,53, o que representa 142% do vapor dos equipamentos.

Aluguel, consumo de água e energia e mão de obra: Considerado que o aluguel no setor industrial de Palmas-TO é em torno de R\$ 9,00/m² e a área ocupada pelo laboratório de 58,55 m², o valor do aluguel do imóvel é de R\$ 526,95. O custo mensal do consumo de energia elétrica foi estimado em R\$ 1089,50, sendo que 98% desse valor é referente ao banho ultratermostatizado e à incubadora BOD, e o de água, em R\$ 192,49. O custo mensal da mão de obra, considerando salários e encargos sociais e trabalhistas, é de R\$ 5504,94.

Custo de produção: De acordo com os valores supracitados, os custos para o primeiro mês de produção somam R\$ 12128,54. Como são produzidos 38 produtos por mês, o custo inicial, por unidade, é de R\$ 319,17. Todavia, para definir o custo por unidade, será levado em consideração os custos de produção anual. Os custos com mão de obra, aluguel, consumos de água e energia elétrica, bem como com o financiamento dos equipamentos, são praticamente constantes por mês, sendo assim, estimados proporcionalmente para um ano. Entretanto, como as matérias primas e insumos são mantidos em estoque, o custo mensal varia com o seu consumo e a

necessidade de reposição. Além disso foi considerado o investimento com vidrarias e demais utensílios. Levando isso em consideração, foi estimado o custo de produção para o primeiro ano em torno de R\$ 119362,39. Como são produzidos 456 produtos por mês, têm-se que o custo, por unidade, é de R\$ 261,76.

3.3 Análise de Mercado

O preço comercial de extratos enzimáticos é de aproximadamente R\$ 780,00 para cada 500 mL, gerando um lucro estimado em mais de 60%. Dessa forma, a tecnologia utilizada para a produção das enzimas lipolíticas se mostra promissora, já que a estimativa de lucro ainda tem margem para cobrir os custos que não foram levados em consideração neste estudo.

Para determinar definitivamente o quão lucrativo é o processo estudado é necessário realizar uma análise mais profunda que permita obter o preço real de concorrência e que inclua a modelagem e maximização de preços, a demanda através de enquetes especializadas, o equilíbrio de mercado e posteriormente, análise de mercado. Adicionalmente, a estudar a participação no mercado nacional e internacional.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os valores de atividade enzimática obtidos a partir da fermentação em escala de frascos evidenciam que o bagaço do coco babaçu é uma boa fonte de nutrientes e energia para o desenvolvimento do fungo *M. anisopliae*, por tanto, é um substrato promissor para a síntese de enzimas lipolíticas, um produto de alto valor agregado.

A avaliação de custos realizada mostrou a possibilidade de obtenção de lucro de mais de 60% de lucro extrapolando o processo produtivo para a escala de um biorreator.

REFERÊNCIAS

COLLA, L. M.; REINEHR, C. O.; COSTA, A. V. Aplicações e produção de lipases microbianas. Rev. CIATEC – UPF, vol.4 (2), p.p.1-14, 2012.

DUARTE, L. M. Produção de enzimas lipolíticas por fermentação em estado sólido a partir do fungo *Metarhizium anisopliae* utilizando bagaço do coco babaçu e arroz tipo I como substratos. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2017.

FERNANDES, M. L. M. Produção de lipases por fermentação no estado sólido e sua utilização em biocatálise. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

HASAN, F.; SHAH, A. A.; HAMEED, A. Industrial applications of microbial lipases. Enzyme And Microbial Technology, Elsevier BV, v. 39, n. 2, p.235-251, 2006.

JAEGER, K.; EGGERT, T. Lipases for biotechnology. Current Opinion In Biotechnology, Elsevier BV, v. 13, n. 4, p.390-397, 2002.

MESSIAS, J. M. ; COSTA, B. Z.; LIMA, V. M. G.; GIESE, E. C.; DEKKER, R. F. H.; BARBOSA, A. M.

Lipases microbianas: Produção, propriedades e aplicações biotecnológicas. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Universidade Estadual de Londrina, [s.l.], v. 32, n. 2, p.213-234, 2011.

OLIVEIRA, A. C. D.; VARGAS, J. V. C.; RODRIGUES, M. L. F.; MARIANO, A. B. Utilização de resíduos da agroindústria para a produção de enzimas lipolíticas por fermentação submersa. *Rev. Br. de Prod. Agroin.*, Campina Grande, v.15, n.1, p.19-26, 2013.

SENE, L.; ALVES, L. F. A.; LOBRIGATTE, M. F. P.; THOMAZON, D. Produção de conídios de *Metarhizium anisopliae* em meio sólido à base de resíduos agroindustriais. *Arq. Inst. Biol.*, São Paulo, v. 77, n. 3, p.449-456, 2010.

SHARMA, R.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Production, purification, characterization, and applications of lipases. *Biotechnology Advances*, Elsevier BV, v. 19, n. 8, p.627-662, 2001.

SECAGEM DOS FRUTOS DE AÇAIRANA (*Miconia ciliata* (Rich.) DC) EM DIFERENTES LEITOS

Data de submissão: 11/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Letícia Bahia Vieira

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química.

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/8071412981754898>

Ingrid Layanne dos Santos Pereira

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química.

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/2584834848235673>

Juliana Ferreira Costa

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química.

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/4866559382232746>

Lidiane Diniz do Nascimento

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

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/1442569185260597>

Elisângela Lima Andrade

Universidade Federal do Pará, Programa de Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia.

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/9541339837077875>

Lorena Gomes Corumbá

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Química – Campus Ananindeua.

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/1073532371923082>

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/0755443458423442>

Elza Brandão Santana

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/9439859456531238>

Lênio José Guerreiro Faria

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/7428609361678173>

Cristiane Maria Leal Costa

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/0581730621014796>

RESUMO: Neste trabalho foi avaliada a secagem dos frutos da açairana (*Miconia ciliata* (Rich.) DC) utilizando dois tipos de secadores de leito fixo convectivo: com circulação de ar

ascendente e com corrente de ar paralela à amostra, visando avaliar a cinética de secagem e parâmetros de processo. Para a condução dos experimentos foram obtidas as curvas de secagem nas temperaturas de 55, 65 e 75°C. Com o auxílio do programa computacional Statistica 7.0, pelo método Quasi-Newton, foram desenvolvidas análises de regressão não linear dos modelos matemáticos aplicados aos dados experimentais. A caracterização física e físico-química dos frutos evidenciou que o fruto possui umidade elevada, e em sua composição há presença de oxigênio e cálcio. A umidade média inicial do fruto in natura correspondeu a 356,85 %b.s (78,18 %b.u), enquanto a umidade final do material seco em secador de leito fixo com circulação de ar paralela foi de 10,22; 6,19 e 5,54 %b.s, e em secador com circulação de ar ascendente foi: 64,25; 45,22 e 14,59 %b.s para as respectivas temperaturas de 55, 65 e 75°C. A análise estatística indicou que o modelo Midilli et al. foi adequado para descrever a cinética de secagem em ambos leitos nas três temperaturas. A umidade de equilíbrio foi alcançada em menor tempo (185 min, para as temperaturas de 65 e 75°C) no secador com circulação de ar em paralelo, evidenciando que este foi mais eficiente para o processo de secagem.

PALAVRAS-CHAVE: Cinética, modelagem, análise estatística.

DRYING OF AÇAIRANA (*Miconia ciliata* (Rich.) DC) FRUITS IN DIFFERENT DRYERS

ABSTRACT: In this research was evaluated the drying of açairana (*Miconia ciliata* (Rich.) DC) fruits, using two convective dryers with different air circulations: one with ascending air and other with parallel air flow, aiming to measure the drying kinetics and the process' parameters. To the experiment development were used the follow temperatures: 55, 65 and 75 °C. With the assistance of the computational program Statistica 7.0 by the Quasi-Newton method, the analyses of nonlinear regression of the models applied to the experimental data were developed. The physical and physicochemical characterization revealed that the fruit has high moisture, and in its composition has the presence of oxygen and calcium. The fruits initial moisture in natura corresponded to 356,85%d.b (78,18%w.b), the dried material final moisture was 10,22; 6,19 and 5,54 %d.b; 64,25; 45,22 e 14,59%d.b for the drying in the convective dryer with parallel and ascending air circulation, respectively for the temperatures of 55, 65 e 75 °C. The statistical analysis has indicated that Midilli et al. model was adequate to describe the drying kinetics in both dryers in the three temperatures. The equilibrium moisture was reached in lower time (185 min, for the temperatures of 65 e 75°C) in the dryer with parallel air circulation, demonstrating that this dryer was more efficient to the drying process.

KEYWORDS: Kinetics, modeling, statistical analysis

1 | INTRODUÇÃO

Miconia é o maior gênero em número de espécies da família Melastomataceae com mais de mil espécies. *Miconia ciliata* (Rich.) DC, conhecida popularmente como açairana ou “chumbinho”, é uma espécie arbustiva que atinge cerca de 1,8 a 2,0 metros de altura, e ocorre predominantemente em áreas úmidas. Apresenta floração contínua, estendendo-se por 11 meses, embora os meses em que ocorrem a maior floração e frutificação correspondem ao período chuvoso da região (PEÇANHA JUNIOR, 2005). Há relatos de aplicações desta espécie como fonte melífera, em virtude do seu alto teor de açúcares redutores e pH ácido. Além disso, o fruto apresenta características nutritivas favoráveis, pois possui quantidade significativa de antocianinas, cálcio e outros minerais (MARTINS et al., 2016).

A avaliação da cinética de secagem em camada delgada tem sido aplicada a diferentes produtos agrícolas, como sementes (NASCIMENTO et al., 2015), frutos (RESENDE et al., 2018; CHAYJAN et al., 2012) e, espécies de plantas medicinais, aromáticas e condimentares (MARTINAZZO et al., 2007). A partir da análise de secagem pode-se estimar o dimensionamento dos equipamentos, assim como as melhores condições operacionais para o processo (VILELA e ARTUR, 2008).

Esta pesquisa visa analisar a cinética de secagem dos frutos de *Miconia ciliata* em dois secadores de leito fixo convectivo (com corrente de ar ascendente e paralela à amostra), ajustando os dados experimentais a cinco modelos descritos na literatura e, avaliando-os por meio da análise dos parâmetros estatísticos, com a finalidade de selecionar o melhor modelo para a descrição das cinéticas executadas neste trabalho.

2 | METODOLOGIA

2.1 Coleta e Armazenamento dos frutos

Foram feitos registros fotográficos da planta de *M. ciliata* (Figura 1). Os frutos in natura foram colhidos durante outubro de 2018, na Comunidade do Campo Limpo localizada no município de Santo Antônio do Tauá – PA (S 01° 2.7060', W 48° 10.404') e armazenados em freezer convencional a -18 °C. A Identificação Botânica foi realizada na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) sob o número de registro: 198443.

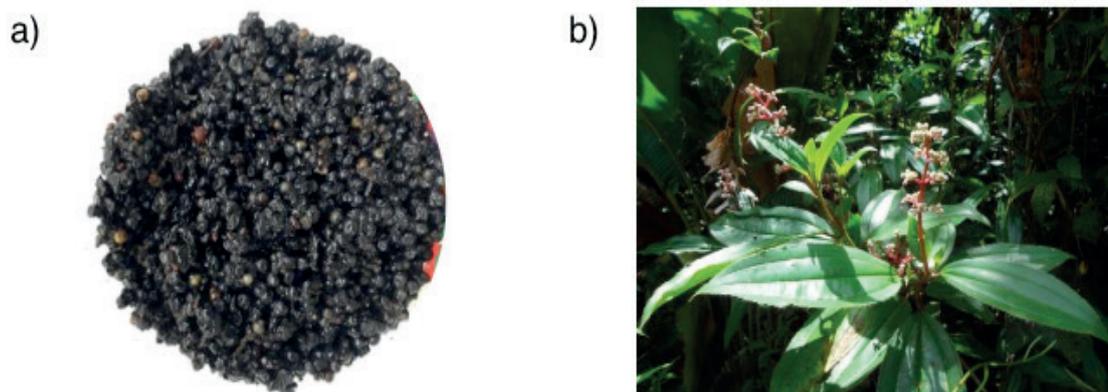


Figura 1. Planta de *M. ciliata* (Rich.) DC: a) Frutos, b) Arbusto.

2.2 Caracterização centesimal dos frutos

Lipídios

Foram pesadas 5 g da amostra em papel de filtro e este foi transferido para o aparelho extrator tipo Soxhlet. O extrator foi acoplado ao balão de fundo chato de 250 mL previamente pesado. Foi adicionado éter de petróleo P.A. em quantidade suficiente para um Soxhlet e meio.

Um condensador foi acoplado ao conjunto Soxhlet e o balão de fundo chato foi mantido, sob aquecimento em Bateria de aquecimento CT-340, LS Logen, Alpax, a extração contínua por 8 horas. Foi retirado o papel de filtro, destilado o éter de petróleo e transferido o balão com o resíduo extraído para uma estufa a 105°C, sendo mantido por cerca de uma hora na mesma. O balão foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado para a realização do cálculo do teor de lipídios (IAL, 2008).

Proteínas

A determinação de proteínas baseia-se na determinação de nitrogênio, geralmente feita pelo processo de digestão Kjeldahl. Foram pesadas 1 g da amostra em béquer. Em seguida esta massa foi transferida para o tubo de Kjeldahl, onde foi adicionado 15 mL de ácido sulfúrico concentrado e 1,11 g de mistura catalítica (1 g de sulfato de sódio anidro, 0,1 g de sulfato de cobre anidro e 0,01 g de óxido de selênio).

O tubo foi inserido no bloco digestor macro Marconi MA 850e permaneceu no mesmo até se tornar azul-esverdeado, livre de material não digerido. Então o mesmo foi resfriado a temperatura ambiente, em seguida foi adicionada 10 mL de água destilada. O tubo foi inserido no sistema de destilação com destilador TECNAL TE-036/1.

Em erlenmeyer de 125 mL foi adicionado 50 mL de ácido bórico a 4 % e três gotas de indicador misto. A extremidade afilada do sistema refrigerante foi mergulhada no erlenmeyer. Foi adicionado ao tubo de Kjeldahl, que contém a amostra digerida, por meio de um funil com torneira, 30 mL de solução de hidróxido de sódio a 50%. Foi aquecido até ebulição, obtendo-se cerca de 100 mL do destilado. O destilado foi titulado com solução de ácido clorídrico 0,1 M. o volume consumido na titulação foi registrado para posterior cálculo (IAL, 2008).

Resíduo mineral fixo – Cinzas

Foram pesadas 6 g da amostra em um cadinho de porcelana, previamente pesado. A amostra foi incinerada em mufla Quimis, Q 318-2, a 550°C até as cinzas ficarem brancas. O cadinho foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado (IAL, 2008).

Umidade – Secagem direta em estufa a 105°C

Foram pesadas 6 g da amostra em cadinho de porcelana previamente pesado e, então levado ao aquecimento em Estufa SOC. FABBE LTDA a 105°C durante 3 horas. Foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado. Foram repetidas as operações de aquecimento e resfriamento até massa constante (IAL, 2008).

Resíduo seco

Como alternativa, o resíduo seco pode ser calculado subtraindo-se de 100 g da amostra o número de gramas de “umidade por cento”. Considera-se a diferença como o número de gramas do “resíduo seco por cento”.

2.3 Espectroscopia de energia dispersiva

Uma alíquota dos frutos in natura foi liofilizada no Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) em liofilizador Christ Alpha 1-4 LD com temperatura e pressão constante de -50°C e 119 bar por 48 horas. A amostra liofilizada foi pesada, macerada com pistilo (Figura 2) e armazenada para posterior identificação e quantificação de elementos químicos.



Figura 2. Frutos de *Miconia ciliata* liofilizados e macerados

2.4 Secagem

A secagem com corrente de ar paralela aos frutos inteiros de açairana foi realizada em estufa Quimis microprocessada com circulação de ar forçada, modelo Q314M222, empregando-se 40 g de frutos dispostos em uma placa de Petri com diâmetro de 5 cm.

O secador convectivo de leito fixo com circulação de ar ascendente utilizado neste trabalho está apresentado na Figura 2.

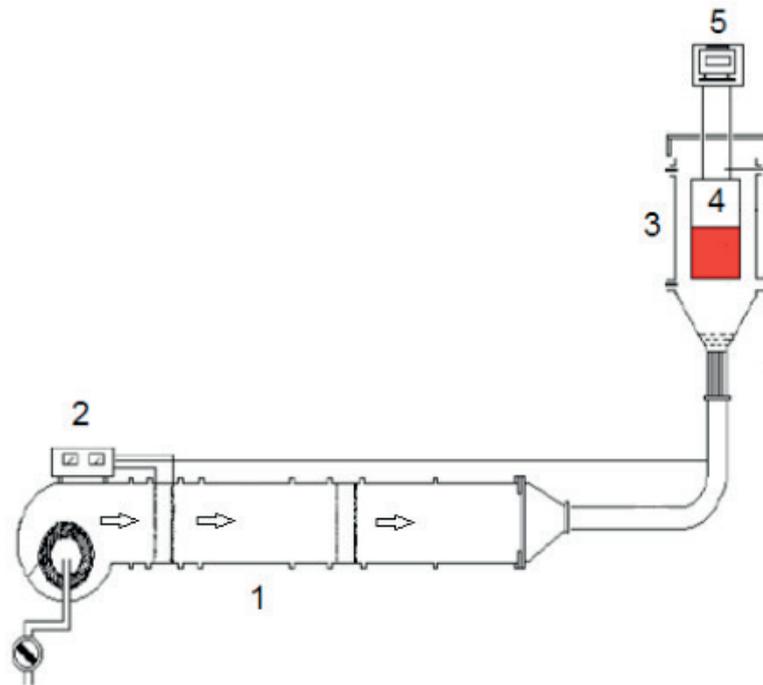


Figura 2. Secador convectivo de leito fixo com circulação de ar ascendente em escala piloto

Foram utilizados 100 g de frutos, quantidade suficiente para garantir as condições iniciais de espessura da secagem realizada em estufa, em torno de 1,5 cm de altura. Este secador é composto de um duto de 25,4 cm de seção quadrada (1), contendo um soprador centrífugo com controle de velocidade (2). Compõem ainda o secador dois pares de resistências elétricas de 2 kW e 1 kW cada, que propiciam o aquecimento do ar. Adaptado a esta unidade, encontra-se o corpo do secador constituído de vidro pirex (3). O equipamento dispõe ainda de cesto cilíndrico telado de diâmetro interno 12,5 cm e altura 25,5 cm, em aço inoxidável que fica suspenso no interior do corpo cilíndrico de vidro (4), adaptado a uma balança eletrônica (5), que indica continuamente o decréscimo da massa do material, no qual foram depositados os frutos de açairana, ficando sujeitos ao contato do ar de secagem a partir de sua base.

Os experimentos ocorreram nas temperaturas de 55, 65 e 75 °C durante 6 horas, no Laboratório de Secagem e Recobrimento de Partículas (LSRP) da Faculdade de Engenharia Química da UFPA, onde ambos os sistemas de secagem estão localizados. A construção das curvas de secagem foi realizada com o auxílio das Equações 1 e 2, que representam a umidade em base seca (X_{bs}) e a razão de umidade (X_r), respectivamente:

$$X_{bs} = \frac{m_t - m_{ss}}{m_{ss}} \quad (1)$$

$$X_r = \frac{X_{bs}}{X_0} \quad (2)$$

Em que, m_t é a massa total da amostra, m_{ss} é a massa de sólido seco, e X_0 é a umidade inicial do material. Por meio dos valores de razão de umidade e tempo de secagem foi feito o ajuste matemático aos modelos descritos pelas Equações 3 a 6, representados por Page (1949), Midilli et al. (2002), Henderson & Pabis (1961) e Aproximação da difusão, respectivamente, e sumarizados em Sampaio et al. (2015), analisados com auxílio do programa computacional *Statistica 7.0*.

$$X_r = \exp(-k.t^n) \quad (3)$$

$$X_r = a.\exp(-k.t^n) + b.t \quad (4)$$

$$X_r = a.\exp(-k.t) \quad (5)$$

$$X_r = a.\exp(-k.t) + (1-a).\exp(-k_1.t.b) \quad (6)$$

Os critérios usados para se avaliar a excelência dos ajustes foram os valores de coeficiente de determinação (R^2), o erro médio relativo (EMR) (Equação 7) e o erro médio estimado (EME) (Equação 8). Sendo, n o número de observações, Y o valor observado e, Y_0 o valor estimado pelo modelo e GLM o grau de liberdade do modelo.

$$EMR = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - Y_0|}{Y} \quad (7)$$

$$EME = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y_0)^2}{GLM}} \quad (8)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização física e físico-química dos frutos

Na Tabela 1 apresenta a quantificação de elementos químicos presentes na amostra liofilizada. Pode-se perceber que a amostra possui altos teores de oxigênio e cálcio, principalmente, como relatado por Martins et al. (2016). A presença de enxofre e cloro pode ser a razão por este fruto possuir um pH predominantemente ácido, comportamento observado por Santos et al. (2017), em um estudo sobre atividades biológicas do gênero *Miconia*, que observaram faixas de pH variando de 3,35 a 3,64 para diferentes concentrações de extratos de açairana.

Elemento químico	Oxigênio	Cálcio	Cloro	Potássio	Alumínio	Enxofre	Magnésio
%	70,40	9,30	7,60	5,90	4,34	1,70	0,76

Tabela 1. Resultados da espectroscopia por dispersão de energia do fruto de açairana.

A caracterização centesimal (Tabela 2) indicou que o fruto possui elevada umidade e alta porcentagem de carboidratos, indicando a possível presença de açúcares. Como alternativa para resíduo seco obteve-se o valor de 21,82% por diferença.

Composição	%
Umidade	78,18
Carboidratos	19,07
Lipídios	0,47
Proteínas	1,24
Resíduo mineral fixo	1,04

Tabela 2. Caracterização centesimal dos frutos de *Miconia ciliata*

3.2 Cinética de secagem

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os valores obtidos para os parâmetros dos diferentes modelos matemáticos, utilizados para avaliar o comportamento da secagem dos frutos de açairana em leito fixo com circulação de ar ascendente e ar em paralelo, respectivamente. Além disso, apresentam-se os valores dos parâmetros estatísticos: erro médio relativo (EMR), coeficiente de determinação (R^2) e erro médio estimado (EME).

Modelo matemático	T (°C)	R^2	EMR (%)	EME	Parâmetros				
					a	b	n	k	k1
Page (1949)	55	0,99	0,33	0,03	-	-	0,84	0,01	-
	65	0,99	0,99	0,08	-	-	0,93	0,01	-
	75	0,99	1,28	0,12	-	-	0,76	0,03	-
Midilli et al. (2002)	55	0,99	0,02	0,06	1,00	0,00	0,81	0,01	-
	65	0,99	0,04	0,03	1,03	0,00	0,92	0,01	-
	75	0,99	0,67	0,06	1,00	0,00	0,83	0,02	-
Henderson & Pabis (1961)	55	0,99	0,65	0,08	0,96	-	-	0,00	-
	65	0,99	1,93	0,10	0,99	-	-	0,01	-
	75	0,98	7,66	0,20	0,92	-	-	0,01	-
Aproximação da difusão (1980)	55	0,99	0,02	0,02	0,09	0,08	-	0,05	0,05
	65	0,99	0,31	0,04	0,56	0,36	-	0,01	0,01
	75	0,99	1,39	0,09	0,29	0,16	-	0,04	-0,04

Tabela 3. Avaliação dos parâmetros estatísticos para a secagem em leito fixo convectivo com circulação de ar ascendente ao leito da amostra.

Observa-se que os modelos apresentaram valores para os parâmetros estatísticos satisfatórios, inferiores a 10%, de acordo com Mohapatra & Rao (2005), na descrição da secagem em leito fixo convectivo com circulação de ar ascendente. Com coeficientes de determinação (R^2) próximos à unidade, erros médios estimados (EME) menores que 0,12 e erros médios relativos (EMR) variando de 0,02 a 1,28%,

para todas as temperaturas analisadas, demonstrado a excelência dos ajustes matemáticos. Embora o modelo de Page possua resultados satisfatórios para descrever o comportamento cinético dos frutos, por se tratar de um modelo com fundamentação teórica de secagem, pela análise dos parâmetros estatísticos observa-se que Midilli et al. (2002) ainda descreveu melhor a secagem dos frutos de açairana em leito fixo com circulação de ar ascendente através do leito de sólidos.

Modelo matemático	T (°C)	R ²	EMR (%)	EME	Parâmetros				
					a	b	n	k	k1
Page (1949)	55	0,99	1,37	0,041	-	-	1,08	0,01	-
	65	0,99	8,72	0,047	-	-	1,17	0,01	-
	75	0,99	11,10	0,082	-	-	1,23	0,01	-
Midilli et al. (2002)	55	0,99	0,82	0,020	0,99	0,00	1,11	0,01	-
	65	0,99	0,71	0,024	0,99	0,00	1,21	0,00	-
	75	0,99	0,33	0,043	0,98	0,00	1,30	0,00	-
Henderson & Pabis (1961)	55	0,99	7,45	0,071	1,02	-	-	0,01	-
	65	0,99	11,05	0,107	1,04	-	-	0,01	-
	75	0,99	20,64	0,151	1,05	-	-	0,02	-
Aproximação da difusão (1980)	55	0,99	0,30	0,022	-17,01	0,98	-	0,01	0,01
	65	0,99	9,57	0,030	-71,38	0,99	-	0,02	0,02
	75	0,99	9,20	0,056	-186,8	0,99	-	0,03	0,03

Tabela 4. Avaliação dos parâmetros estatísticos para secagem em leito fixo convectivo com circulação de ar paralela à amostra.

Da análise dos dados sumarizados na Tabela 4, em especial os valores obtidos para os parâmetros estatísticos (R², EMR e EME), constata-se que o modelo de Midilli et al. (2002), para todas as temperaturas em estudo, foi o que melhor representa a secagem da açairana no secador de leito fixo com circulação de ar forçada paralela a camada de sólidos. Resultados semelhantes são relatados nos trabalhos de Sampaio et al. (2015) e Sousa et al. (2019) que trabalharam com a cinética de secagem de frutos de caqui (*Diospyros kaki*) e ubala (*Eugenia patrisi*), frutos com altos teores de umidade, e, diferentemente do obtido por Zielinska et al. (2016), que estudaram a secagem convectiva de ar quente de mirtilos (*Vaccinium corymbosum* L.), espécie com características semelhantes à açairana, pois constataram que o modelo Henderson & Pabis foi adequado na descrição do processo de secagem.

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de secagem para os frutos de açairana nos distintos sistemas em leito fixo convectivo, nas temperaturas de 55, 65 e 75 oC. Nota-se a partir da análise das curvas de secagem dos frutos de açairana nos sistemas avaliados, que a umidade diminui continuamente com o tempo e com o aumento da temperatura do ar de secagem, concordando assim com os fundamentos teóricos de secagem (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

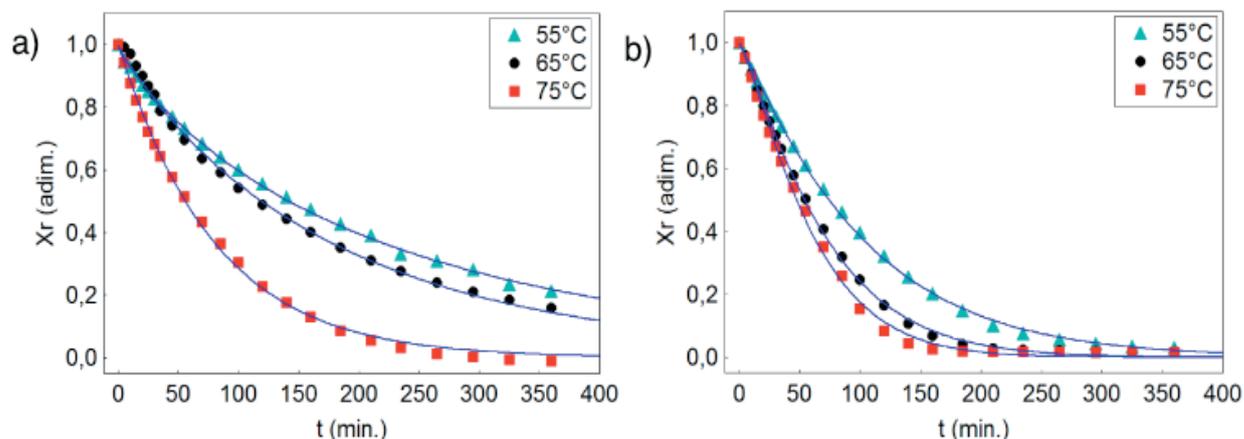


Figura 3. Curvas de secagem ajustadas para os secadores a) com circulação de ar ascendente e b) com circulação de ar em paralelo.

Pode-se constatar o efeito significativo da temperatura sobre as curvas de secagem dos frutos, ou seja, com o aumento da temperatura ocorre maior taxa de remoção de água do produto, fato observado por diversos pesquisadores para inúmeros produtos agrícolas/alimentícios como Zielinska et al. (2016) e Sampaio et al. (2015) que analisaram a cinética de secagem de frutos com alto teor de umidade.

Ainda de acordo com a Figura 2, percebe-se que a secagem de açairana ocorre com maior eficiência no processo em leito fixo com circulação de ar em paralelo, alcançando a condição de equilíbrio com o ambiente com, cerca de, 185 min de operação para as temperaturas de 65 e 75°C, atingindo conteúdo de umidade final de 6,19 e 5,54 %b.s, respectivamente. Observa-se também que durante o primeiro período de secagem que as curvas apresentam um comportamento linear o que pode ser justificado pela perda de umidade superficial, já que o material apresenta umidade inicial elevada (356,85 %b.s).

Estes resultados observados no sistema de secagem com circulação de ar paralelo sugerem que a remoção de umidade nestas condições apresentou maior eficiência, o que pode ser compreendida pelo fato da corrente de ar quente passar na superfície superior e inferior da camada de sólidos submetidos à secagem, bem como pode ter sido ainda favorecida pela passagem do ar através do leito, pois a bandeja em que os frutos foram expostos era perfurada, permitindo assim um contato mais intenso sólido-fluido, uniformizando a distribuição de temperatura no interior do leito/secador e consequentemente favorecendo altas taxas de transferência de calor e massa. A umidade média inicial dos frutos in natura utilizados no estudo da cinética de secagem correspondeu a 356,85 %b.s (78,18 %b.u), pois os frutos foram colhidos no período com índice de pluviosidade escasso na Região Amazônica, é relatado em Vieira et al. (2019) que a umidade deste fruto pode alcançar cerca de 709,63 %b.s (87,64 %b.u). Enquanto a umidade final do material seco no secador de leito fixo com circulação de ar paralela à amostra foi de 10,22; 6,19 e 5,54 %b.s e em secador convectivo de leito fixo com corrente de ar ascendente foi: 64,25; 45,22 e 14,59 %b.s para as respectivas

temperaturas de 55, 65 e 75°C. Verifica-se que o sistema de secagem com ar em paralelo proporcionou conteúdos de umidade final abaixo de 11 %b.s, para todas as temperaturas avaliadas, indicando que os valores alcançados são satisfatórios à manutenção/armazenagem do produto final por longos períodos de tempo, podendo inibir a proliferação de fungos e microrganismos.

4 | CONCLUSÕES

A cinética de secagem dos frutos de açairana é função direta da temperatura do ar e do tempo de secagem, sendo descritas matematicamente pelo modelo de Midilli et al. (2002) para a secagem em leito fixo com circulação de ar forçada ascendente e paralela. Constatou-se que a temperatura de equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 235 min de secagem, na temperatura de 75°C para a secagem com ar ascendente e em cerca de 185 min nas temperaturas de 65 e 75°C com ar em paralelo aos sólidos. Constata-se que é possível secar os frutos de açairana mantendo-se de forma satisfatória as características desejadas do produto (umidade final). Futuros estudos que avaliem a influência da secagem nos princípios bioativos da açairana poderão ser conduzidos com base nos resultados descritos no presente trabalho.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio na realização do trabalho através das bolsas Pibic, pelo processo de nº 313768/2017-0 e, a Capes através do Procad, processo Amazônia 2018, de nº 88881.200618/2018-01.

REFERÊNCIAS

CHAYJAN, R.A.; ALIZADE, H.H.A.; SHADIDI, B. **Modeling of some pistachio drying characteristics in fix, semi fluid and fluid bed dryer**, Agricultural Engineering International, Vol.14, No. 2, p. 143-154, 2012.

IAL - INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análises de alimentos**. São Paulo: IAL, 2008.

MARTINAZZO, A.P. et al. **Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.11, n.3, p.301–306, 2007.

MARTINS, W.C.; OLIVEIRA, F.R.R.; AMORIM, J.; MATOS, F.M.; CHAVES, D.C. **Aspectos nutricionais, fitoquímicos e catalogação do consumo de frutos maturados de *Miconia ciliata* (Melastomataceae)**, Anais do XI Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação. Seção V: Ciências Agrárias, p. 370-378, Maceió – AL, 2016.

MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. **A thin layer drying model of parboiled wheat**. *J. Food Eng.*, v.66, n.4, p.513-18, 2005.

NASCIMENTO, L.D; CORUMBÁ, L.G.; ROCHA, S.C.S.; TARANTO, O.P.; COSTA, C.M.L.; FARIA,

L.J.G. **Mathematical modelling of the drying curves of foxtail millets in spouted bed.** Thermal Engineering, Vol. 14, No. 2, p. 18-22, 2015.

PEÇANHA JÚNIOR, F. B. **Notas sobre a Fenologia e Visitantes Aorais de *Miconia ciliata* (Rich.) DC. (Melastomataceae).** Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, sér. Ciências Naturais, v.1. n.2. p. 57-60. maio-ago. Belém, 2005.

SAMPAIO, R.M.; NETO, J.P.M.; PEREZ, V.H.; MARCOS, S.K.; BOIZAN, M.A.; SILVA, L.R. **Mathematical modeling of drying kinetics of persimmon fruits (*Diospyros kaki* CV. FUYU).** J. Food Process. Pres., 2015.

SANTOS, M.A.F; SILVA, M.A.P; SANTOS, A.C.B; BEZERRA, J.W.A; ALENCAR, S.R; BARBOSA, E.A. **Atividades biológicas de *Miconia* spp. Ruiz & Pavon (Melastomataceae Juss.).** Gaia Scientia, v. 11. p. 157-170. 2017.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design.** Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers. 1986.

VIEIRA, L.B.; PEREIRA, I.L.S.P.; MARQUES, S.P.P.M.; SANTANA, E.B.; FARIA, L.J.G.; COSTA, C.M.L. **Influência da secagem dos frutos de *Miconia ciliata* (Rich.) DC na quantificação de compostos bioativos.** Anais do XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS. 2019.

VILELA, C. A. A.; ARTUR, P. O. **Secagem do açafrão (*Curcuma longa* L.) em diferentes cortes geométricos.** Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v. 28, n. 2, p. 387-394, 2008.

ZIELINSKA, M.; SADOWSKI, P.; BLASZCZAK, W. **Combined hot air convective drying and microwave-vacuum drying of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.): Drying kinetics and quality characteristics.** Dry. Technol., v.34, n.6, p.665-684, 2016.

COMPORTAMENTO COLORIMÉTRICO DE EXTRATOS DE AÇAIRANA (*Miconia ciliata*)

Data de submissão: 12/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Ingrid Layanne dos Santos Pereira

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

<http://lattes.cnpq.br/2584834848235673>

Leticia Bahia Vieira

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

<http://lattes.cnpq.br/8071412981754898>

Paulo César Souza de Moraes Júnior

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

<http://lattes.cnpq.br/8925989695164708>

Wandson Braamcamp de Souza Pinheiro

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

<http://lattes.cnpq.br/8867866033296703>

Samara de Paula Pinheiro Menezes Marques

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

<http://lattes.cnpq.br/7175262906611793>

Hellen Carvalho Barros

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

<http://lattes.cnpq.br/4955361726179975>

Davi do Socorro Barros Brasil

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

<http://lattes.cnpq.br/0931007460545219>

Elza Brandão Santana

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/9439859456531238>

Lênio José Guerreiro Faria

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

<http://lattes.cnpq.br/7428609361678173>

Cristiane Maria Leal Costa

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

<http://lattes.cnpq.br/0581730621014796>

RESUMO: Apesar de a percepção humana influenciar a preferência por alimentos com

cores mais vibrantes, a sociedade vem apresentando uma tendência a selecionar alimentos livres de aditivos, como os corantes naturais, em detrimento aos corantes sintéticos, por apresentarem menores riscos à saúde. Diante deste cenário, este trabalho busca estudar a obtenção do corante natural da espécie *Miconia ciliata* (Rich.) DC utilizando diversos solventes, aquosos e orgânicos (etanol 95%, acetona, etanol 50% e metanol), visando avaliar o rendimento, pH e os parâmetros colorimétricos $L^*a^*b^*$ para determinação do grau de tonalidade (h^*), Cromo (C^*) e diferença total de cor (ΔE) dos extratos. Os extratos corantes filtrados revelaram rendimentos superiores a 70%, sendo que o extrato etanólico 95% apresentou maior rendimento (84,17%), observando-se que mostraram comportamento ácido, na faixa de 3,05 a 3,58, o que proporcionou tonalidades entre o vermelho e o lilás, ao se verificar os parâmetros colorimétricos.

PALAVRAS-CHAVE: Corante natural, açairana, *Miconia ciliata*, colorimetria.

COLORIMETRIC BEHAVIOR OF AÇAIRANA'S (*Miconia ciliata*) EXTRACTS

ABSTRACT: Despite the human's perception influence opt for selection of food with vivid colors, the society has been looking for a tendency in choose of food free from additives, as natural dyes, instead the artificial dyes, which are unhealthy. In the face of that situation, this research has the purpose of study the obtention of natural dye from the specie *Miconia ciliata* (Rich.) DC using an aqueous and organic solvents (ethanol 95%, acetone, ethanol 50% and methanol), aiming to measure the yield, pH and the colorimetric parameters $L^*a^*b^*$ for the determination of the tonality degree (h^*), Chroma (C^*) and total color difference (ΔE) in the extracts. The filtered extracts of dyes presented yields higher than 70%, with the best result for the ethanol 95% solvent (84,17%), these presented an acid behavior with the ph range from 3,05 to 3,58 that provided tones of colors between the red and lilac when the colorimetric parameters were verified.

KEYWORDS: Natural dye, açairana, *Miconia ciliata*, colorimetry.

1 | INTRODUÇÃO

A *Miconia Ciliata* (Rich) DC é um arbusto da família Melastomataceae que, de acordo com Fernando et al. (2005), floresce e frutifica durante 11 meses ao ano, com maior incidência em períodos de chuva e em grandes quantidades, ela é conhecida como açairana e produz pequenos frutos arredondados de coloração roxa intensa e um sabor adocicado, que apresenta alto teor de umidade, açúcares redutores, pH levemente ácido e apresenta características nutritivas favoráveis ao consumo, como altos teores de cálcio e outros minerais (Martins et al., 2016).

A cor intensa dos frutos de açairana é devido a presença de antocianinas (Santos et al., 2017), que pode ser uma promissora fonte de corante natural a ser utilizada nas indústrias alimentar e têxtil, constituindo uma alternativa de substituição aos corantes sintéticos (Bridgers et al., 2010). O caráter polar da molécula de antocianina permite

sua solubilidade em vários solventes, como álcoois, acetona e água. Entretanto, sua estabilidade é facilmente afetada por modificações estruturais nos grupos hidroxila, metoxi, glicosídeo e acila, além de fatores como temperatura e luz (Pereira-Kechinski et al., 2010).

Conhecendo o potencial corante das antocianinas, presentes na açairana, este estudo visa obter extratos da espécie *Miconia ciliata* (Rich.) DC através da turbólise em diversos solventes, avaliando-os quanto aos parâmetros colorimétricos $L^*a^*b^*$, por meio de análise das médias significativas, com a finalidade de descrever o comportamento colorimétrico dos extratos em diferentes soluções extratoras.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e armazenamento dos frutos

Os frutos foram colhidos no mês de outubro de 2018, no estado do Pará no município de Santo Antônio do Tauá, latitude 01°2.7060'S e longitude 48°10.404'O. Durante as expedições foram coletadas amostras de folha, flor, caule e fruto de açairana. Ramos férteis do espécime foram coletados para identificação e depósito da exsicata no herbário da Embrapa Amazônia Oriental, número de registro 198443.

Para a obtenção dos extratos foi utilizado método de turbólise utilizando solventes orgânicos - etanol 95% (ES1 e ES1'), acetona (ES2 e ES2'), etanol 50% (ES3 e ES3'), metanol (ES4 e ES4') e água (EA2), além de extração por infusão em água fervente (EA1). Para as extrações, adotou-se uma relação massa x volume de 30,0 g do fruto in natura para cada 100,0 mL de solvente. Na turbólise utilizou-se agitador mecânico Ultra-Turrax® IKA T-25 BASIC, operando a 13.500 RPM por 5 minutos. Após extração, as soluções extratoras foram filtradas e divididas em duas alíquotas para avaliação do efeito da evaporação rotativa sob a estabilidade dos parâmetros colorimétricos (soluções extratoras – ES e extrato concentrado – ES'). Como extrato padrão foi utilizado o líquido resultante da pulverização do fruto in natura após filtração, totalizando 11 extratos.

2.2 Determinação de cor pelo método CIELAB

As coordenadas CIELab (L^* , a^* e b^*) foram obtidas utilizando um colorímetro triestímulos Konica Minolta CR-10 ângulo do observador 10° e luminante D65 diretamente do aparelho, em triplicata, obtido após a concentração dos extratos. O esquema para as análises dos espaços de cor do sistema CIE $L^*a^*b^*$, em coordenadas retangulares, consiste em uma ordenada, que representa a luminosidade a partir do 0 (preto) até 100 (branco), na coordenada cromática “a”, que indica o conteúdo do verde ao vermelho, e na coordenada cromática “b” indicando o conteúdo do azul ao amarelo. Ainda, obtiveram-se as variáveis do sistema CIE $L^*C^*h^*$, representado em coordenadas cilíndricas e indicadas pela Figura 1, o que possibilitou avaliar, o ângulo de tonalidade cromática (h^*), e o Cromo (C^*) pelas Equações 1 e 2, respectivamente,

descritas por McGuire et al. (1992) e a diferença total de cor (ΔE) (Pathare, Opara e Al-Said, 2013), indicada pela Equação 3.

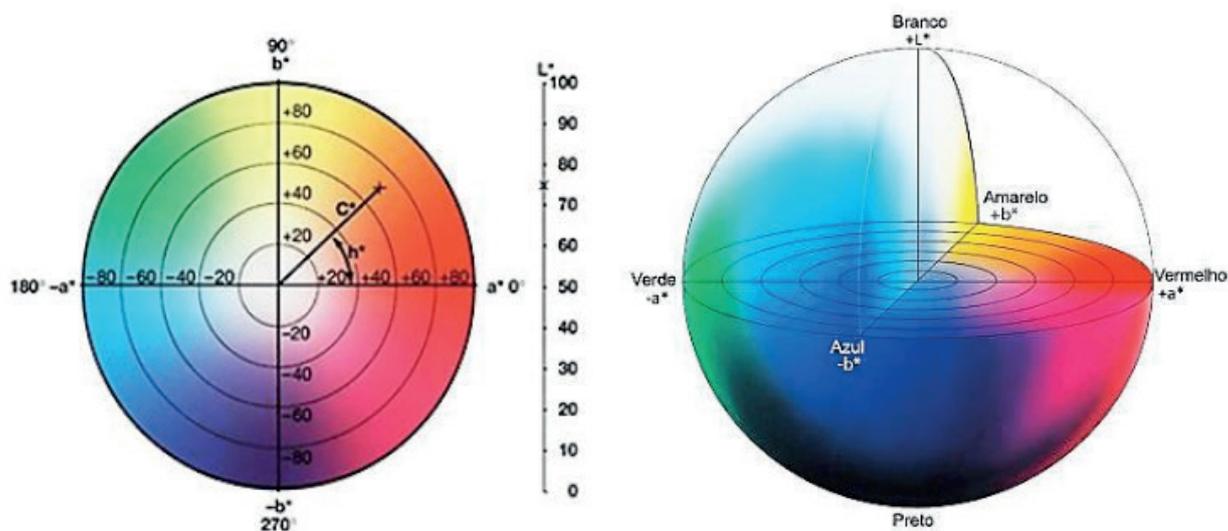


Figura 1 – Representação do diagrama de cor no Espaço de Cor L^*C^*h

$$h^* = \left[\arctan \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \times 180 \right] / \pi \quad (1)$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (2)$$

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta b^{*2} + \Delta a^{*2}} \quad (3)$$

$$\Delta L = L_{\text{amostra}} - L_{\text{padrão}} \quad (4)$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{amostra}} - a^*_{\text{padrão}} \quad (5)$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{amostra}} - b^*_{\text{padrão}} \quad (6)$$

Em que, h^* é a tonalidade, C^* é o croma, e L^* são os parâmetros colorimétricos, ΔE é a diferença total de cor, ΔL é a variação da luminosidade e Δa^* e Δb^* são as variações dos parâmetros de cor a^* e b^* , respectivamente.

2.3 pH e rendimentos

A determinação do potencial hidrogênico (pH) dos extratos foi realizada utilizando-se um pHmetro de bancada da marca LineLab pH Pro. Os rendimentos foram calculados em relação aos extratos concentrados após evaporação rotativa e em relação à filtração.

2.4 Análise estatística

Foi realizada a análise das médias significativas (teste de Tukey), com nível de

confiança de 95%, com o suporte computacional do *software* *Statistica* 7.0, com a finalidade de verificar a influência dos diferentes solventes utilizados nos parâmetros colorimétricos, a partir da análise dos grupos homogêneos formados.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Identificação do Material Botânico

As amostras da planta de açairana (Figura 2a) foram identificadas na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/PA (EMBRAPA) sob o código IAN 197972, através da análise da exsicata (Figura 2b).

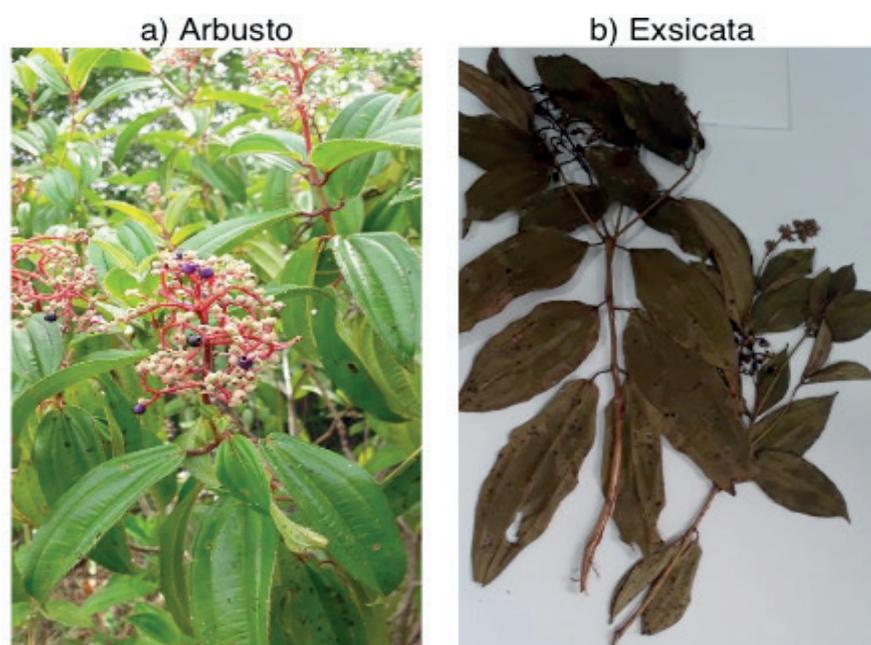


Figura 2 – Açairana

3.2 Análises dos Parâmetros Colorimétricos

As médias dos parâmetros de cor CIELab, a tonalidade, o Croma e a diferença total de cor, calculada em comparação com o extrato padrão (EP) estão apresentados na Tabela 1.

Identificação	h*	C*	ΔE	L	a*	b*
Extrato Padrão						
EP	82,35	4,51	-	15,37	+0,60	+4,47
Extratos Aquosos						
EA1	86,57	5,58	1,30	14,73	+0,33	+5,57
EA2	76,15	4,88	4,25	11,17	+1,17	+4,73
Extratos com Solventes orgânicos						
ES1	49,48	5,44	3,07	14,70	+3,53	+4,13
ES2	49,94	6,84	3,88	15,60	+4,40	+5,23
ES3	43,75	5,40	3,38	15,27	+3,90	+3,73

ES4	58,97	4,98	5,44	10,30	+2,57	+4,27
Extratos com solventes orgânicos concentrados						
ES1'	85,06	7,36	3,11	14,17	+0,63	+7,33
ES2'	84,81	7,37	3,59	13,20	+0,67	+7,33
ES3'	86,62	7,35	3,35	16,63	+0,43	+7,33
ES4'	84,65	7,87	4,24	12,80	+0,73	+7,83

Tabela 1 – Tonalidade cromática, croma e diferença total de cor dos extratos

3.2.1 Extratos aquosos

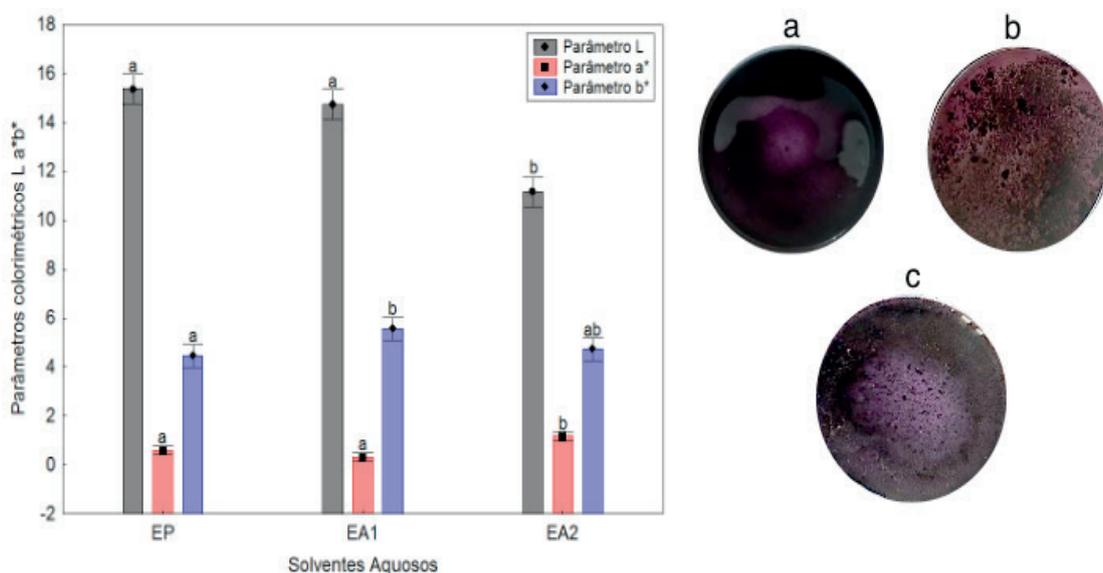


Figura 3 – a) EP, b) EA1(aquecida) e c) EA2 (a temperatura ambiente).

Dentre os extratos aquosos, o EA1 (Figura 3b) apresentou coloração mais luminosa e intensa, com base no parâmetro croma, que o EA2 (Figura 3c), ambos os extratos apresentam tonalidades arroxeadas escuras, que são caracterizadas através das coordenadas cromáticas a^* e b^* (Tabela 1) e, aliado aos baixos valores indicados pela luminosidade e cromaticidade, que confirmam a identificação destes extratos, entre as colorações mais próximas do azul e roxo.

A análise das médias significativas prevê a formação de dois grupos homogêneos (a, b), visualizados na Figura 3, tem-se que o extrato aquoso aquecido (EA2) apresentou uma redução no parâmetro L e, um leve aumento no parâmetro b^* , o que o levou a se diferenciar estatisticamente dos demais extratos aquosos. Em que, se observa grau de luminosidade (L^*) e o parâmetro a^* o classifica em um grupo distinto aos demais extratos.

3.2.2 Extratos a partir de solventes orgânicos

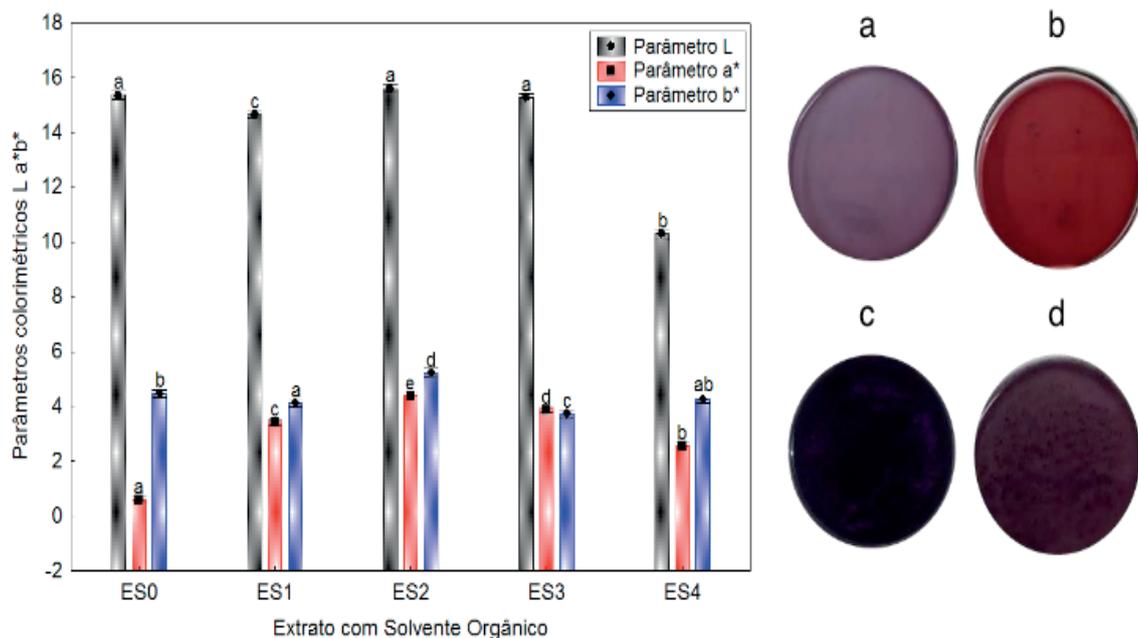


Figura 4 – Extratos com solventes orgânicos brutos: a) Etanol 95% (ES2), b) Acetona (ES1), c) Etanol 50% (ES3) e d) Metanol (ES4).

Ao analisar os extratos a base de solventes orgânicos, observa-se que os extratos a base de metanol (ES4) não concentrado (Figura 4d) e concentrado (Figura 5d), respectivamente, foram os que mais se distanciaram do extrato padrão, considerando a diferença total de cor (ΔE). Os demais extratos apresentaram diferença total de cores semelhantes, com valor médio de 3,39. A partir dos ângulos de tonalidade cromática, os extratos com solventes orgânicos (Figura 4, Tabela 1), diferente dos demais, apresentaram tonalidades mais próximas do vermelho; contudo, ao considerar o croma, devido aos seus baixos valores, ainda se percebe a influência de colorações roxas, sendo a cor mais intensa e luminosa observada no extrato a base de acetona (ES2).

A partir do teste de Tukey, observa-se a formação de grupos homogêneos distintos, indicados no gráfico da Figura 4. A luminosidade apresentou valores estatisticamente iguais para o extrato padrão, acetona e etanol 50%, inferindo que estes solventes não apresentaram influência significativa neste parâmetro.

Nenhum solvente apresentou mesmo grupo homogêneo do extrato padrão e nem entre si para a coordenada cromática a^* , desta forma houve influência por todos os solventes neste parâmetro. A coordenada cromática b^* mostrou que o metanol (grupos homogêneos ab) apresentou comportamento estatisticamente igual ao do extrato com etanol 95% (grupo homogêneo a) e do extrato padrão (grupo homogêneo b).

3.2.3 Extratos de solventes orgânicos concentrados

Na Figura 5, observa-se o gráfico gerado para os parâmetros colorimétricos com os grupos homogêneos formados a partir do Teste de Tukey, dos extratos concentrados por rotaevaporação, assim como as imagens destes extratos.

O ES4 concentrado por rotaevaporação, demonstrou coloração com menor luminosidade em relação aos demais extratos solventes concentrados, sendo este o extrato mais escuro. Já com relação à diferença total de cor (DE) destaca-se mudança considerável na cor do extrato com metanol em relação ao padrão, enquanto que, o extrato com álcool etílico 50%, é o que mais se aproxima da coloração padrão, para estes extratos.

A partir da Figura 5, é possível observar que os extratos possuem baixa luminosidade e não apresentaram variações significativas nesta variável (L) entre os diferentes solventes, percebe-se também, através do teste Tukey, que todos os solventes orgânicos compartilham o mesmo grupo homogêneo (a) no parâmetro L, inferindo que não houve variação estatística considerável na luminosidade ao se analisar os diferentes solventes após concentração, sendo todos estatisticamente iguais e somente o extrato com etanol 95% apresentou luminosidade semelhante ao do extrato padrão. Também, observa-se que o processo de concentração dos extratos com solventes orgânicos influenciou nos parâmetros colorimétricos (Tabela 1 e Figura 5), os quais resultaram em cores mais escuras e com tendência às colorações azul e roxa, assim como as indicadas nos extratos aquosos, após a evaporação dos solventes.

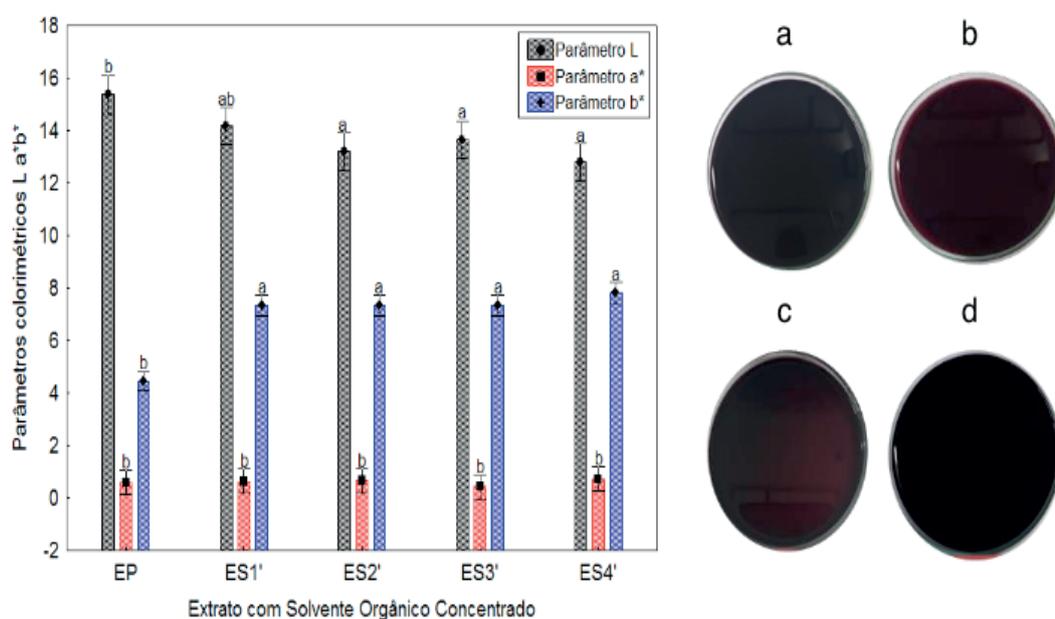


Figura 5 – Extratos com solventes orgânicos concentrados: a) Etanol 95% (ES2'), b) Acetona (ES1'), c) Etanol 50% (ES3') e d) Metanol (ES4').

Pelo Teste Tukey, é possível afirmar que, assim como na luminosidade, os parâmetros a* e b* tiveram mesmo comportamento estatístico para os quatro solventes utilizados após a evaporação rotativa, podendo concluir que este método resulta em colorações semelhantes, não sendo viável sua utilização para a extração de corantes.

Houve maior aproximação do ângulo de tonalidade do extrato padrão (82,35), pelo ES4' concentrado (84,65) e a tendência de todos os extratos concentrados indicou a predominância para coloração semelhante ao do EP ao se analisar o ângulo

de tonalidade (h^*), a luminosidade (L) e o parâmetro colorimétrico a^* .

Observou-se que os extratos concentrados apresentaram menor valor para a diferença total de cor em relação ao extrato padrão (Tabela 1), do que os extratos por solventes sem concentração, sendo a única exceção o ES1', com coloração menos semelhante ao padrão que o ES1 não concentrado. Foi constatado também valores bem distintos entre os extratos obtidos com solventes e os obtidos com solventes por concentração em evaporação rotativa, comprovando a influência da temperatura sobre as antocianinas. Estudos realizados por Ribeiro et al. (2016) já indicavam o efeito da temperatura na degradação de antocianinas.

3.3 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH) e rendimentos

A Tabela 2 demonstra o pH dos extratos padrão e a partir de cada solvente orgânico e seus rendimentos em relação a evaporação rotativa e à filtração.

Nomen.	Ph	Rendimento do concentrado (%)	Rendimento do filtrado (%)
EP1	3,07	-	-
ES1	3,41	10,04	84,17
ES2	3,05	16,16	74,61
ES3	3,56	8,19	77,81
ES4	3,58	9,94	80,81

Tabela 2 – Potencial Hidrogeniônico (pH) e rendimento dos extratos.

Observam-se rendimentos significativamente superior nos extratos filtrados em comparação aos concentrados (maior rendimento de 10,04%), reforçando a ineficiência obtida tanto na coloração quanto nos rendimentos para aplicação de evaporação rotativa. Os extratos obtidos com etanol 95% e metanol foram os que apresentaram maior rendimento, acima de 80%, e o menor rendimento foi obtido a partir de etanol 50%, verificando que a diluição do solvente em água pode minimizar a quantidade de extrato obtido.

Os valores de pH são semelhantes aos obtidos por Santos et al. (2017), em um estudo sobre atividades biológicas do gênero *Miconia*, que observaram faixas de pH variando de 3,35 a 3,64 para diferentes concentrações de extratos aquosos de açairana. Pode-se perceber, também, que o extrato com acetona correspondeu ao mais ácido se comparados aos demais solventes, podendo atribuir a isto a coloração avermelhada que este extrato apresentou. Comprovou-se anteriormente a influência do pH na coloração de extratos por Antler et al. (2013) em estudo de extrato de mirtilo como indicador de pH. Como a antocianina obtida em meios extremamente ácidos apresentam coloração avermelhada, como observado também por Março et al. (2008) o trabalho realizado, a priori, teve êxito no que tange à obtenção de corantes ao compararmos pH e parâmetros colorimétricos.

4 | CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para os valores de pH, rendimentos, parâmetros colorimétricos $L^*a^*b^*$, diferença total de cor, tonalidades e cromas, dos extratos padrão, solventes orgânicos, aquosos e solventes orgânicos concentrados por rotaevaporação, comprovam a influência dos diferentes solventes avaliados na coloração dos extratos, sugerindo satisfatoriamente que as condições experimentais associadas aos solventes avaliados possibilitam a obtenção do corante azul da *Miconia ciliata* (Rich) DC. Além disso, observa-se que o processo de concentração das amostras corantes também influencia diretamente de forma negativa na tonalidade e no croma dos extratos, apresentando degradação na coloração, apresentando rendimentos baixos, inferindo que sua utilização não é viável.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio na realização do trabalho através das bolsas Pibic, pelo processo: nº 313768/2017-0 e, a Capes através do Procad, processo Amazônia 2018, de nº 88881.200618/2018-01.

REFERÊNCIAS

- ANTLER, M.; ZUCOLOTTI, A. M.; NICHELE, A. G. **Extrato de mirtilo como indicador de pH**, Anais do 33º Encontro de debates sobre o ensino de química, n. 33, 2013.
- BRIDGERS, E.N.; CHINN, M.S.; TRUONG, V.D. **Extraction of anthocyanins from industrial purple-fleshed sweetpotatoes and enzymatic hydrolysis of residues for fermentable sugars**. *Industrial, Crops and Products*, V.32 (3), p. 613–620, 2010.
- CANUTO, G.A.B; XAVIER, A.A.O.; NEVES, L.C.; BENASSI, M.T. **Caracterização físico-química de polpas da Amazônia e sua correlação com a atividade anti-radical livre**. *Revista Brasileira de Fruticultura*. V. 32, n. 4, p. 1196-1205, Jaboticabal – SP, 2010.
- FERREIRA, M. D. **Instrumentação pós-colheita em frutas e hortaliças**. Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA). Parte 4, cap. 1, p. 207-217. Brasília – DF, 2017.
- JÚNIOR, F. B. P. **Notas sobre a Fenologia e Visitantes Florais de *Miconia Ciliata* (Rich.) DC. (Melastomataceae)**. Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Sér. Ciências Naturais, V. 1 (2). p. 57-60, Belém – Pa, 2005.
- KONICA MINOLTA SENSING AMERICAS: **Compreendendo o Espaço de Cor CIE L*C*h**. Disponível em: < <http://sensing.konicaminolta.com.br/2015/11/control-de-cor-de-leite-em-po/>>. Acessado em janeiro e fevereiro de 2019.
- MARÇO, P. H; POPPI, R. J; SCARMINIO, I. S. **Procedimentos analíticos para a identificação de antocianinas presentes em extratos naturais**. *Química nova*, V. 31 (5), p. 1218-1223, 2008.
- MARTINS, W.C.; OLIVEIRA, F.R.R.; AMORIM, J.; MATOS, F.M.; CHAVES, D.C. **Aspectos nutricionais, fitoquímicos e catalogação do consumo de frutos maturados de *Miconia Ciliata* (Melastomataceae)**, *Anais do XI Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação*. Seção V: Ciências Agrárias, p. 370-378, Maceió – AL, 2016.

MCGUIRE, R. G. **Reporting of Objective Color Measurements**. HortScience, v. 27, n. 12, p. 1254-1255, 1992.

MODERN COLOR MODELS. Disponível em: <www.handprint.com/HP/WCL/color7.html>. Acesso em: 26/08/2018.

PATHARE, P. B.; OPARA, U. L.; AL-SAID, F. A. **Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review**. Food Bioprocess Technol. v. 6, p. 36–60, 2013.

PEREIRA-KECHINSKI, C.; RAMOS-GUIMARAES, P.V.; ZAPATA-NOREÑA, C.P.; TESSARO, I.C.; FERREIRA-MARCZAK, L.D. **Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment**, Food Science, V.75 (2), p.173-176, 2010.

GALVÃO, A. C.; ROBAZZA, W. S.; SOUZA, P. P.; RIBEIRO, A. L. G. **Extração e degradação térmica de antocianinas presentes nas folhas do repolho roxo e nas cascas de jabuticaba**. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Campinas – SP, 2016.

SANTOS, M.A.F; SILVA, M.A.P; SANTOS, A.C.B; BEZERRA, J.W.A; ALENCAR, S.R; BARBOSA, E.A. **Atividades Biológicas de *MICONIA* SPP. Ruiz & Pavon (Melastomataceae Juss.)**, *Gaia Scientia*, V. 11 (1), p. 157-170, Crato – CE, 2017.

HIDROCARBONIZAÇÃO DE EFLUENTES DE UMA LAVANDERIA INDUSTRIAL

Data de Submissão: 10/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Larissa Yukie Pianho

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/4379902639985411>

Fernanda Carla Camilo Lima

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/5406951901771924>

Thiago Peixoto de Araújo

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/8324980488693921>

Maria Angélica Simões Dornellas de Barros

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

Maringá – Paraná

<http://lattes.cnpq.br/9992082861310691>

RESUMO: Neste trabalho foi gerada biomassa a partir do efluente de lavanderia industrial utilizando o tanino como coagulante. A biomassa foi então carbonizada hidrotérmicamente, processo que possui vantagens ambientais

como baixa emissão de gases nocivos e utilização de apenas água e temperaturas mais brandas em relação a métodos de carbonização mais tradicionais. Foram investigadas as concentrações ótimas de tanino que gerassem grande quantidade de lodo sem comprometer o aumento de demanda química de oxigênio (DQO) do clarificado. Observou-se que 140 mg/L de tanino a 10% em volume acarretou a maior quantidade de lodo. O lodo seguiu para hidrocarbonização, na qual foi investigado o tempo de síntese. A hidrocarbonização do lodo por 8 h a 220 °C gerou um sólido com 92,7% de carbono (caracterizado por EDS).

PALAVRAS-CHAVE: Hidrocarbonização, efluente, lavanderia.

HIDROCARBONIZATION OF AN EFFLUENT FROM AN INDUSTRIAL LAUNDRY

ABSTRACT: In this study a biomass was created from industrial laundry effluent using tannin as coagulant. The biomass method was then hydrothermal carbonized, a process that has environmental advantages, such as low emission of toxic gases and use of only water and milder temperatures compared to more traditional carbonization methods. They were investigated as optimal samples of tannins that generate large amounts of sludge without compromising the increase in clarified chemical

oxygen demand (COD). It was observed that 140 mg / L of tannin has 10% by volume, increasing the largest amount of sludge. The following method for hydrocarbonization, which was investigated or synthesis time. Hydrocarbonization of the sludge for 8 h at 220 oC yields a 92.7% carbon solid (EDS).

KEYWORDS: Hydrocarbonization, effluent, laundry.

1 | INTRODUÇÃO

A crescente demanda por água combinada com a alta contaminação da mesma tem tornado a crise hídrica uma realidade, infelizmente, para o Brasil. As lavanderias industriais pertencem a um dos ramos que mais contribuem para esse cenário crítico. Isso porque, além de necessitarem de alto consumo de água para realizar seus processos, geram um efluente com muita carga orgânica e com corantes.

A maioria das lavanderias industriais realiza as seguintes etapas de tratamento para atender a legislação vigente: remoção do material sólido grosseiro, coagulação/floculação, sedimentação. A etapa de Coagulação/Floculação ocorre com adição de agentes, muitas vezes à base de alumínio, que, apesar de eficientes, deixam o lodo com pouca degradabilidade (MENEZES, 2005). Assim sendo, tem-se estudado a substituição deste por outros que não possuem tal desvantagem, como o tanino.

O tanino é um composto poli fenólico que precipita proteínas reagindo com elas por meio de ligações de hidrogênio, sendo muito utilizado para o curtimento de couro. Ele é amplamente encontrado nas folhas, frutas, cascas e sementes de angiospermas e gimnospermas (CRUZ, 2004).

O lodo gerado no processo de coagulação/floculação é destinado a aterros ou ainda, muitas vezes é utilizado como adubo, muito embora não seja a destinação mais correta. Assim sendo, uma possível aplicação seria utilizar este material como matéria-prima na hidrocarbonização, também conhecida como carbonização hidrotérmica. Tal processo possui uma gama de vantagens, como por exemplo, ser ecologicamente amigável, pois tem baixa geração de gases nocivos e utiliza somente água e biomassa, tem alta eficiência, ocorre em temperaturas baixas (entre 130 e 2500C), permite o controle da porosidade e composição química da superfície, entre outras (FAGNANI, 2016). O procedimento de hidrocarbonização é bastante simples: basta colocar em contato a matéria-prima, juntamente com água num reator em condições de baixas temperaturas e alta pressão 1h às 48h. Os mecanismos de reação que ocorrem durante esse processo ainda são desconhecidos devido à sua complexidade. Porém sabe-se que a hidrólise, desidratação, descarboxilação, recondensação e aromatização são etapas do processo (FAGNANI, 2016). O hidrocarvão assim formado pode ser utilizado em processo de adsorção para tratamento de efluentes. Desta forma, neste trabalho objetivou-se avaliar as melhores condições para obtenção do lodo e, a partir dele obter o hidrocarvão.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PRODUÇÃO DO LODO

O efluente bruto, ou seja, a água residual da estamparia foi coletada em um tanque de equalização de uma lavanderia industrial de Maringá– PR. Após a coleta, o efluente foi congelado em pequenas porções, que eram descongeladas para aplicação imediata nos experimentos, minimizando, portanto, alterações físico-químicas.

Os experimentos de coagulação e floculação foram realizados em um equipamento jar-test da marca Milan, modelo JT 101/6 (Figura 1), em temperatura ambiente. Para cada batelada do experimento foram utilizados seis béqueres, cada qual contendo 500 ml de amostra do efluente bruto, onde eram adicionadas diferentes concentrações (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 e 240 mg/L) da suspensão de tanino 10% em volume. Os experimentos foram realizados em triplicata. A suspensão de tanino foi diluída a partir da solução de tanino vegetal 32% gentilmente cedida pela empresa Tanfloc.

Para a coagulação/sedimentação, foram fixados tempo de mistura rápida (95 rpm) de 2 minutos e tempo de mistura lenta (35 rpm) de 20 minutos. Seguiram-se 30 minutos em repouso para sedimentação (COUTO JUNIOR, 2011). Os diferentes tempos para cada processo foram os mesmos utilizados por Couto Junior, 2011.

Ao final de cada experimento, a suspensão foi filtrada a vácuo e o lodo obtido seco a 100 °C por 24 h. O clarificado de cada um dos béqueres foi separado para caracterização físico-química. O efluente bruto bem como o clarificado foram caracterizados logo após o final de cada batelada. Foram analisadas cor, turbidez e DQO. Para tanto, foi utilizado um espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR/2010. Os comprimentos de onda utilizados foram de 455, 860 e 600 nm, respectivamente. A leitura dos valores do pH foi realizada com o auxílio de um pHMETRO da marca Digimed, modelo DM-20.

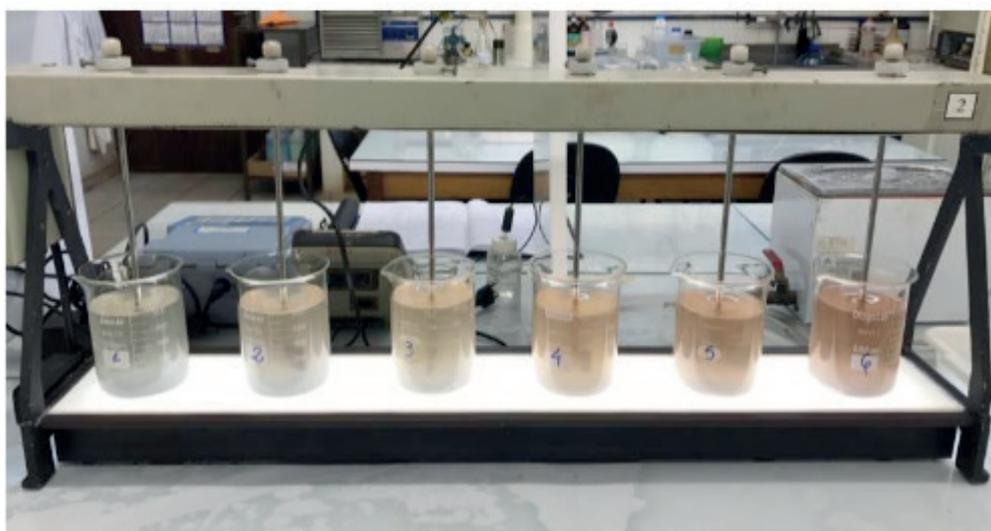


Figura 1 – Equipamento de Jar-Test Utilizado do Processo de Floculação/Coagulação.

O teste de Tukey foi utilizado para analisar entre quais concentrações a remoção da DQO foi mais significativa, ou seja, em que concentração de tanino a geração de lodo foi mais eficiente. O método compara as médias entre si para julgar se são iguais ou não de acordo com a diferença mínima entre elas. O nível de significância adotado foi de 5% e o software utilizado para a análise dos dados foi o Ambiente R.

2.2 CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

A carbonização hidrotérmica do lodo produzido na melhor condição obtida na etapa anterior. A síntese foi realizada utilizando um reator, como mostra a Figura 2. Foram utilizados 5 g de lodo para 20 mL de água deionizada. O reator permaneceu a 220 °C em diferentes tempos de síntese (4, 8, 12 e 16 horas). Os hidrocarvões foram caracterizados por espectrometria de raios-X por energia dispersiva (EDS). O melhor hidrocarvão foi selecionado de acordo com a maior quantidade de carbono presente.

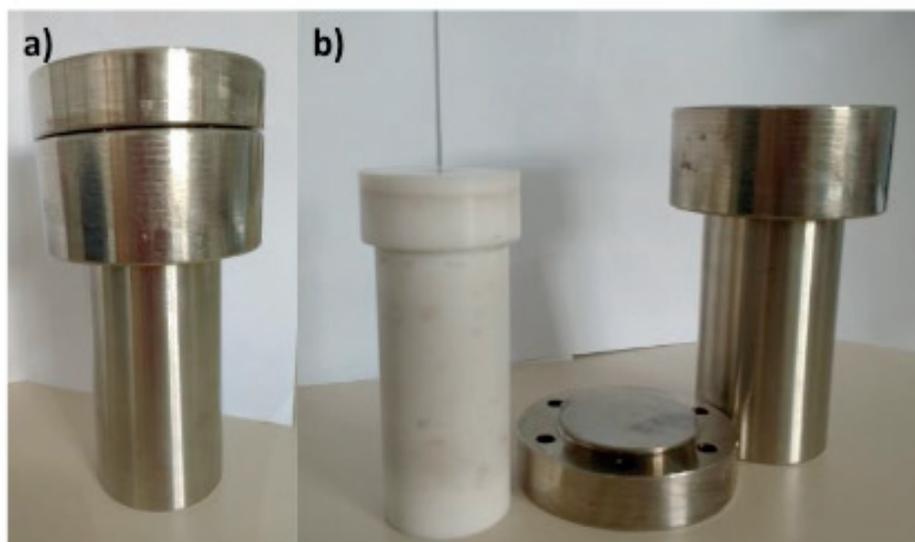


Figura 2: (a) Parte externa do reator de aço inox com tampa; (b) parte interna de teflon e a externa com a tampa.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das taxas de remoção da cor, turbidez e DQO em função da concentração de tanino estão na Figura 3.

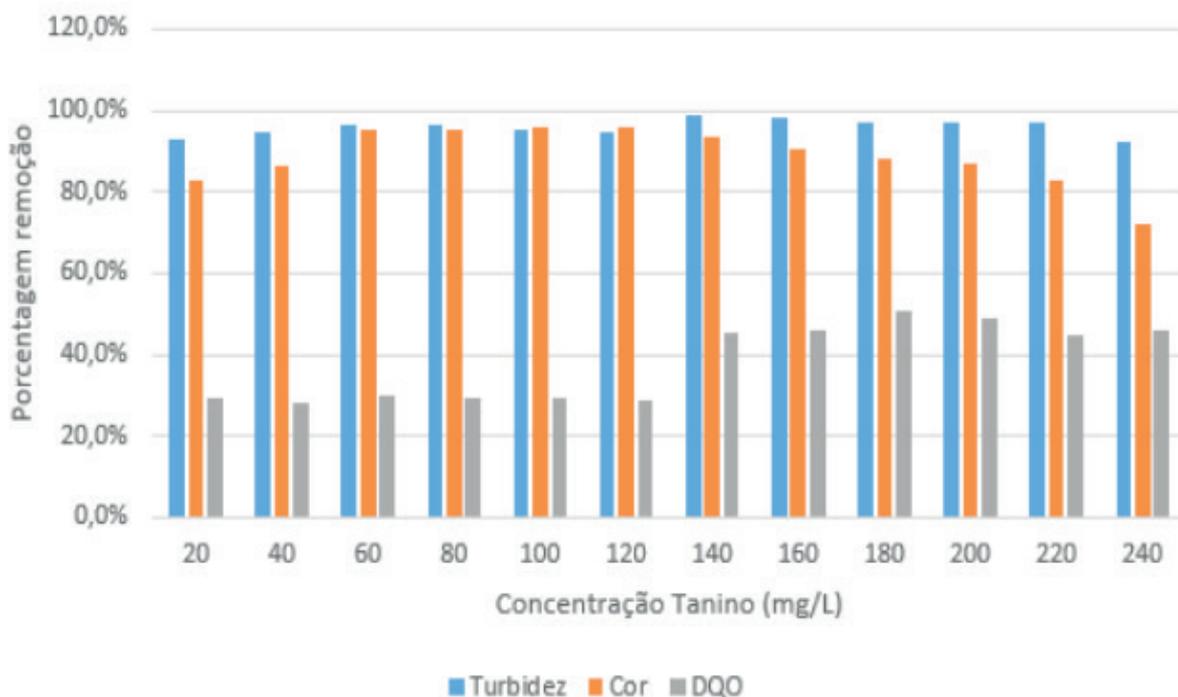


Figura 3 - Porcentagem de Remoção da Cor, Turbidez e DQO em Função da Concentração De Tanino.

Por meio da Figura 3, observa-se que uma maior concentração de tanino na solução promoveu uma maior a remoção da cor, turbidez e DQO até concentrações de 220 mg/L. A partir desta concentração o tanino permaneceu em suspensão aumentando os valores da cor, turbidez e DQO, ou seja, perdendo sua eficiência e deixando o efluente tratado com cor levemente amarronzada.

A Figura 4 apresenta os resultados do teste de Tukey. Observa-se que a remoção da DQO foi melhor para o grupo a, ao qual pertencem as concentrações tanino com as concentrações de 140 a 240 mg/L. O grupo ab, 220 mg/L, obteve um resultado intermediário. Não foram obtidos resultados satisfatórios de remoção de DQO quando se empregaram as concentrações de 20 a 120 mg/L. Assim, a concentração escolhida para ser utilizada foi a de 140 mg/L, por ser a menor concentração entre as que obtiveram os melhores resultados e, portanto, exigir um menor gasto da solução de tanino. A partir, portanto, desta concentração, foi gerado lodo para o processo de hidrocarbonização.

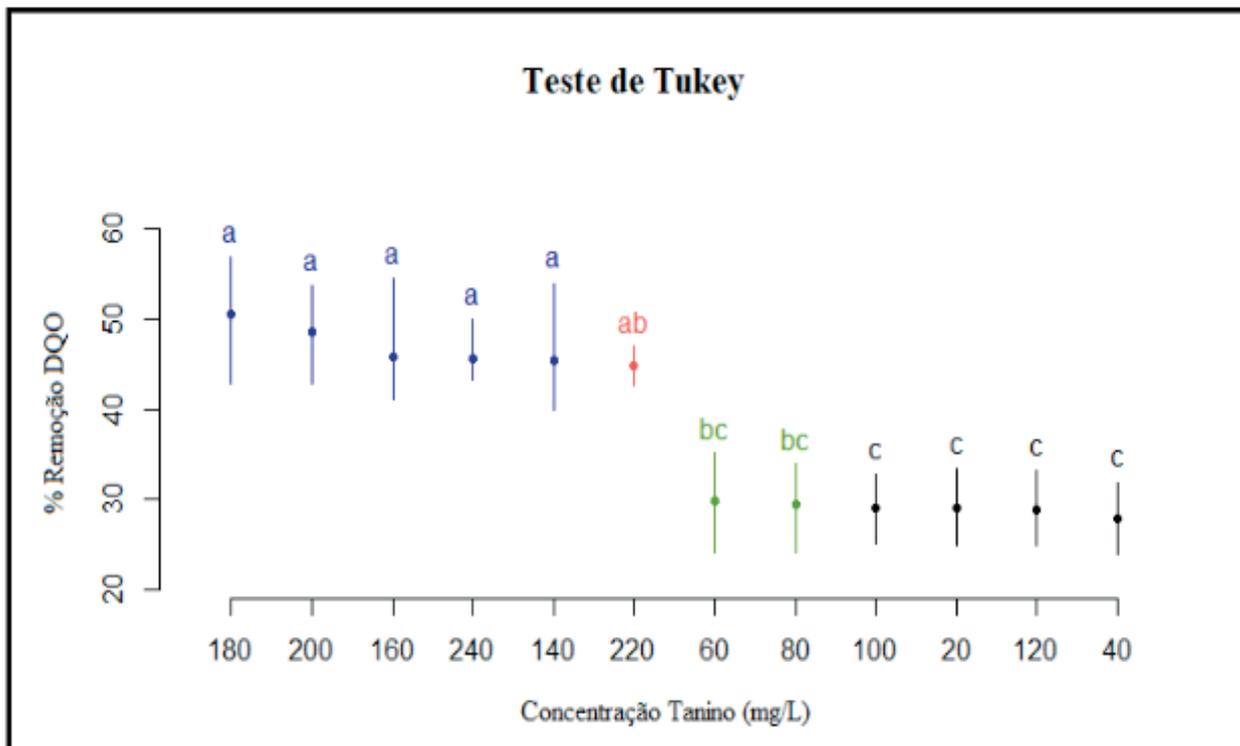


Figura 4 - Teste de Tukey Utilizando a Média de Remoção da DQO.

Os resultados de EDS relativos à síntese de hidrocarvão estão apresentados na Tabela 1.

Tempo (h)	4	8	12	16
Concentração de C (% m/m)	79,6	92,7	79,1	75,6
Concentração de O (% m/m)	20,2	7,3	20,9	23,6
Concentração de S (% m/m)	0,2	-	-	0,1
Concentração de Al (% m/m)	0,1	-	-	0,2
Concentração de Si (% m/m)	-	0,1	-	0,4
Concentração de Ca (% m/m)	-	-	-	0,1

Tabela 1: Concentração de carbono nas amostras de hidrocarbonização.

Como se pode observar 8h gerou um hidrocarvão contendo 92,7% de carbono, sendo, portanto, a amostra selecionada.

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa foi possível observar que o tratamento do efluente bruto de lavanderia industrial pode ser realizado de forma eficiente utilizando como agente coagulante o tanino. Desta forma, o lodo gerado possui características mais biodegradáveis. De fato, para um tempo de mistura rápida (95 rpm) de 2 minutos, tempo de mistura lenta (35 rpm) de 20 minutos, 30 minutos de sedimentação, 140 mg/L de tanino são suficientes. O lodo gerado foi hidrocarbonizado a 220 oC sendo que a maior quantidade de carbono obtida foi de 92,7% em um tempo de síntese de 8h. Este hidrocarvão, obtido a partir de lodo, será analisado como adsorvente para tratamentos terciários de efluentes aquosos.

REFERENCIAS

COUTO JUNIOR, Osório Moreira. **Tratamento de efluentes da indústria têxtil por coagulação e floculação utilizando polímeros naturais**. 2011. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

CRUZ, João Guilherme Heinz. **Alternativas para a aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial**. 2004. 76 f. Dissertação (Mestrado profissionalizante em Engenharia com ênfase em Engenharia Ambiental e Tecnologias Limpas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

FAGNANI, Helida Monique Cordasso. **Hidrocarbonização de biomassa, ativação e aplicação do carvão obtido**. 2016. 65 f. Qualificação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.

MENEZES, Jean Carlos Salomé dos Santos. **Tratamento e reciclagem do efluente de uma lavanderia industrial**. 2005. 118 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia- Área de Concentração Tecnologia Mineral) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES TEXTURAS DA PENEIRA MOLECULAR DO TIPO MCM-41 POR DEPOSIÇÃO DE CARBONO

Data de submissão: 27/10/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Diogo Pimentel de Sá da Silva

Universidade Federal de Alagoas – UFAL

Maceió - AL

<http://lattes.cnpq.br/3465259125832254>

Raul César da Silva Nascimento

Universidade Federal de Alagoas – UFAL

Maceió - AL

<http://lattes.cnpq.br/2019447815844153>

Ivo da Silva

Universidade Federal de Alagoas – UFAL

Maceió - AL

<http://lattes.cnpq.br/1044707419286865>

Julyane da Rocha Santos

Universidade Federal de Alagoas – UFAL

Maceió – AL

<http://lattes.cnpq.br/6241274811773515>

Antonio Osimar Sousa da Silva

Universidade Federal de Alagoas – UFAL

Maceió - AL

<http://lattes.cnpq.br/5289388662589522>

RESUMO: Nas últimas décadas houve um grande aumento na utilização das peneiras moleculares do tipo MCM-41 na área da adsorção, aonde estas vem se demonstrando como adsorventes versáteis por possuírem

uma estrutura hexagonal ordenada e elevada área específica. Além disso, os materiais mesoporosos são utilizados como suporte para deposição de carbono com o intuito de otimizar estas características, acarretando em uma melhoria no seu uso como adsorventes. Neste trabalho foi avaliada a síntese da MCM-41 e uma versão modificada por deposição de carbono oriundo da sacarose (MCM-41-CC). A partir das análises de difratometria de raios X (DRX) e adsorção de N₂, foram obtidos perfis de difratogramas e isotermas de adsorção característicos da peneira molecular MCM-41. Através das análises térmicas (TG/DTG) foi possível determinar a porcentagem de carbono na MCM-41-CC, que foi de 32,8 %. As análises de adsorção de N₂ mostraram que houve uma redução da área específica dos materiais modificados com camada de carbono. No entanto, os resultados de área de microporos, diâmetro de poro médio e volume microporoso da MCM-41 CC aumentaram em relação a MCM-41 pura. **PALAVRAS-CHAVE:** Modificação. MCM-41. Deposição de carbono.

MODIFICATION OF TEXTURAL PROPERTIES OF MCM-41 TYPE MOLECULAR SIEVE BY CARBON DEPOSITION

ABSTRACT: In recent decades there has been a large increase in the use of MCM-41 molecular sieves in the area of adsorption, where they

have been shown as versatile adsorbents by having an orderly hexagonal structure and high specific area. In addition, mesoporous materials are used as a support for carbon deposition with the in order to optimize these characteristics, leading to an improvement in their use as adsorbents. In this work we analyzed the synthesis of MCM-41 and a modified version by sucrose carbon covered (MCM-41-CC). From X-ray diffraction (XRD) and N₂ adsorption analyzes, diffractograms and N₂ adsorption, diffractogram profiles and adsorption isotherms characteristic of the molecular sieve MCM-41 were obtained. Through thermal analysis (TG / DTG) it was possible to determine the carbon percentage in MCM-41-CC, which was 32.8%. Analyzes N₂ adsorption showed that there was a reduction in the specific area of carbon layer modified materials. However, the micropore area results, average pore diameter and microporous volume of MCM-41 CC increased over pure MCM-41.

KEYWORDS: Modification. MCM-41. Carbon covered.

1 | INTRODUÇÃO

A MCM-41 é uma sílica mesoporosa e, representa o material mais importante da família M41S, graças a sua possível aplicabilidade a nível industrial, bem como ao seu interesse científico no sentido do desenvolvimento de novas estratégias de síntese e métodos de caracterização (Morais, 2012). A MCM-41 caracteriza-se por apresentar elevados valores de área superficial entre 700 - 1500 m².g⁻¹ e por possuir elevado volume de poros a depender do surfactante utilizado em sua síntese (Zhang e Ying, 1997). Estruturalmente trata-se de um empacotamento hexagonal de poros cilíndricos unidirecionais e arranjados em estrutura semelhante a uma “colmeia” (Carmo et al., 2009). A flexibilidade dos métodos de síntese que utilizam os templates permite a obtenção desses materiais controlando-se o tipo de estrutura e tamanho de poro, as composições da parede e as áreas superficiais interconectadas, tão como, permitindo a otimização do material para a aplicação específica necessária (Linares et al., 2014).

De um modo geral, os carvões são materiais essencialmente microporosos que adsorvem pequenas moléculas, no entanto, quando os adsorvatos são polímeros ou moléculas de grandes dimensões como vitaminas ou corantes, a sua adsorção apenas é possível se existirem poros de maiores dimensões (Fernandes, 2009). Diante disso, materiais mesoporosos como a MCM-41 são utilizados como suporte para deposição de carbono a fim de melhorar ainda mais as características de adsorção da peneira molecular (Lin et al., 2005). Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a síntese de peneiras moleculares: MCM-41 e a sua versão modificada por deposição de carbono MCM-41-CC. A fonte de carbono escolhida para este trabalho foi a sacarose, por ser uma matéria-prima renovável e de baixo custo.

2 | METODOLOGIA

2.1 Síntese das peneiras moleculares

As composições e o procedimento de preparo dos géis de síntese foram baseados no método de Pérez et al. (2016). Os reagentes precursores foram misturados a partir da seguinte composição molar: 3,3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: 0,2 CTMA : 1 SiO_2 : 1 Na_2O : 0,9 H_2SO_4 : 143 H_2O .

O procedimento de mistura dos materiais precursores foi realizado de acordo com as seguintes etapas: (i) dissolução do cetiltrimetilamônio (CTMA) em etanol, posterior, adição de 40% da água (Solução I). A mistura foi agitada até completa dissolução do surfactante. (ii) diluição do metassilicato de sódio em 40% da água (Solução II). (iii) preparou-se uma solução contendo ácido sulfúrico em 20% da água (Solução III). As soluções I e II foram misturadas e mantidas sob agitação por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se a Solução III onde toda a mistura foi homogeneizada durante 90 minutos. O gel final foi então colocado em vasos de teflon revestidos em autoclaves de aço inoxidável, e aquecidos em estufa a 150 °C por 24 horas. O sólido resultante recuperado por filtração a vácuo, lavado com água destilada até atingir pH neutro, e seco em estufa a 80 °C por 24 horas. Por fim, as amostras foram calcinadas sob fluxo de ar de 100 mL.min⁻¹ com uma rampa de aquecimento de 2 oC.min⁻¹ a 550 oC por 6 horas.

A massa de sacarose utilizada foi calculada baseando-se na metodologia de Lin et al. (2005), que descreve ser necessário 2 g de sacarose para a deposição de uma monocamada de carbono sobre a superfície de uma alumina com área superficial de 200 m².g⁻¹. Determinada a massa de carbono, a MCM-41 foi misturada a uma solução contendo água destilada e sacarose. A mistura foi agitada até completa homogeneização e seca em estufa a 90 °C por 24 horas. Em seguida, a amostra foi calcinada sob fluxo de N₂ de 30 mL.min⁻¹ com uma rampa de aquecimento de 2 oC.min⁻¹ a 600 °C por 60 minutos.

2.2 Caracterizações

As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro da Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 1-10° e 3-40°, com velocidade de varredura de 2°.min⁻¹ e passo de 0,02°. As análises de TG/DTG foram realizadas em uma termobalança da Shimadzu DTG-60H, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético de 100 mL.min⁻¹, de temperatura ambiente à 800 °C. As medidas de adsorção nitrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020, no intervalo de pressões relativas P/P₀ entre 0,01 e 1,0.

3 | 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1(a) exibe as curvas de TG/DTG da amostra de MCM-41 não calcinada. Através das curvas de DTG identificaram-se quatro eventos de perdas de massas distintos. Podendo-se atribuí-los a: (I) 25 °C – 120 °C, relacionado à perda de água fisicamente adsorvida e à evaporação de amônia, (II) 120 °C – 325 °C, correspondente à decomposição do direcionador orgânico, (III) 325 °C – 460 °C, relativo a perda de massa devido à oxidação dos compostos orgânicos residuais, (IV) acima de 460 °C, referente a perda de água estrutural relacionada a condensação de grupos silanois (Berezovska et al., 2008).

A Figura 1(b) mostra as curvas TG/DTG para a MCM-41-CC calcinada, através das quais foi possível determinar o teor de carbono das amostras. O comportamento das curvas de DTG descrevem três eventos de perdas de massas diferentes. Na região (I) ocorre à evaporação da água fisicamente adsorvida até 100 °C, onde a partir daí há um comportamento estável até 400 °C. Na região (II), entre 400 °C – 650 °C, a perda de massa ocorre devido a oxidação do carbono depositado na superfície do sólido. Na Tabela 1 estão descritos os eventos de perdas de massas de cada região para a MCM-41 não calcinada e MCM-41 CC calcinada. Observa-se que o teor de carbono presente na amostra MCM-41-CC foi de 33 %.

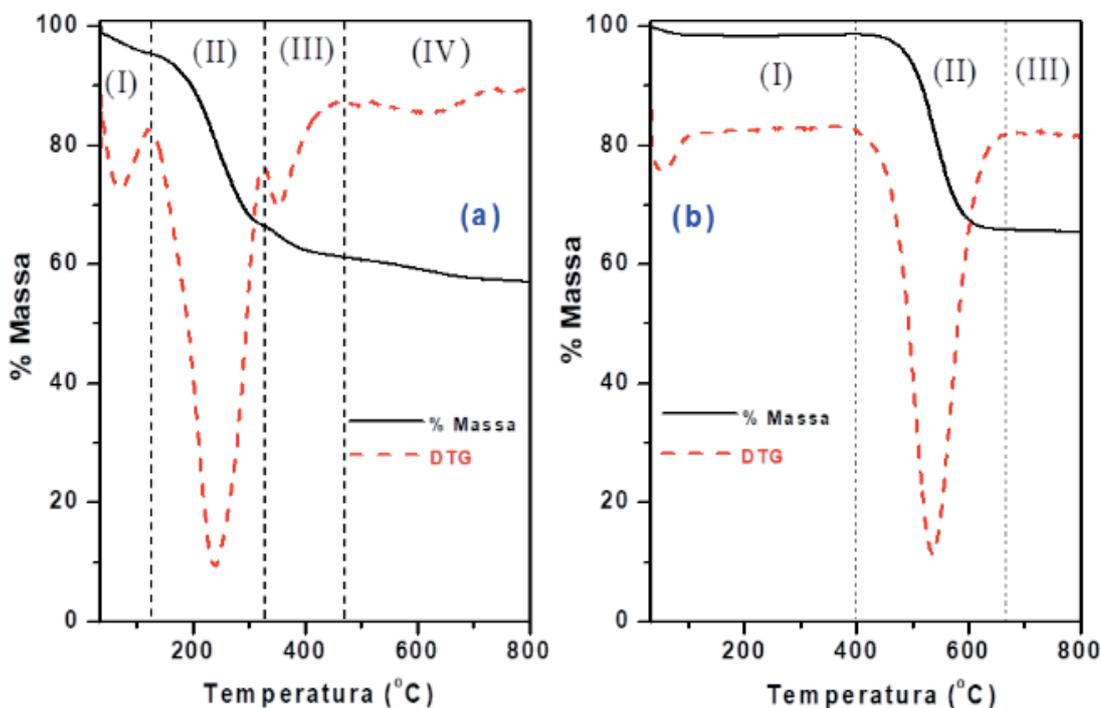


Figura 1 - Análises térmicas: (a) MCM-41 não calcinada e (b) MCM-41-CC calcinada.

Amostra	Região	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
MCM-41	I	35-120	4,3
	II	120-325	28,9
	III	325-460	5,2
	IV	460-800	4,3

MCM-41 CC	I	33-400	1,5
	II	400-650	33
	III	650-800	0,5

Tabela 1 – Eventos de perdas de massa para MCM-41 não calcinada e MCM-41 CC calcinada.

A Figura 2(a) mostra os DRX das amostras MCM-41 antes e após calcinação. Ambos difratogramas apresentam os principais picos de difração referente a estrutura da MCM-41 (Chunfeng et al., 2009). O primeiro pico está centrado por volta de $2\theta = 2^\circ$, sendo atribuído ao plano de reflexão (1 0 0), resultante da homogeneidade das distâncias interpelares (d_{100}) e dos diâmetros dos mesoporos no material sintetizado. Os outros picos menos intensos, surgem das reflexões dos planos secundários (1 1 0) e (2 0 0); representam a formação de materiais mesoporosos bem ordenados com simetria hexagonal.

A Figura 2(b) demonstra o DRX comparativo da amostra MCM-41-CC não calcinada com a sacarose, onde se verificou que não há fase cristalina referente à sacarose presente nas matrizes de sílica, indicando possivelmente que a mesma está bem distribuída na superfície do material.

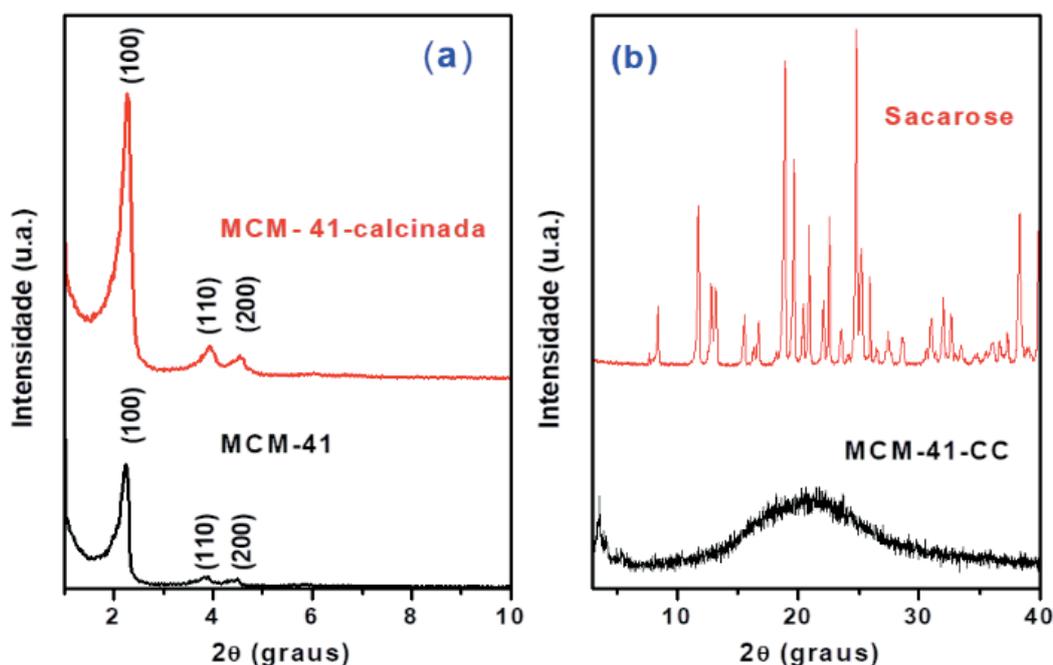


Figura 2- DRX das amostras: (a) MCM-41 não calcinada e calcinada (b) MCM-41-CC não calcinada e sacarose.

A Tabela 2 lista os parâmetros texturais obtidos pelas análises de DRX e adsorção de N_2 . O grau de organização relativo (G_o) e o grau de organização em relação a área BET (G_o (BET)) foram utilizados como padrões para comparar a MCM-41 calcinada com as outras amostras, uma vez que o plano de reflexão (1 0 0) da MCM-41 calcinada são mais intensos e apresentam maior área superficial obtida pelo método BET. As amostras da MCM-41 não calcinada e MCM-41-CC calcinada

apresentam valores de parâmetro de rede (a_0) e distância interplanar (d_{100}) com um pequeno aumento em relação à MCM-41 padrão, indicando que a presença do surfactante e do carbono influenciam na estrutura do material.

Amostra	2θ (graus)	$d_{(100)}$ (nm)	a_0 (nm)	Go (%)	Go (BET) (%)
MCM-41 NC	2,14	4,12	4,76	88	-
MCM-41*	2,26	3,90	4,50	100	100
MCM-41 CC	2,12	4,16	4,80	44	76

Tabela 3- Propriedades estruturais das peneiras moleculares medidas através de DRX.

Observações: $d(100)$: distância interplanar; a_0 : parâmetro de rede definido como $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$; *amostras padrão.

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio sobre a amostra de MCM-41 e MCM-41-CC, respectivamente. De acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), as amostras apresentam isotermas de adsorção do tipo IV, característicos de adsorventes mesoporosos. A MCM-41 apresenta uma histerese tipo I, típico de materiais com tamanho de poro uniforme e forma cilíndrica ou de materiais que consistem em agregados de partículas esferoidais. O volume adsorvido a pressões relativas (P/P_0) aumenta entre 0,3 e 0,5 para o MCM-41, indicando a presença de mesoporos com diâmetro uniforme. Após estes patamares de adsorção, a quantidade de N_2 adsorvido não aumenta significativamente, apontando para a ausência de mesoporos secundários (Pérez et al., 2016). A isoterma da MCM-41-CC possui uma histerese tipo III, referente a uma estrutura de partículas agregadas com diferentes geometrias, mas tamanhos uniformes.

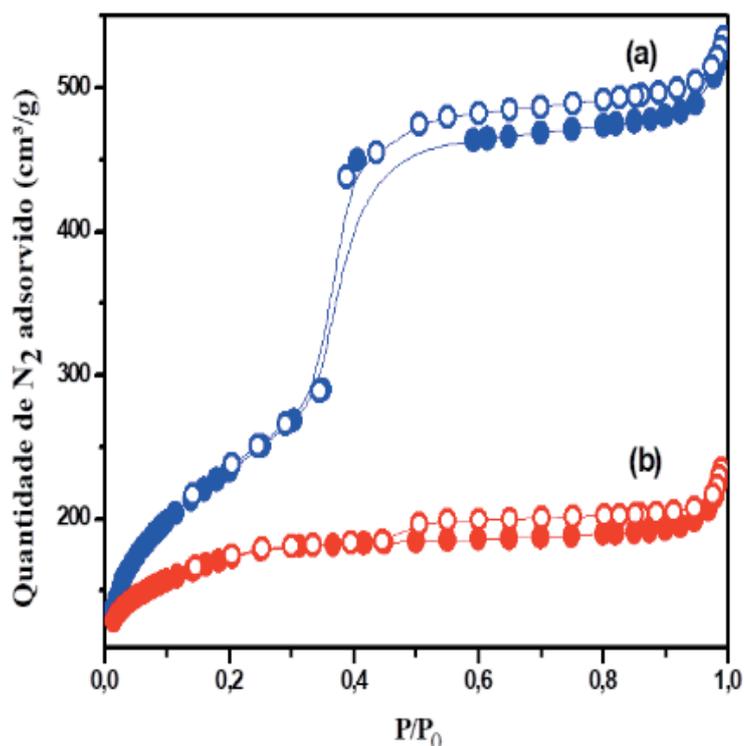


Figura 3 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 : (a) MCM-41 e (b) MCM-41 CC.

Os resultados das propriedades texturais obtidas a partir das medidas de adsorção de N₂ são mostrados na Tabela 3. Observa-se que houve uma diminuição da área específica e do volume total de poros quando os materiais foram modificados com sacarose. Isto indica que a monocamada de carbono não foi bem distribuída pela superfície das sílicas, onde a sacarose provocou um possível bloqueio nos poros das estruturas. Em contrapartida, os resultados de área de microporos, diâmetro de poro médio e volume microporoso da MCM-41-CC aumentaram em relação à matriz, mostrando que houve certa afinidade entre a sacarose pirolisada e a MCM-41 pura. O aumento considerável da área e volume microporoso se dá, possivelmente, devido ao carvão gerado na pirólise (Carmo et al., 2009).

Amostra	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)	A _{Micro} (m ² .g ⁻¹)	D _{poro} (nm)	V _{poro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{Micro} (cm ³ .g ⁻¹)	W _t (nm)
MCM-41	824	36	3,1	0,78	0,017	1,40
MCM-41 CC	629	301	3,8	0,32	0,12	1,0

Tabela 3 - Propriedades texturais das peneiras moleculares.

Observações: Dp: diâmetro dos poros; Vp: volume dos poros; ABET: área específica; Wt: espessura da parede definida por $Wt = a_0 - Dp$, com $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$.

4 | CONCLUSÃO

As análises de DRX e Adsorção de N₂ confirmaram a formação da peneira molecular MCM-41. Através do TG foi possível determinar a porcentagem de carbono na MCM-41-CC, que foi de 32,8 %. As análises de adsorção de N₂ mostraram que houve uma redução da área específica dos materiais modificados com camada de carbono, indicando que parte dos poros foi obstruída pela deposição do carvão oriundo da pirólise da sacarose, não havendo uma cobertura bem distribuída de uma monocamada de carbono. No entanto, os resultados de área de microporos, diâmetro de poro médio e volume microporoso da MCM-41 CC aumentaram em relação à amostra padrão, mostrando que houve certa afinidade entre a sacarose pirolisada e a MCM-41 pura.

REFERÊNCIAS

BEREZOVSKA, I. S.; YANISHPOLSKII, V. V.; TERTYKH, V. A. **Synthesis of Mesoporous Silicas Inside Large Pores of Inorganic Matrix**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.94, p.649-653, 2008.

CARMO, A. C.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R. **Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesopous aluminosilicate Al-MCM-41**. Fuel, v.88, p. 461-468, 2009.

CHUNFENG, W.; JIANGSHENG, L.; LIANJUN, W.; XIUYUN, S.; JIAJIA, H. **Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies**. Chinese

FERNANDES, S.A. **Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono**. 2009. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

LINARES, N.; ALBERO, A.M.S.; SERRANO, E.; ALBEROAND, J.S.; MARTÍNEZ, J.V. **Mesoporous materials for clean energy Technologies**. Chemical Society Reviews, v.43, p.7681-7717, 2014.

LIN, L.; LIN, W.; ZHU, Y.X.; ZHAO, B.Y.; XIE, Y.C. **Uniformly Carbon-Covered Alumina and Its Surface Characteristics**. Langmuir, v. 21, p.5040-5046, 2005.

MORAIS, L.A; **Avaliação da remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) em águas utilizando materiais nanoestruturados do tipo Ti-MCM-41**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

PÉREZ, L.L.; VAN ECK, E.R.H.; CABRERA, I.M. **On the Hydrothermal stability of MCM-41. Evidence of capillary tension-induced effects**. Microporous and Mesoporous Materials, v.220, p.88-89, 2016.

ZHANG, L.; YING, J.Y. **Synthesis and characterization of mesoporous niobium-doped silica molecular-sieves**. AIChE Journal, v. 43, p. 2701-2793, 1997.

ESTUDO COM TROCADORES DE ÍONS PARA A DETERMINAÇÃO DE FERRO DISPONÍVEL PARA PLANTAS EM SOLOS DA REGIÃO DE FORMIGA-MG

Data de submissão: 11/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Luana Cristina Camargos Gomes

Centro Universitário de Formiga

Formiga – MG

<http://lattes.cnpq.br/3520841301078486>

Alex Magalhães de Almeida

Centro Universitário de Formiga

Formiga – MG

<http://lattes.cnpq.br/3351180665178978>

Anísio Cláudio Rios Fonseca

Centro Universitário de Formiga

Formiga – MG

<http://lattes.cnpq.br/4216091134240292>

Alexandre Mendes Muchon

Centro Universitário de Formiga

Formiga – MG

<http://lattes.cnpq.br/3161860189838846>

RESUMO: O solo é fundamental em qualquer ecossistema no planeta, sendo de extrema importância para o crescimento das plantas. Para a realização do cultivo, de forma adequada, é imprescindível conhecer a composição química do solo e suas condições, em especial o teor de nutrientes disponíveis para favorecer certos cultivares. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo verificar a quantidade disponível

de ferro no solo, que pode ser absorvida pela planta, considerando a umidade e o tipo de solo, elaborando um procedimento de extração de nutrientes disponíveis para plantas utilizando resina de troca iônica. A principal dificuldade da análise reside na determinação precisa da quantidade de cada elemento que o solo possui, e que se encontra disponibilizada para as plantas. Para se obter o teor do elemento retirado do solo pela resina, foi utilizada uma solução extratora, desenvolvida pelo uso de uma mistura entre ácido clorídrico e oxalato de amônia, otimizada através de um planejamento estatístico, a qual foi aplicada na avaliação do elemento.

PALAVRAS-CHAVE: Resina de troca iônica, Ortófenantrolina, Espectrofotometria UV-VIS.

ION EXCHANGE STUDY FOR THE DETERMINATION OF IRON AVAILABLE FOR PLANTS IN SOILS OF THE FORMIGA-MG REGION

ABSTRACT: Soil is critical in any ecosystem on the planet and is of utmost importance for plant growth. For proper cultivation, it is essential to know the chemical composition of the soil and its conditions, especially the nutrient content available to favor certain cultivars. Thus, the present work aimed to verify the amount of iron available in the soil, which can be absorbed by the plant, considering the moisture and soil

type, elaborating a procedure of extraction of available nutrients for plants using ion exchange resin. The main difficulty of the analysis lies in the precise determination of the quantity of each element that the soil has, and which is available to the plants. To obtain the content of the element removed from the soil by the resin, an extracting solution was developed, developed by using a mixture between hydrochloric acid and ammonium oxalate, optimized through a statistical planning, which was applied in the element evaluation.

KEYWORDS: Ion exchange resin, Orthophenanthroline, UV-VIS Spectrophotometry.

1 | INTRODUÇÃO

A análise química do solo para fins de avaliação da fertilidade é a mais importante forma de análise química aplicada na agricultura. Essas análises são feitas para consentir e orientar o agricultor quanto às suas precisões na aplicação de nutrientes em adubação de plantas cultivadas. Como a avaliação dos teores disponíveis de nutrientes é complexo, devido à existência de várias formas químicas encontradas em cada solo para um mesmo elemento, é feita uma escolha de um método de extração, para cada elemento. Deve-se levar em consideração a correlação entre os teores do nutriente no solo, obtidos pelo extrator em questão, e as quantidades dos nutrientes absorvidos dos solos pela planta (Almeida, 1999).

A aquisição de um extrator multielementar é uma procura constante de aperfeiçoamento, destinando-se para a otimização do processo de análises mais rápidas, adequadas, versáteis e compensáveis para o agricultor (Scharlau, 2012).

O atual estudo teve como objetivo verificar no solo, a ocorrência do elemento ferro, e sua disponibilidade em função da umidade, por ser um dos micronutrientes catiônicos mais abundante nos solos brasileiros.

Para obter o teor do elemento retirado do solo, o presente trabalho utilizou uma mistura de resina catiônica e aniônica na proporção 1:1. Existe uma grande quantidade de trabalhos relatando o uso de resinas na determinação dos elementos considerados disponíveis e presentes no solo, e estes estudos exibem uma boa correlação solo/planta (Teodoro, 2014).

A troca iônica consiste na troca de íons de mesma carga entre a resina e a solução. A resina trocadora de íons utiliza seus próprios íons contidos nela para que a troca se processe com eficiência e rapidez. O sólido deve ter uma composição molecular permeável e aberta, para que os íons e as moléculas da solução tenham a capacidade de mover-se livremente dentro da estrutura (Vogel, 2002).

2 | METODOLOGIA

O trabalho utilizou-se de uma mistura contendo resina catiônica (Amberlite IR120 de 50 mesh) e aniônica (Amberlite IRA402 de 50 mesh) na proporção 1:1. Para a

utilização da resina com eficácia, foram necessários alguns cuidados. O procedimento para tratamento e recuperação da resina foi efetuado para eliminar os íons retidos na resina após o processo de pré-condicionamento ou por ter sido empregada em extrações de acordo com Almeida (1999).

Com base na sugestão de Helfferich (1962), uma mistura de resina de troca iônica na mesma proporção de 1:1 (m/m) foram pesadas em uma balança analítica, sendo 50g de resina catiônica e 50g de aniônica, colocadas em um mesmo recipiente, misturadas e homogenizadas. Essa mistura foi lavada 5 vezes com volumes de soluções apropriados a massa de resina, sendo empregados 500 mL de água deionizada e, em seguida 500 mL de HCl 1,0 mol/L. Posteriormente, a resina foi novamente lavada com 1L de NH₄Cl 1,0 mol/L. Completando, utilizou-se 500 mL de água deionizada. Assim, a resina permaneceu em contato com água deionizada até o seu uso.

Pequenas porções deste material foram acondicionadas em flanelas brancas, com a forma de pequenos “pacotes”, contendo 10g de resina em cada pacote. Em seguida, colocados em contato com o solo contido em vasos durante 8 dias, para a concretização das medidas de disponibilidade dos nutrientes. Os solos utilizados foram da Fazenda Laboratório do Centro Universitário de Formiga e o localizado no Museu da cidade de Pains, colocados em vasos, contendo 280, 320, 360 e 400g de cada solo e posteriormente as massas de solo foram igualadas com água deionizada, até atingir o total de 400g, visando verificar a influência da umidade.

Para realizar a retirada dos íons retidos na resina após 8 dias de contato, primeiramente foi preparada uma solução extratora (Equação 1), constituída por ácido clorídrico e oxalato de amônia:



Conforme Vogel (2002) para a determinação do ferro dispôs-se da solução de ortofenantrolina. Utilizou-se de uma solução contendo $9,096 \times 10^{-2}$ mol/L de 1,10-fenantrolina, solubilizada em 100 mL de C₃H₆O (Cetona).

Para verificar o teor do elemento ferro extraído pela resina, o conteúdo dos pacotes foi colocado em frascos contendo 50 mL da solução extratora. Os frascos sofreram agitação por 1 hora e os extratos coletados por filtração. Colocando as resinas em seus respectivos frascos foi adicionado a cada frasco a respectiva solução extratora, até completar 100 mL.

Em seguida, para cada extrato coletado por filtração foi submetido ao seguinte tratamento, (Equação 2):



Para verificar a labilidade dos elementos do solo em função da umidade, foram deixadas por 10 minutos em contato com o sol e logo submetidas a detecção por

espectrofotometria UV-VIS. Utilizou-se a curva de calibração (Figura 1) para obter as concentrações devido os valores de absorvância, de acordo com as (Tabela 1 e Tabela 2).



Figura 1 – Curva de Calibração utilizada na determinação de Ferro em solos, após extração com resina.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores referentes a presença de ferro foram obtidos pela equação fornecida pela curva de calibração, e estes são exibidos nas Tabelas 1 e 2.

Quantidade de solo (g)	Concentração (mg/L)
280	0,52
320	0,57
360	0,27
400	0,29

Tabela 1 – Valores de concentração de ferro encontrados nas amostras de solo da Fazenda Laboratório do Unifor-MG, contidos em vasos.

A Tabela 1 mostra que nos vasos com maior quantidade de água o ferro estava mais disponível. O que é compreensível devido ao aumento de solvente (no caso a água) para o elemento em questão, que solubiliza de forma mais eficaz.

Quantidade de solo (g)	Concentração (mg/L)
280	0,33
320	0,39
360	0,35
400	0,32

Tabela 2 – Valores de concentração de ferro encontrados nas amostras de solo do Museu do

Nota-se que o solo da fazenda laboratório apresenta um maior teor de ferro, quando o nível de água é elevado. Isto porque, a água favorece a mobilidade do elemento e conseqüentemente a sua transferência para a resina. O mesmo não ocorreu para o solo do Museu do Carste, pois aquela região apresenta grande quantidade de cálcio no solo, o que impede que micronutrientes (como o ferro) alcancem grande mobilidade. Desta forma, entende-se que o teor de ferro no solo cárstico pode até ser alto, porém a disponibilidade do metal é pequena. E tal fato é corroborado ao se comparar com o solo da fazenda, onde há grande teor de ferro e a disponibilidade é maior.

O estudo permitiu observar que se o solo não apresenta teor satisfatório de umidade, a extração com a resina trocadora de íons fica comprometida, e desta forma, tem-se a umidade como um fator crucial na determinação.

4 | CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos, pode-se perceber que uma maior presença de água, e conseqüentemente maior umidade no solo da Fazenda Laboratório, favorece a detecção do elemento ferro. Tal fato permite a resina extrair mais facilmente o metal. Contudo, o solo do Museu da cidade de Pains, é um solo de origem Cárstica, ou seja, possui uma grande quantidade de Cálcio e Magnésio, e estes elementos interferem na determinação do ferro utilizando o método da resina de troca iônica.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. M. ***A resina de troca iônica como extrator multielementar em análise de solos para fins de fertilidade***. Dissertação de mestrado, Unicamp, IQ, Campinas, 1999.

HELFFERICH, F.. ***Ion Exchange***. Mc graw-hill book company, Inc., New York – USA. 1962.

SCHARLAU, A. V.. ***Avaliação da extração de íons nitrato e íons amônio utilizando resinas de trocas catiônicas e aniônicas***. Trabalho de Conclusão de Curso - Graduação em Química Bacharelado – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo – RS, 2012.

TEODORO, M. S.. ***Extração multielementar para amostras de solos utilizando resina de troca iônica***. Dissertação de mestrado, Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas – SP, 2014.

VOGEL, A. ***Análise química quantitativa***. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002. 462 p.

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA TROCA TÉRMICA EM UNIDADE PILOTO DE UM SISTEMA COILED TUBING

Data de submissão: (04/11/2019)

Data de aceite: 21/01/2020

Seropédica – Rio de Janeiro

<http://lattes.cnpq.br/7777291180260276>

Lorena Rodrigues Justino

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química
Seropédica – Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/2482574081301133>

Caroline Eulino Gonçalves Pereira

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química
Seropédica – Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/5861902616811620>

Beatriz Rosas Oliveira

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química
Seropédica – Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/4098583156031850>

Eduardo Cunha Hora Paraíso

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química
Seropédica – Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/1025525693706269>

Luís Américo Calçada

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química
Seropédica – Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/5259178085279570>

Cláudia Míriam Scheid

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Departamento de Engenharia Química

RESUMO: O abandono de poço é realizado quando não há mais exploração de petróleo naquele local, ou quando a área apresenta riscos ao meio ambiente. Para isto, diferentes tipos de fluidos são bombeados no poço, dentre eles a pasta de cimento. Este bombeamento pode ser feito por um sistema coiled tubing, que é um tubo de aço longo e flexível enrolado em um carretel. Sabe-se que durante o escoamento, diferentes trocas de calor afetam a temperatura do fluido, sendo importante prever e controlar esta variação a fim de que o cimento não endureça antes do tempo previsto. Este trabalho tem como objetivo avaliar a troca térmica no escoamento em coiled tubing através de experimentos em uma unidade piloto e a partir dos resultados propor e validar um modelo que possa prever a variação de temperatura. Uma unidade experimental foi construída de forma semelhante ao caso real. Experimentos foram realizados utilizando a água, a uma temperatura de 45°C e vazões de 0,20 e 0,65 m³/h, bombeados em coiled tubing de 380 m durante aproximadamente 3 horas. As temperaturas foram adquiridas, e a partir delas um modelo foi proposto considerando a troca de calor por atrito, por convecção natural

e por radiação.

PALAVRAS-CHAVE: Flexitubos, troca térmica e cimentação.

PRELIMINAR AVALIATION OF HEAT TRANSFER IN A PILOT PLANT OF A COILED TUBING SYSTEM

ABSTRACT: The well abandonment is done when there is no more oil exploration in that area, or when the area presents risks to the environment. For this, different types of fluids are pumped into the well, including cement slurry. This pumping can be done by a coiled tubing system, which is a long and flexible steel tube wrapped in a reel. It is known that during fluid flow, different heat exchanges affect the temperature of the fluid, and it is important to predict and control this variation so that the cement does not dry before the expected time. This article aims to evaluate experimentally the thermal exchange in the fluid flow in a coiled tubing pilot unit and, from the results, propose and validate a model that can predict the temperature variation. An experimental unit was built in a similar way to the real case. Experiments were performed using water, at a temperature of 45°C and flow rate of 0.20 and 0.65 m³/h, pumped in the coiled tubing of 380 m for approximately 3 hours. The temperatures were acquired, and a model was proposed considering the heat transfer by friction, by natural convection and by radiation.

KEYWORDS: Flexitubos, heat transfer and cementing.

1 | INTRODUÇÃO

Sabe-se que na indústria de petróleo, todo poço construído um dia será abandonado seja para evitar um dano ambiental ou quando sua exploração não é mais economicamente viável. Utilizado em diversas aplicações na área do petróleo, o sistema coiled tubing é composto por uma bobina e um tubo de aço enrolado longo e flexível, onde parte do tubo fica enrolado em um carretel, enquanto a outra parte é direcionada ao poço. Neste tubo, bombeia-se água, pasta de cimento e fluido de deslocamento, que são fluidos fundamentais para o abandono do poço. Este é feito por meio de tampões de cimento em diversas profundidades, onde pasta de cimento é bombeada através da parte enrolada do sistema, em que há troca de calor entre o fluido e o ambiente. Torna-se de suma importância o estudo da troca térmica de fluidos em um sistema coiled tubing, principalmente no escoamento de pastas de cimento (Fernandes; Pizzo; Moraes, 2006). Dessa forma será possível evitar que a mesma cure antes do tempo previsto (Pereira, 2018). A Figura 1, apresenta um sistema coiled tubing.

Neste trabalho, pretende-se prever a troca térmica entre o fluido e o ambiente assim como a troca gerada pelo atrito do fluido ao escoar. Para isso experimentos foram conduzidos em uma unidade piloto e um balanço de energia foi proposto com o intuito de avaliar a variação de temperatura na entrada e na saída do sistema.



Figura 1 – Sistema coiled tubing (Fonte: GROVER e BARDEN, 2015).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, buscou-se construir uma unidade piloto que fosse correspondente ao caso real. Utilizou-se uma bobina com tubo de cobre enrolado, que por sua vez possui uma similaridade com o caso real. Essa bobina possui 375,8 m de comprimento divididos em 8 camadas onde em cada camada há medições de temperatura e pressão. Para determinar as pressões e temperaturas utiliza-se, respectivamente, transmissores de pressão e termopares, que medem a temperatura do fluido, do tubo e do ambiente. A Figura 2 mostra o sistema coiled tubing e um esquema da unidade experimental completa.

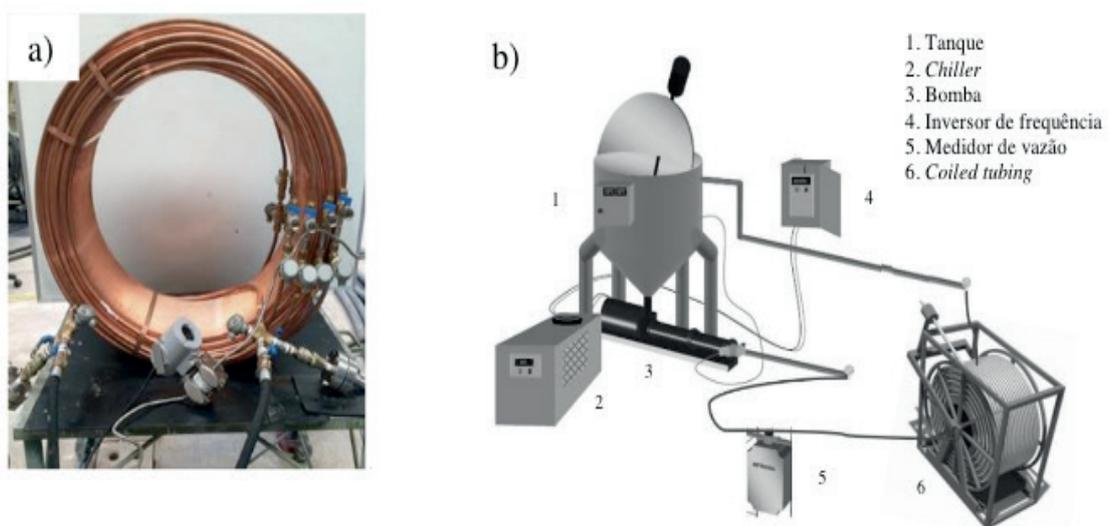


Figura 2 - a) Sistema *coiled tubing* da unidade piloto e b) unidade experimental.

O fluido é preparado em um tanque que possui uma camisa e um *chiller* para controle da temperatura inicial. O *coiled tubing* é acoplado a um sistema de bombeio

composto por uma bomba de deslocamento positivo. Sendo assim, o fluido é bombeado em um sistema fechado retornando para o tanque. Os dados de pressão, temperatura e vazão são adquiridos por um software sendo possível acompanhar os resultados em tempo real.

Os experimentos foram realizados utilizando como fluido a água a uma temperatura inicial constante de 45°C e temperatura ambiente de aproximadamente 25°C. A água foi escolhida por ser um fluido Newtoniano, com propriedades físico-químicas familiares e por ter viscosidade modificada somente pela temperatura. O fluido foi bombeado em duas diferentes vazões (0,2 e 0,65m³/h) a fim de se avaliar a influência da vazão na troca térmica, assim como o atrito gerado. Os dados foram adquiridos a cada minuto durante 3 horas.

A fim de se estudar a troca térmica ao longo do *coiled tubing*, um balanço de energia foi proposto. O calor sensível para alterar a temperatura na entrada e saída do sistema é afetado por duas formas de troca de calor: o calor recebido por atrito e o que é perdido por convecção natural e por radiação. A radiação térmica foi considerada visto que todos os corpos emitem radiações térmicas proporcionais às suas temperaturas. As Equações 1 e 2 representam o balanço de energia proposto.

$$q_{sensível} = q_{atrito} - (q_{convecção\ natural} + q_{radiação}) \quad (1)$$

$$\rho Q C_p (T_{f\ sai} - T_{f\ entra}) = \Delta P \cdot Q - \left[\sum \bar{h}_e A (T_{t\ média} - T_{amb}) + \sigma \varepsilon A (T_{t\ média}^4 - T_{amb}^4) \right] \quad (2)$$

sendo $q_{sensível}$ a taxa de calor sensível (W), q_{atrito} a taxa de calor por atrito (W), $q_{convecção\ natural}$ a taxa de calor por convecção natural (W), $q_{radiação}$ a taxa de calor por radiação (W). Na Equação 2, tem-se ρ a densidade do fluido (kg/m³), Q a vazão volumétrica (m³/s), C_p calor específico do fluido (J/kg.K), $T_{f\ sai}$ temperatura de saída do fluido (K), $T_{f\ entra}$ temperatura de entrada do fluido (K), ΔP queda de pressão total (Pa), \bar{h}_e coeficiente convectivo de troca térmica médio externo (W/m²K), A área de troca térmica (m²), $T_{t\ média}$ temperatura média do tubo de cobre (K), T_{amb} temperatura ambiente (K), σ constante de Stefan Boltzmann (5,67x10⁻⁸ W/m²K⁴), ε emissividade do cobre (0,6 adimensional).

Como o sistema possui diversas faces, foi necessário avaliar a troca térmica separadamente em cada uma delas. Para isso, fez-se uma consideração de que o *coiled tubing* é um cilindro maciço com uma região anular onde a área externa e interna do cilindro foi estendida. Correlações de Nusselt (Nu) foram utilizadas para o cálculo do coeficiente convectivo de calor (h) segundo a Equação 3. As direções de troca térmica consideradas, assim como as correlações de Nusselt, faixa de aplicação, comprimento característico e área de troca térmica correspondentes às faces estão representadas abaixo. As correlações foram propostas Churchill e Chu (1975) apud Bergman et al. (2014).

$$\overline{Nu} = \frac{\bar{h}L_c}{k_f} \quad (3)$$

Escoamento externo em cilindro horizontal (Figura 3 e Equações de 4 a 6):



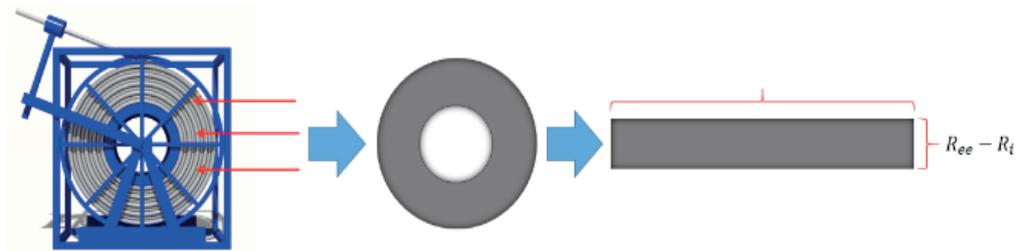
$$\overline{Nu}_D = \left\{ 0,60 + \frac{0,387Ra_D^{1/6}}{[1+(0,559/Pr_r)^{9/16}]^{8/27}} \right\} 2 \quad (4)$$

$$L_c = D_{ee} \quad (5)$$

$$A_c = 2\pi R_{ee}L_e \quad (6)$$

Figura 3 – Esquema do escoamento externo em cilindro horizontal.

Escoamento em placa vertical nas duas faces (Figura 4 e Equações de 7 a 9):



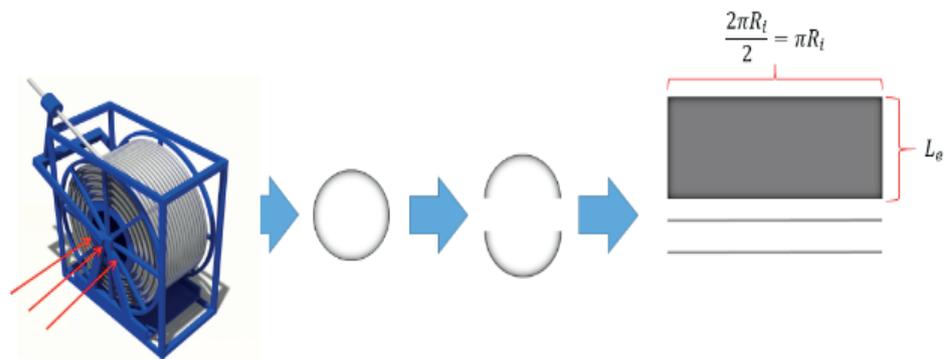
$$\overline{Nu}_L = \left\{ 0,825 + \frac{0,387Ra_L^{1/6}}{[1+(0,492/Pr_r)^{9/16}]^{8/27}} \right\} 2 \quad (7)$$

$$L_c = R_{ee} - R_i \quad (8)$$

$$A_L = \pi(R_{ee}^2 - R_i^2) \quad (9)$$

Figura 4 – Esquema do escoamento em placa vertical.

Escoamento em placa plana horizontal (Figura 5 e Equações de 10 a 13):



$$\text{Superfície inferior: } \overline{Nu}_L = 0,15Ra_L^{1/3} \quad (10)$$

$$\text{Superfície superior: } \overline{Nu}_L = 0,52Ra_L^{1/5} \quad (11)$$

$$L_c = \frac{\text{área}}{\text{perímetro}} = \frac{\pi R_i L_e}{2(\pi R_i + L_e)} \quad (12)$$

$$A_L = \pi R_i L_e \quad (13)$$

Figura 5 – Esquema do escoamento em placa plana horizontal.

Sendo \bar{h} o coeficiente convectivo médio ($\text{W}/\text{m}^2\text{K}$), \overline{Nu}_L e \overline{Nu}_D o número de Nusselt médio, (adimensional), l o comprimento característico (m), Ra_L e Ra_D o número de Rayleigh (adimensional), Pr o número de Prandtl (adimensional), L_c o comprimento característico (m), A_c e A_L a área de troca térmica (m^2), R_i o raio interno do carretel (m), R_{ee} o raio externo do carretel com comprimento estendido (m) e L_e a largura do carretel com comprimento estendido (m).

A taxa de calor por convecção natural é apresentada na forma de somatório na Equação 2 devido às considerações feitas quanto à geometria da unidade. A Tabela 1 apresenta alguns dados utilizados nos cálculos deste trabalho.

Densidade da água (kg/m^3)	Calor específico da água ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$)	Viscosidade da água a 45°C ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	Condutividade térmica da água ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	Area externa (m^2)	Área interna (m^2)	Área Lateral (m^2)
990	4180	0,0006	0,63	1,17	0,77	0,39

Tabela 1 – Dados para cálculo da troca térmica

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos gráficos da Figuras 6 tem-se a variação da temperatura pelo tempo nas vazões de 0,2 e 0,65 m^3/h .

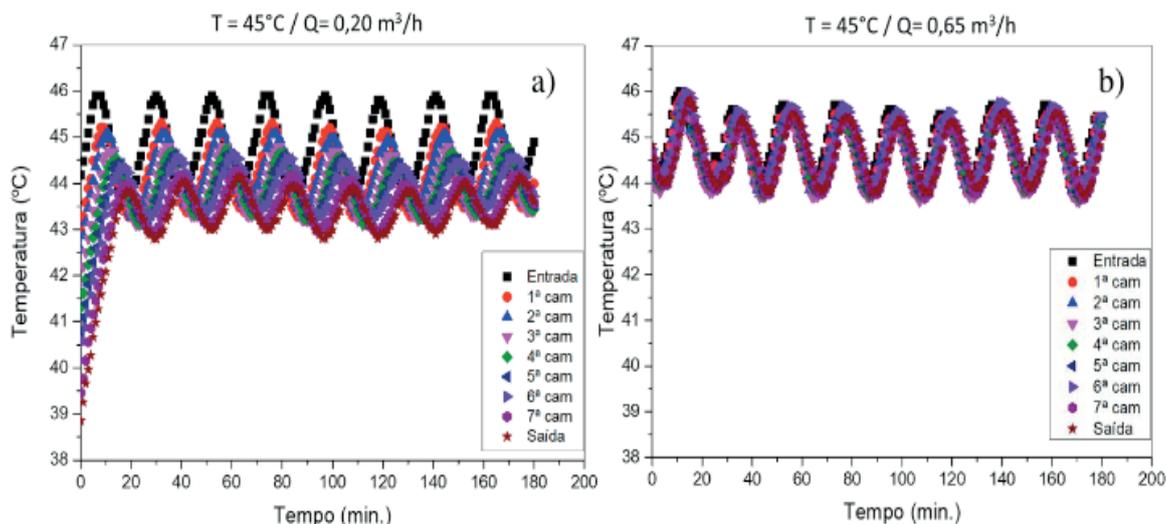


Figura 6 - Temperatura do fluido em todas as camadas com temperatura do fluido de entrada desejada de 45°C a) 0,20 m³/h e b) 0,65 m³/h.

O gráfico tem um comportamento senoidal devido à dificuldade no controle de temperatura do fluido no tanque. Nota-se que quando a vazão é baixa a temperatura de saída é menor que a de entrada, enquanto que em vazão mais alta percebe-se que a temperatura na entrada e na saída são praticamente as mesmas. Isto revela que em uma alta vazão, a perda de calor é compensada pelo ganho de calor por atrito, o que não ocorre em uma baixa vazão.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos pela modelagem proposta assim como o erro absoluto calculado pela diferença entre o calor sensível e a soma dos calores de atrito, convecção e radiação calculados. O calor sensível foi calculado utilizando a diferença de temperatura experimental obtida. Vale ressaltar que devido às oscilações experimentais, foi feita uma média da temperatura em cada camada. Os resultados são: a taxa de calor sensível, atrito, convecção natural e radiação, e o erro absoluto para cada vazão.

Q (m ³ /h)	$q_{sensivel}$ (W)	q_{atrito} (W)	$q_{conv ext}$ (W)	q_{rad} (W)	$q_{atrito} - q_{conv ext} - q_{rad}$ (W)	Erro Absoluto (%)
0,20	-292	10,74	109,63	124,44	-225	23,1
0,65	-23	275,76	131,46	141,87	-2	89,5

Tabela 2 - Resultado do balanço de energia proposto para o experimento de 45°C nas duas vazões.

Pode-se observar que o modelo não se ajusta aos dados experimentais, ainda que em uma menor vazão o erro obtido seja relativamente aceitável. Desta forma, deve-se reavaliar os termos considerados para o cálculo da variação da temperatura do fluido ao escoar.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados, conclui-se a importância do estudo da troca térmica do fluido com o ambiente, bem como o ganho de calor por atrito e a perda de calor por convecção natural e radiação. O modelo proposto ainda não foi capaz de prever satisfatoriamente a variação de temperatura. Logo, pretende-se propor um novo balanço de energia reavaliando os termos considerados no cálculo da variação de temperatura do fluido ao escoar.

REFERÊNCIAS

BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S.; INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa, 7 ed., Rio de Janeiro: LTC, Cap. 9, p. 386, 389, 390, 2014

CHURCHILL, S. W.; CHU, H. H. S. Int. J. Heat Mass Transfer, 18, p. 1049 e 1323, 1975

FERNANDES, F. A. N.; PIZZO, S. M.; MORAES Jr., D. Termodinâmica química, 1ª ed., 2006

GROVER, J; BARDEN, A. Coiled tubing offers pre-commissioning tool for deepwater pipelines. 2015. Disponível em: <<http://www.offshore-mag.com/articles/print/volume-75/issue-6/pipelines-flowlines/coiled-tubing-offers-pre-commissioning-tool-for-deepwater-pipelines.html>> Acesso em: set. 2017.

PEREIRA, C. E. G. Estudo da Perda de Carga no Escoamento de Fluidos Newtonianos em Coiled Tubing. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DE LEITO JORRO RETANGULAR USANDO CFD - COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS

Data de Submissão: 29/10/2019.

Data de aceite: 21/01/2020

Ana Paula Silva Artur

Universidade Federal de São João del Rei - UFSJ,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química - PPGEQ, Campus Alto Paraopeba –
Ouro Branco, MG;

e-mail: anaps.artur@gmail.com

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1280313078245213>

Elaine Cristina Batista da Silva

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
Faculdade de Engenharia Química, Pós-
Graduação em Engenharia Química – Campinas,
SP;

e-mail: ellainecristinaa@hotmail.com

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7831481655803542>

Tuane Tayrine Mendes Cardozo

Instituto Federal de Minas Gerais (IFMG),
Engenharia de Produção, Campus Congonhas –
Congonhas, MG;

e-mail: tuanetayrine@hotmail.com

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0661145892283928>

Welberth Santos Laizo

Engenheiro Químico graduado na Universidade
Federal de São João del Rei - UFSJ, Campus Alto
Paraopeba – Ouro Branco, MG;

e-mail: welbs@msn.com

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4647926156980030>

Aderjane Ferreira Lacerda

Professora Doutora, da Universidade Federal

de São João del Rei – UFSJ, Departamento
de Engenharia Química (DEQUI), Campus Alto
Paraopeba – Ouro Branco, MG;

e-mail: aderjane@ufsj.edu.br

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2119761650030809>

Reimar de Oliveira Lourenço

Professor Doutor, da Universidade Federal de
São João del Rei – UFSJ, Departamento de
Engenharia Química (DEQUI), Campus Alto
Paraopeba – Ouro Branco, MG;

e-mail: reimar@ufsj.edu.br

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1378493726162797>

RESUMO: O leito de jorro tem sua viabilidade de uso ligada à sua eficiência em tratamentos físico-químicos, reações de transferência de calor e massa em partículas de diversos tamanhos, isso devido ao movimento cíclico das partículas no interior do leito. Além disto o uso de ferramentas computacionais apresenta baixo custo e permite verificar, prever e analisar o desempenho e comportamento dos sistemas. O objetivo desta pesquisa foi verificar, por meio de simulação Computational Fluid Dynamics (CFD), o comportamento de um leito de jorro convencional do tipo gás sólido, para o material orgânico soja, além de verificar se a malha, modelo de arraste e incremento de tempo adotados proporcionariam resultados satisfatórios. As simulações obtidas

apresentaram o perfil da dinâmica de escoamento fluidodinâmico no interior do leito, esta foi estabelecida pelas medidas da queda de pressão no leito e velocidade de ar crescentes aplicadas na base do sistema. Foi possível verificar o desenvolvimento do escoamento, passando do estado de leito fixo até o leito pobre, apresentando resultado próximo aos encontrados na literatura com tempo computacional satisfatório. Os dados apontam para a viabilidade do projeto, sendo necessários novos estudos para promover a expansão em escala e verificar a análise econômica de um projeto real.

PALAVRAS-CHAVE: Leito de Jorro, Soja, Ferramenta Computacional, CFD, Perfil da dinâmica do escoamento.

FLUIDODYNAMIC SIMULATION OF RECTANGULAR SPOUTED BED USING CFD - COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS

ABSTRACT: The spouted bed has its viability of use linked to its efficiency in physicochemical treatments, heat transfer reactions and mass in particles of various sizes, due to the cyclic movement of the particles inside the bed. Moreover, the use of computational tools presents low cost and allows to verify, predict and analyze the performance and behavior of the systems. The objective of this research was to verify, by means of Computational Fluid Dynamics (CFD) simulation, the behavior of a conventional solid gas-type spout bed for soybean organic material, and to verify if the mesh, drag model and increment of time taken would provide satisfactory results. The simulations obtained showed the profile of the dynamics of the fluid flow dynamics inside the bed, which was established by the measurements of the increasing pressure drop and the air velocity applied at the base of the system. It was possible to verify the development of the flow from the fixed bed state to the poor bed, presenting results close to those found in the literature with satisfactory computational time. The data point to the viability of the project, requiring further studies to promote scale expansion and verify the economic analysis of a real project.

KEYWORDS: Spouted bed, Soybean, Computational Tool, CFD, Flow dynamics profile.

1 | INTRODUÇÃO

Os leitos de jorro e leito fluidizado têm sido objeto de intensa pesquisa nas últimas décadas. Os termos jorrando e leito de jorro foram dados pelo Conselho Nacional de Pesquisa (NRC) do Canadá para descrever um dispositivo inovador baseado em tecnologias de fluidização (Moliner et al., 2018). Mathur e Gishler (1955) descreveram esta tecnologia como “um mecanismo de fluxo para sólidos e gás diferente da fluidização, mas atinge o mesmo propósito para partículas grossas, como a fluidização faz para materiais finos”. Moliner e colaboradores (2017) completa informando que os leitos de jorro podem ser descritos como reatores de fluidização convencional no qual ocorreu a substituição da placa perfurada por um único local de orifício, promovendo uma recirculação melhorada de sólidos com um padrão multifásico particular.

Os leitos de jorro continuam a atrair interesse nos últimos anos para uma ampla gama de aplicações, principalmente relacionadas a processos de secagem, devido ao alto contato fluido-sólido alcançado, ter eficácia em tratar transformações físico-químicas, ou mesmo, reações que envolvem simultaneamente transferência de calor e massa em combinação com partículas de diversos tamanhos (Sutkar et al., 2013). Atualmente esse equipamento destacam-se como uma tecnologia promissora para a realização de reações termoquímicas, como a pirólise, a gaseificação e a combustão de diferentes materiais, como carvão ou resíduos (Moliner et al., 2018).

Com a evolução tecnológica os leitos de jorro têm tido ótimas eficiências de secagem nos processos alimentícios, como exemplo dessa aplicação temos secagem da ervilha (Sahin et al., 2013), dos grãos de café (Jindarat, et al., 2015) e da soja (Cao et al., 2017).

A simulação numérica é uma ferramenta útil para obter informações detalhadas sobre fenômenos de fluxo sem perturbá-los (Sutkar, et al., 2013), além de apresentarem custos mais baixos quando comparadas a implementação de plantas piloto, por exemplo, essas ferramentas computacionais permitem verificar e analisar o melhor desempenho desses equipamentos frente a uma operação solicitada (Hosseini, et al., 2009). Uma dessas ferramentas é a Fluidodinâmica Computacional (CFD), posto ser capaz de simular as características do sistema com boa correlação frente ao processo real (Artur et al., 2018).

Quando se faz uso de simulação deve-se inserir o modelo, no caso do CFD eles podem ser divididos em dois grupos, Lagrangeanos e Eulerianos. No primeiro, conhecido também na literatura como modelo de partículas discretas, o movimento bidimensional de cada partícula individual é calculado diretamente a partir das forças que atuam sobre eles, representando a interação entre a partícula e a fase gasosa, sendo que este modelo de colisão implementado se baseia nas leis de conservação para momento linear e angular e requer, além de fatores geométricos, dois parâmetros empíricos: um coeficiente de restituição e um coeficiente de atrito. O modelo fluido dinâmico do gás é baseado nas equações de Navier-Stokes de média ponderada por volume. A vantagem de usar essa abordagem é que cada trajetória de partículas, bem como os parâmetros do sistema, torna-se conhecidas. Os resultados geralmente fornecem uma visão física da natureza da lei. No entanto, como um grande número de trajetórias de partículas é necessário para determinar o comportamento médio de um sistema, o requisito computacional é extremamente alto (Cheng et al., 2001).

No modelo de CFD multifluido, também referido como Euleriano – Euleriano (EE), as fases gasosa e sólida são consideradas contínuas e totalmente interpenetrantes. Ambas as fases são descritas em termos de conjuntos separados de equações de conservação com termos de interação apropriados representando o acoplamento entre as fases (Chiesa et al., 2005).

Segundo Santos (2011), o modelo Euleriano é adequado quando se tem a gravidade atuando de forma relevante na separação entre as fases e devido esta

característica este modelo é apropriado para aplicação em equipamentos como colunas de bolha, risers, suspensão de partículas, leitos de jorros e fluidizados, dentre outros.

O princípio para se ter um projeto com resultados satisfatórios fazendo uso da Fluidodinâmica Computacional, passa pela a escolha e geração adequada da malha (mesh), a geração de malhas é um pré-processamento essencial em simulações computacionais, o que às vezes ainda é um gargalo das simulações gerais (Ito, 2013).

Esta pesquisa teve como objetivo verificar, por meio de simulação CFD (Computational Fluid Dynamics), o comportamento fluidodinâmico de um leito de jorro convencional do tipo gás sólido, em escala de bancada para o material orgânico soja, além de verificar se a malha, modelo de arraste empregado e o incremento de tempo adotados proporcionariam resultados satisfatórios.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

No estudo usou-se como base um leito de jorro do tipo convencional, com dimensões conforme descritas na **Figura 1**. A estratégia de simulação adotada para o presente trabalho, face a capacidade de processamento disponível, foi a simulação tridimensional (3D), com uso de um pacote comercial de CFD que usa a técnica de Volumes Finitos para o processamento numérico do problema. O método de volumes finitos consiste em dividir um volume de controle em vários volumes de controle menores, até quase atingir uma dimensão que torne as equações a serem resolvidas dentro deste volume como uma função de ponto, sendo resolvida de forma iterativa ou simultaneamente todo o conjunto de equações diferenciais obtidas. Este método torna as equações governantes discretizadas dentro do domínio computacional (espaço tempo) (Blanco, 2013).

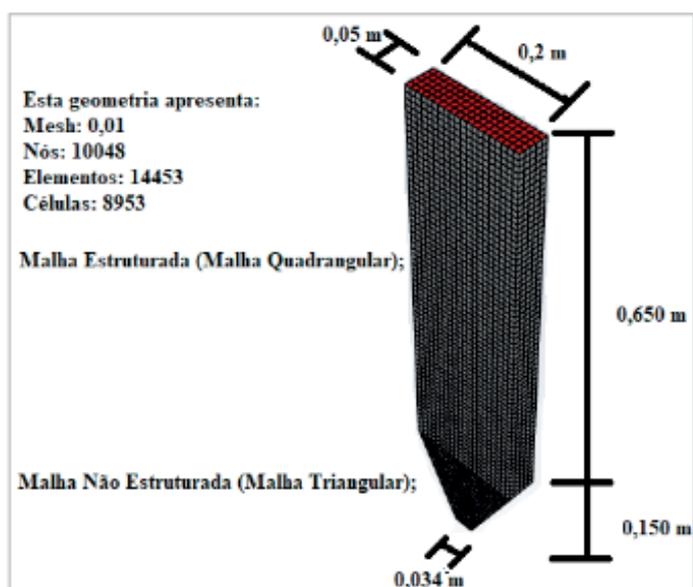


Figura 1: Leito de Jorro cotado e informações do mesh. Fonte: Autores, 2019;

No presente estudo fez-se uso do material orgânicos (Soja) com diâmetro médio (d_p) = 6 mm, esfericidade (ϕ_s) = 0,98 e densidade (ρ_s) = 1173 kg/m³, as demais características de interesse para a simulação desse material utilizado neste projeto junto com os parâmetros (o sistema de medição utilizado foi o SI) encontram-se na Tabela 1 (Cremasco, 2014) e (Lourenço, 2006). Sendo que na simulação via CFD, utilizou-se configuração de malha, não-estruturada (triangular) na base cônica e malha estruturada (quadrangular) na parte cilíndrica, esta configuração onde se faz uso da malha não-estruturada e estruturada recebe o nome de malha híbrida, o motivo no qual ocorreu a escolha dessa composição é que a mesma proporciona um ganho em esforço computacional, melhorando o processamento do computador utilizado. Adotou-se o modelo multifásico euleriano, que trata gás e partículas como um contínuo interpenetrante. Esta abordagem numérica minimiza o custo computacional, principalmente para fluxos com alta concentração de partículas, e também considera os efeitos da interação entre as duas fases. Como o volume de uma fase não pode ser ocupado pela outra, o conceito de fração de volume de fase é introduzido, no qual no projeto em questão, usou-se 40% de ar e 60% de particulado. Essas frações de volume são assumidas como funções contínuas de espaço e tempo. Sendo que as leis de conservação de massa e momento devem ser satisfeitas para cada fase individualmente (Duarte et al., 2008).

Modelo Euleriano Multifásico (implícito)	
Interação fluido-partícula: Gidaspow	
Partícula granular	Diametro partícula: 0,006m
	Viscosidade granular: Gidaspow
	Viscosidade granular: Lun-et-al
	Pressão de sólidos: Syamlal-Obrien
	Distribuição radial: Lun-et-al
Condição de Entrada: Velocidade de Entrada	
Referência da pressão à saída do leito	
Parâmetros de Relaxação	Pressão: 0,2
	Densidade: 1
	Forças de corpo: 1
	Temperatura granular: 0,2
	Momentum: 0,2
	Fração volumétrica: 0,2
Máximo de Iteração/Passo de tempo	200
Critério de convergência dos resíduos	10^{-3}
Passo de tempo (time step)	10^{-3} s

Tabela 1 - Condições de contorno utilizadas nas simulações. Fonte: Autores, 2019;

As equações de conservação são escritas para ambas as fases, o que dá

origem a um sistema de equações similares, facilitando a manipulação matemática do sistema. A descrição adequada das forças interfaciais, presentes nas equações de balanço de quantidade de movimento de ambas as fases, é de suma importância na precisão das simulações, sendo a força de arraste Equação 1 a principal força que age sobre as partículas (Santos, 2011), a força de arraste correspondente a transferência de momento na interface entre as fases gasosa e sólida sendo uma das forças dominantes nos balanços de momento. A força de arraste exercida sobre as partículas em sistemas líquidos-sólidos é representada a diante:

$$\vec{f}_{arraste} = K_{fs}(\vec{v}_s - \vec{v}_f) \quad (1)$$

O modelo de arraste empregado entre a fase gasosa e as fases granulares foi o modelo de (Gidaspow et al., 1992), pois para o leito de jorro este modelo é o mais apropriado, devido à diferença de concentração de partículas existentes nas regiões características do leito de jorro. A modelagem matemática de um sistema como o leito de jorro requer a aplicação da teoria de fluxos granulares, que será informada a diante. Este modelo consiste na combinação do modelo de (Wen e Yu, 2014) (para fase diluída) e a equação de (Ergun, 1952) (para a fase densa). Quando $\alpha_f < 0,8$, o coeficiente de troca fluido-sólido K_{fs} é da seguinte forma **Equação 2**.

$$K_{fs} = 150 \frac{\alpha_s(1-\alpha_f)\mu_f}{\alpha_f d_s^2} + 1,75 \frac{\rho_f \alpha_s |\vec{v}_s - \vec{v}_f|}{d_s} \quad (2)$$

Onde:

μ_f : Viscosidade do fluido;

d_a e d_s são os diâmetros das partículas das fases;

α_s e α_f são as frações volumétricas,

$|\vec{v}_s - \vec{v}_f|$ é a velocidade relativa entre as fases

ρ_f densidade da fase;

Como informado a abordagem do modelo Euler-Euler, considera as fases contínua e interpenetrante, ou seja, não há vazios ou espaços e não tem espaço definido para cada fase. A fração volumétrica α , quantifica cada fase no volume de controle e por definição o somatório das frações é igual a um **Equação 3**.

$$\alpha_s + \alpha_g = 1 \quad (3)$$

Para a caracterização da conservação de massa temos **Equação 4 e Equação 5**:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g) + \nabla(\alpha_g \rho_g \vec{v}_g) = \sum_{p=1}^n \dot{m}_{pq} - \alpha_q \frac{d_q \rho_q}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s) + \nabla(\alpha_s \rho_s \vec{v}_s) = \sum_{g=1}^n (\dot{m}_{fs} \dot{m}_{sf}) + S_s \quad (5)$$

Sendo \dot{m} a taxa de transferência de massa, S o termo de fonte de massa. Como não se considerada a transferência de massa entre as fases, o lado direito das Equações 4 e 5 são nulos.

A Equação 6 de transporte de momentum para a fase gasosa é:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_f \rho_f \vec{v}_f) + \nabla(\alpha_f \rho_f \vec{v}_f \vec{v}_f) = -\alpha_f \nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_f + \alpha_f \rho_f \vec{g} + \sum_{p=1}^n (\vec{K}_{fs} (\vec{v}_s - \vec{v}_f) - \dot{m}_{fs} \vec{v}_{fs}) + \alpha_f \rho_f (\vec{F}_f + \vec{F}_{lift,f} + \vec{F}_{vm,f}) \quad (6)$$

Onde \vec{g} é a gravidade, \vec{F}_f é a força de campo, $\vec{F}_{lift,f}$ é a força de ascensão que atua na partícula, principalmente devido aos gradientes de velocidade no campo do escoamento da fase primária (f). Esta força de ascensão é a mais significativa para partículas maiores. A força de massa virtual é representada por $\vec{F}_{vm,f}$ a velocidade na interface é representada por \vec{v}_{fs} . A velocidade na interface está relacionada com a transferência de massa, por exemplo, se há transferência de massa da fase sólida para a fase fluida então $\vec{v}_{fs} = \vec{v}_s$. No entanto se há transferência de massa da fase fluida para a fase sólida então $\vec{v}_{fs} = \vec{v}_f$.

A **Equação 7** de transporte de momentum para a fase sólida é:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s \vec{v}_s) + \nabla(\alpha_s \rho_s \vec{v}_s \vec{v}_s) = -\alpha_s \nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_s + \alpha_s \rho_s \vec{g} + \sum_{p=1}^n (\vec{K}_{fs} (\vec{v}_s - \vec{v}_f) + \dot{m}_{fs} \vec{v}_{fs}) + \alpha_s \rho_s (\vec{F}_s + \vec{F}_{lift,s} + \vec{F}_{vm,s}) \quad (7)$$

Para considerar estes efeitos, várias correlações empíricas foram propostas para quantificar a energia transmitida da fase gás para a fase sólida. Entre as mais utilizadas na modelagem e simulação de leitos fluidizados estão o modelo de (Gidaspow, Bezburuah e Ding, 1992), o de (Syamlal e O'Brien, 1989) e o de (Wen e Yu, 2014). Neste trabalho foi avaliado o modelo de Gidaspow, pois foi o modelo empregado.

A teoria cinética do escoamento granular busca representar as interações entre a fase particulada de um escoamento multifásico. Ela é baseada na teoria cinética dos gases densos, porém a temperatura usual é substituída por uma temperatura granular. As outras propriedades da fase sólida, como a pressão e a viscosidade, são função desta temperatura granular (Hodapp, 2009). A temperatura granular, θ_s , é definida para cada fase sólida, e é descrito como a energia cinética específica das flutuações de velocidade das partículas **Equação 8**:

$$E_{\theta_s} = \frac{3}{2} \theta_s \quad (8)$$

Onde E_{θ_s} é a energia granular. O transporte da energia da mistura granular pode ser resolvido e então a temperatura granular para a fase sólida pode ser obtida.

A **Equação 9** de transporte derivada da Teoria cinética tem a seguinte forma:

$$\frac{3}{2} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_s \rho_s \theta_s) + \nabla (\alpha_s \rho_s \vec{v}_s \theta_s) \right] = (-p_s \bar{\bar{I}} + \bar{\bar{\tau}}_s) : \nabla \vec{v}_s + \nabla (k_{\theta_s} \nabla \theta_s) - \gamma_{\theta_s} + \phi_{fs} \quad (9)$$

$\bar{\bar{I}} - (-p_s \bar{\bar{I}} + \bar{\bar{\tau}}_s) : \nabla \vec{v}_s =$ = geração de energia pelo tensor tensão de sólidos;

- $k_{\theta_s} \nabla \theta_s$ = difusão de energia (é o coeficiente de difusão);
- γ_{θ_s} = dissipação de energia colisional;
- ϕ_{fs} = troca de energia entre fase fluida f e a fase sólida s.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **Figura 2** apresenta-se os perfis de porosidade do leito de jorro frente às condições de simulação. Dessa forma pode-se verificar a influência do refino da malha e o incremento de tempo adotado na qualidade dos resultados. Aumentando-se a velocidade nota-se que o leito passa da condição de jorro mínimo para jorro estável até que o mesmo em altas velocidades fique com o jorro pobre. Com a estabilização do jorro, a queda de pressão no leito irá ocorrer devido ao surgimento de duas resistências: a do jorro propriamente dito, que é consequência do transporte no fluxo ascendente numa seção que possui uma alta porosidade; e da região anular, que apresenta um movimento descendente das partículas numa seção de baixa porosidade, em contracorrente com o gás (Mathur e Epstein, 1974).

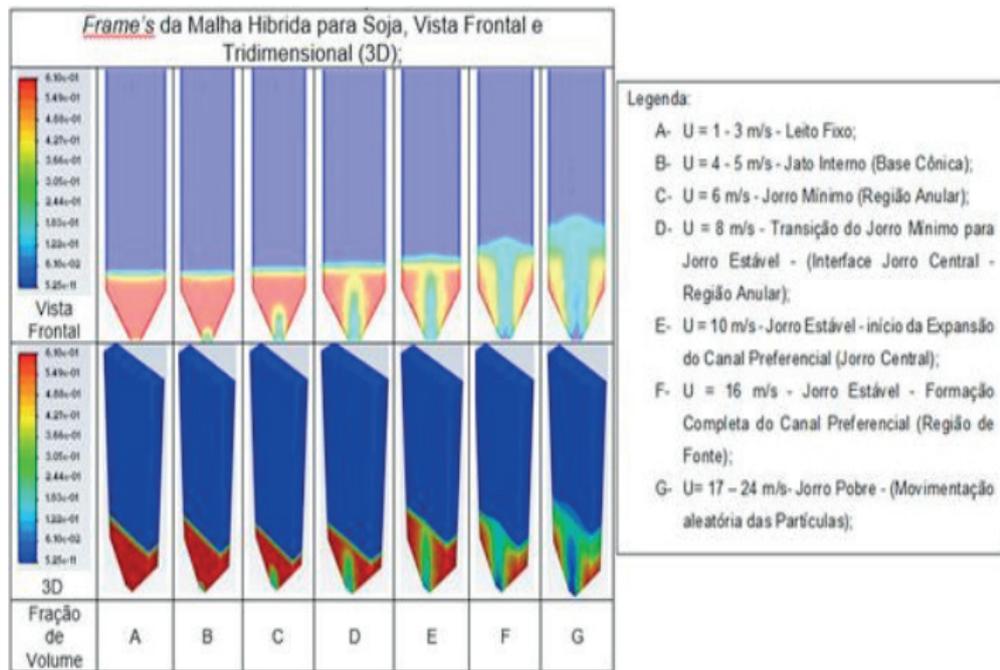


Figura 2: Perfil de Porosidade para Leitos de Jorro para Malha Híbrida mesh de 0,01 para a soja. Fonte: Autores, 2019;

Inicialmente, verificou-se que com pequenas vazões de ar o fluido apenas percolou entre as partículas e o sistema comportou-se como um leito fixo, (velocidade de 1 a 3 m/s). Com o aumento da vazão de ar, notou-se uma agitação maior das partículas na base do leito, caracterizando-se assim a formação de uma cavidade interna devido à ação do jato de ar, já suficiente para deslocar as partículas. Esta cavidade foi aumentando gradualmente dando origem a um canal preferencial central conhecido como jato interno (velocidade de 4 - 5 m/s), que se estendeu até o ponto de jorro incipiente (jorro mínimo), ficando na iminência de aflorar na superfície do leito (8 m/s). A partir do canal interno foi rompido, propiciando a formação do jorro na superfície do leito (velocidade de 10 m/s), o mesmo expande dando origem a região de fonte (velocidade de 16 m/s). Desse ponto em diante (velocidade de 17 – 24 m/s), qualquer incremento na vazão de ar provocou, apenas, a elevação da altura da fonte e diminuição da perda de carga, tendo uma movimentação aleatória das partículas dentro do equipamento.

Posteriormente por meio do software foi realizado a plotagem do gráfico com os pontos de queda de pressão do sistema obtido no tempo de 4s para as velocidades de 0 à 24 m/s. Estes dados estão dispostos na Figuras 3. Nesta foram expostos o gráfico de queda de pressão obtida na Entrada de Ar (Entrada).

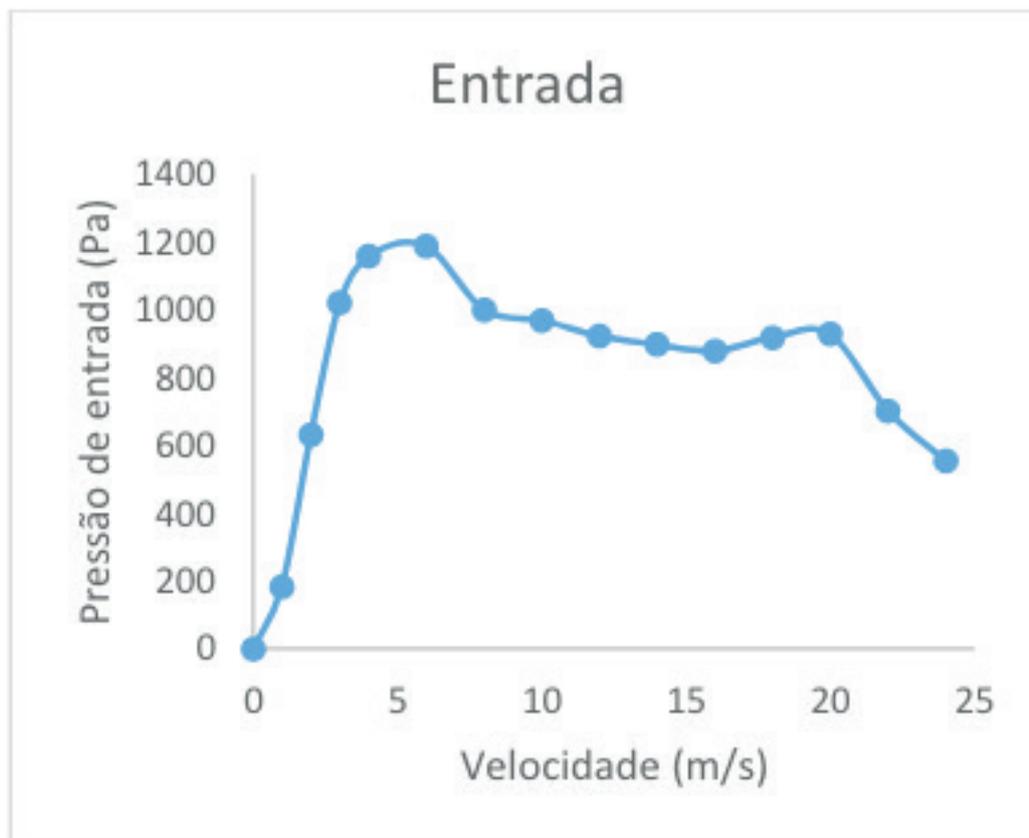


Figura 3: Gráficos de queda de pressão versus velocidade de entrada de ar para o instante 4s, para entrada de ar. Fonte: Autores, 2019;

Pelo gráfico apresentado na **Figura 3** pode-se observar o comportamento de leito fixo à baixas vazões de ar, onde inicialmente o gás somente passa pelas partículas sem movimentá-las, com o aumento da vazão de ar, se tem um deslocamento das partículas próximas a entrada, portanto, com o aumento da vazão de ar é formada uma cavidade circundada por uma camada sólida compacta, essa compactação passa a oferecer grande resistência ao fluxo de ar, resultando em um aumento da queda de pressão. Como o fluxo de ar superou a maior resistência oferecida pelo inerte, qualquer aumento da vazão de ar diminui a queda de pressão, pois a altura de jorro interno é maior que os sólidos compactados acima desta. Nesta fase, o jorro é denominado de incipiente (jorro mínimo), quando qualquer aumento na vazão de gás faz com que a queda de pressão caia bruscamente até que o jorro estável seja estabelecido, quando o jorro aflora através da superfície do leito a velocidade mínima de jorro é obtida. Após este ponto, quando se tem uma redução na taxa de fluxo, ou seja, um maior aumento da velocidade faz com que a pressão caia de forma constante vindo a transição do regime de jorro estável para jorro pobre demonstrado pela formação do pico seguida da queda (região pneumática).

Ainda analisando a **Figura 3** é possível perceber que não há grande variação nas características iniciais do sistema, apenas quando este começa a ter altas velocidades, onde se tem o jorro pobre, pois nessa situação existe uma grande variação na leitura dos dados, como é possível visualizar a partir do ponto de velocidade 18m/s. O que

era esperado devido ao movimento caótico como característica primária quando o sistema toma o regime turbulento como padrão de ação, o que demonstra que o ponto de mínima fluidização se encontra próximo a este ponto.

Outra informação que se pode obter é o mapa de vetores que está representado pela **Figura 4** a mesma está sendo comparada com a **Figura 5** da literatura, onde percebe-se que a simulação teve uma boa correlação com a Literatura.

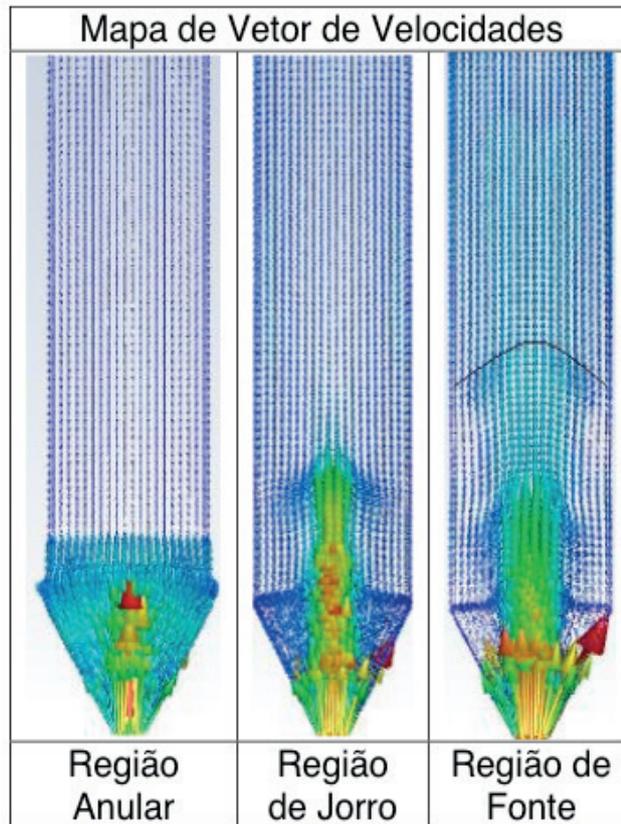


Figura 4: Mapa de Vetor de Velocidade obtida na simulação. Fonte: Autores, 2019;

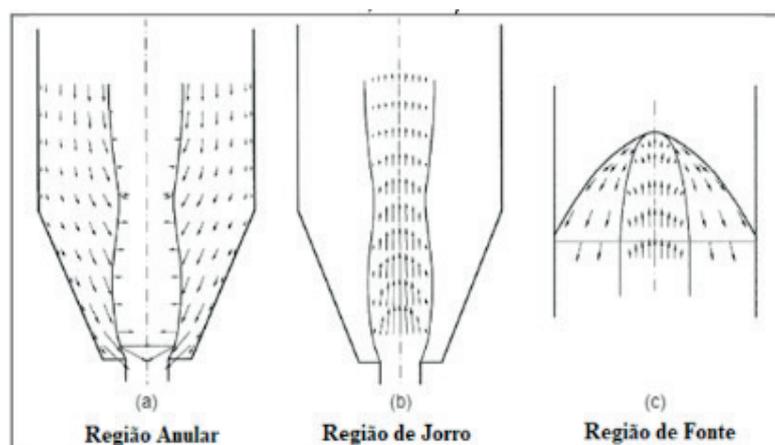


Figura 5: Mapa de Vetor de Velocidade obtida na literatura para comparação. Fonte: (Olazar et al., 2001) gas inlet diameter, stagnant bed height, particle diameter and gas velocity

O que se pode perceber pelas **Figura 4** e **Figura 5** na região anular quando se avalia o componente vertical da velocidade de partículas aumenta de zero na interface

jorro-ânulo para um valor máximo em uma dada posição axial e diminui a partir desse ponto até atingir um valor característico próximo à parede do leito. Quando observa-se os componentes horizontais de velocidade, os mesmos apresentam valores da mesma ordem de magnitude daqueles obtidos para o componente axial da velocidade. Os maiores valores da componente horizontal de velocidade apresentam-se na interface jorro-ânulo da seção cônica do leito. Seu valor máximo decresce de maneira acentuada da interface até a parede do leito, sendo que na seção cilíndrica do leito, a componente horizontal da velocidade diminui e atinge um valor próximo de zero na superfície. Quando passa para a Região de Jorro a componente vertical de velocidade da partícula decresce de um valor máximo no eixo de simetria do leito para zero na interface da região jorro-ânulo, em toda a altura do leito. Os perfis radiais da componente axial de velocidade dos sólidos são parabólicos e se achatam à medida que a superfície do leito é atingida. As componentes horizontais de velocidade são nulas no eixo de simetria do leito e apresentam uma tendência de comportamento até a região de interface jorro-ânulo que varia de acordo com a altura no leito. Perto da base do leito, as componentes horizontais aumentam seguindo um perfil parabólico para atingir um valor máximo em uma posição radial intermediária entre o eixo e a interface jorro-ânulo. Perto da superfície do leito, a componente horizontal de velocidade muda de direção e as partículas atingem um mínimo de velocidade próximo à região de interface. E por último a Região de Fonte que é dividida em duas regiões o núcleo (zona na qual se terá a ascensão das partículas) e a periferia (zona de queda das partículas) (Olazar et al., 2001) gas inlet diameter, stagnant bed height, particle diameter and gas velocity. Para ambas as regiões, a componente vertical da velocidade sofrerá uma diminuição do sentido do topo da fonte e apresentará um aumento no sentido radial. No núcleo, o módulo da componente horizontal da velocidade cresce ao longo do raio, partindo de um valor igual a zero no eixo até atingir seu valor máximo na interface núcleo-periferia. Na periferia da fonte, o módulo da componente horizontal aumenta em direção à superfície externa da fonte e também ao longo da altura da fonte.

Por meio das informações nota-se que existe uma tendência do sistema em manter a condição para uma faixa de variação de vazão de ar. Tornando-o importante por apresentar um parâmetro diretamente ligado ao custo da operação, já que é neste ponto que se consome grande parte da energia do processo.

4 | CONCLUSÃO

Por meio do presente estudo notou-se que o modelo de arraste empregado foi satisfatório, visto que o mesmo apresentou o padrão de escoamento característico do leito de jorro, que consiste na identificação das diferentes regiões (jorro, anular e fonte), além de que avaliamos também a representação do sistema real e o tempo computacional necessário para estabilizar uma condição esperada.

O incremento de tempo usado na simulação foi de 1.10^{-3} s, e neste passo de

tempo (Time Step) observou-se que nas velocidades mais altas onde o leito ficava pobre necessitaram de uma exigência elevada do equipamento, isto se deu devido a simulação estar sendo realizada no modelo tridimensional – 3D, como os resultados quando se avalia os frames e os gráficos já foram satisfatórios, não percebeu-se necessidade de ocorrer a diminuição do time step para 1.10-4s.

Finalmente, os frames de perfil de porosidade, mostram a dinâmica do escoamento no leito, averiguou-se que ocorreu a estabelecimento do jorro estável com uma visualização clara da região de fonte característica, demonstrando que os resultados encontrados nesse estudo apresentam concordância com os da literatura.

Com os resultados obtidos é possível prever como o sistema real deve ser elaborado para uma melhor eficiência de processo. Novos estudos experimentais são necessários para corroborar com os dados obtidos neste, bem como é necessário fazer a extrapolação de escala para verificar quais os melhores padrões de processo para equipamentos industriais.

REFERÊNCIAS

ARTUR, A. P. S.; SILVA, E. C. B. DA; CARDOZO, T. T. M.; LAIZO, W. S.; LOURENÇO, R. DE O. “**SIITA - Estudo Fluidinâmico do Leito de Jorro 2D**”. Revista Higiene Alimentar, v. 32, n. 0101–9171, p. 111–116, 2018.

BLANCO, R., “**Análise De Uma Câmara De Combustão Em Escala Piloto Através De Fluidodinâmica Computacional**”. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Universidade Estadual Paulista _ UNESP, Guaratinguetá - SP 65p. (Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica), 2013.

CAO, X.; ZHANG, M.; FANG, Z.; MUJUMDAR, A. S.; JIANG, H.; QIAN, H.; AI, H. “**Drying kinetics and product quality of green soybean under different microwave drying methods**”. Drying Technology, v. 35, n. 2, p. 240–248, 2017.

CHENG, Y.; WEI, F.; GUO, Y.; JIN, Y. “**CFD simulation of hydrodynamics in the entrance region of a downer**”. Chemical Engineering Science, v. 56, n. 4, p. 1687–1696, 2001.

CHIESA, M.; MATHIESEN, V.; MELHEIM, J. A.; HALVORSEN, B. “**Numerical simulation of particulate flow by the Eulerian-Lagrangian and the Eulerian-Eulerian approach with application to a fluidized bed**”. Computers and Chemical Engineering, v. 29, n. 2, p. 291–304, 2005.

CREMASCO, M. A. “**Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**”. 2a ed., p.423, 2014.

ERGUN, S. “**Fluid Flow through Packed Columns**”. Journal of Chemical Engineering Progress, v. 48, n. 2, p. 89–94, 1952.

GIDASPOW, D.; BEZBURUAH, R.; DING, J. “**Hydrodynamics of Circulating Fluidized Beds**”. Fluidization VII, Proceedings of the 7th Engineering Foundation Conference on Fluidization, p.75-82, 1992.

HODAPP, M. J. “**Modelagem e Simulação de um Leito Fluidizado: um estudo comparativo**”. Faculdade de Engenharia Química. Área de Concentração; Desenvolvimento de Processos Químicos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 132p. (Dissertação de Mestrado), 2009.

HOSSEINI, S. H.; ZIVDAR, M.; RAHIMI, R. “**CFD simulation of gas–solid flow in a spouted bed with a non-porous draft tube**”. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 48, n. 11–12, p. 1539–1548, 2009.

ITO, Y. “**Challenges in unstructured mesh generation for practical and efficient computational fluid dynamics simulations**”. Computers & Fluids, v. 85, p. 47–52, 2013.

JINDARAT, W.; SUNGSOONTORN, S.; RATTANADECHO, P. “**Analysis of energy consumption in a combined microwave-hot air spouted bed drying of biomaterial: Coffee beans**”. Experimental Heat Transfer, v. 28, n. 2, p. 107–124, 2015.

LOURENÇO, R. DE O. “**Identificação e monitoramento de regimes de escoamento em leito de jorro**”. Faculdade de Engenharia Química. PPGEQ/UFU, Uberlândia – MG, 133p. (Dissertação de Mestrado), 2006.

MATHUR, K. B.; EPSTEIN, P. E. “**Spouted Beds**”. Academic Press Inc. LTD., Nova Iorque, p.304, 1974.

MATHUR, K. B.; GISHLER, P. E. “**A technique for contacting gases with coarse solid particles**”. AIChE Journal, v. 1, n. 2, p. 157–164, 1955.

MOLINER, C.; MARCHELLI, F.; BOSIO, B.; ARATO, E. “**Modelling of spouted and spout-fluid beds: Key for their successful scale up**”. Energies, v. 10, n. 11, 2017.

MOLINER, C.; MARCHELLI, F.; SPANACHI, N.; MARTINEZ-FELIPE, A.; BOSIO, B.; ARATO, E. “**CFD simulation of a spouted bed: Comparison between the Discrete Element Method (DEM) and the Two Fluid Model (TFM)**”. Chemical Engineering Journal, v. 10, n.1, 2018 .

OLAZAR, M.; SAN JOSÉ, M. J.; IZQUIERDO, M. A.; ORTIZ DE SALAZAR, A.; BILBAO, J. “**Effect of operating conditions on solid velocity in the spout, annulus and fountain of spouted beds**”. Chemical Engineering Science, v. 56, n. 11, p. 3585–3594, 2001.

SAHIN, S.; SUMNU, G.; TUNABOYU, F. “**Usage of solar-assisted spouted bed drier in drying of pea**”. Food and Bioproducts Processing, v. 91, n. 3, p. 271–278, 2013.

SANTOS, K. G. “**Aspectos Fundamentais Da Pirólise De Biomassa Em Leito De Jorro: Fluidodinâmica E Cinética Do Processo**”. PPGEQ/UFU, Uberlândia – MG, 266p. (Tese de Doutorado), 2011.

SUTKAR, V. S.; DEEN, N. G.; KUIPERS, J. A. M. “**Spout fluidized beds: Recent advances in experimental and numerical studies**”. Chemical Engineering Science, v. 86, p. 124–136, 2013.

SYAMLAL, M.; O’BRIEN, T. J. “**Computer Simulation of Bubbles in a Fluidized Bed**”. AIChE Symp., n. 85, p. 22–31, 1989.

WEN, C.; YU, Y. H. “**Mechanics of fluidization**”. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., v.62, n.62, p.100.

SIMULAÇÃO DO CARREGAMENTO DE FERTILIZANTE EM TAMBORES ROTATIVOS COM SUSPENSORES USANDO O MÉTODO DOS ELEMENTOS DISCRETOS (DEM)

Data de submissão: 05/11/2019.

Data de aceite: 21/01/2020

Gabrielle Ferreira Gravena

Aluna de graduação em Engenharia de Alimentos,
bolsista PIBIC CNPq

Instituição: Aluna do departamento de Engenharia
de alimentos da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro

Endereço: Avenida Dr Randolpho Borges Júnior,
1400, ICTE – Bairro Univerdecidade, Uberaba –
MG, Brasil. CEP 38064-200.

<http://lattes.cnpq.br/5652499690683006>

E-mail: gabfgravena@hotmail.com

José Luiz Vieira Neto

Engenheiro Químico e de Segurança e Doutor
pela Universidade Federal de Uberlândia

Instituição: Professor na Universidade Federal do
Triângulo Mineiro- Departamento de Engenharia
Química.

Endereço: Avenida Dr Randolpho Borges Júnior,
1400, ICTE – Bairro Univerdecidade, Uberaba –
MG, Brasil. CEP 38064-200.

<http://lattes.cnpq.br/4074369473895050>

E-mail: jose.neto@uftm.edu.br

Kassia Graciele dos Santos

Engenheira Química e Pós-Doutora pela
Universidade Federal de Uberlândia e premiada
pela CAPES no Prêmio Teses 2012.

Instituição: Professora na Universidade Federal
do Triângulo Mineiro – Departamento de
Engenharia Química.

Endereço: Avenida Dr Randolpho Borges Júnior,
1400, ICTE – Bairro Univerdecidade, Uberaba –
MG, Brasil. CEP 38064-200.

<http://lattes.cnpq.br/9680475824447820>

E-mail: kassiagsantos@gmail.com;

kassiagsantos@hotmail.com

Beatriz Cristina Silvério

Engenheira Química e Doutora pela Universidade
Federal de Uberlândia

Instituição: Professora na Universidade Federal
do Triângulo Mineiro – Departamento de
Alimentos.

Endereço: Avenida Dr Randolpho Borges Júnior,
1400, ICTE – Bairro Univerdecidade, Uberaba –
MG, Brasil. CEP 38064-200.

<http://lattes.cnpq.br/3183875510988475>

E-mail: beatriz.silverio@uftm.edu.br

RESUMO: O Método de Elementos Discretos (DEM), está sendo uma técnica computacional, cada vez mais utilizada, para simular o comportamento de procedimento em fase discreta, em sistemas particulados. Este trabalho avaliou simulações do escoamento de partículas de fertilizantes super fosfato simples granulado em tambores rotativos, com e sem suspensores. As simulações foram feitas com diferentes combinações de valores de parâmetros no software EDEM®, e através da comparação dessas simulações com dados

experimentais de massa de sólidos retida nos suspensores foi possível avaliar o efeito de cada parâmetro e da combinação de parâmetros para o escoamento de fertilizantes granulados. Ao todo foram feitas 26 simulações, alterando-se quatro parâmetros: coeficiente de atrito estático partícula-partícula, coeficiente de atrito estático partícula-parede, coeficiente de atrito de rolamento partícula-partícula e coeficiente de atrito de rolamento partícula-parede. Usando uma análise estatística e a técnica de superfícies de resposta para o tratamento dos resultados foi possível verificar a influência de cada parâmetro nos suspensores em nas posições angulares de 0°, 30°, 60° e 90°. Os resultados revelam que nem todos os parâmetros estudados foram significativos. Os parâmetros de atrito estático partícula-partícula e de rolamento partícula-partícula foram significativos na análise. Observou-se que a significância do parâmetro de rolamento partícula-partícula e partícula-parede sofreram alteração com a posição angular.

PALAVRAS-CHAVE: Secadores rotativos, tambores rotativos, DEM, fertilizantes.

FERTILIZER HOLDUP SIMULATION ON ROTARY DRUMS WITH FLIGHTS USING THE DISCRETE ELEMENT METHOD (DEM)

ABSTRACT: The Discrete Element Method (DEM) is an increasingly used computational technique to simulate discrete phase procedure behavior in particulate systems. This work evaluated particle flow simulations of granulated superphosphate fertilizers in rotating drums, with and without suspensors. The simulations were made with different parameter value in the comercial software EDEM®. Comparing the simulations with experimental data of retained solids mass, or holdup fligths, it was possible to evaluate the effect of each parameter and the combination of parameters for the fertilizer flow. In all, 26 simulations were performed, changing four parameters: particle-particle static friction coefficient, particle-wall static friction coefficient, particle-particle rolling friction coefficient and particle-wall rolling friction coefficient. Using a statistical analysis and the response surface technique for the treatment of the results it was possible to verify the influence of each parameter on the fligths at 0°, 30°, 60° and 90° angular positions. The results reveal that not all parameters studied were significant. The particle-particle static friction and particle-particle rolling friction parameters were significant in the analysis. It was observed that the significance of the particle-particle and wall-particle rolling parameter changed with the angular position.

KEYWORDS: Rotary dryer, rotary drum, DEM, fertilizer.

1 | INTRODUÇÃO

A utilização de tambores rotatórios em indústrias ocorre por ser uma geometria descomplicada e ao seu baixo custo de operação, onde a estrutura é horizontal e cilíndrica que gira em torno do seu próprio eixo, acoplado internamente ao tambor existem suspensores, onde a função é de produzir o cascadeamento dos sólidos no interior do secador, assim melhorando o contato com o ar de secagem. Sendo um

equipamento excelente para processos como misturas, moagem, secagem de matérias granuladas, granulação, fermentação (TJAKRA et al., 2012; SCATENA et al., 2014). Ressalta-se a importância do estudo de tambores rotativos na secagem de fertilizantes pela importância desta operação na fabricação de fertilizantes granulados, bem como o custo energético envolvido nesta operação que impacta consideravelmente o custo do material obtido. Desta forma, vários estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de se otimizar o equipamento e maximizar a secagem diminuindo os custos energéticos e aumentando a capacidade do equipamento. (SILVÉRIO *et al.* 2015, Silvério *et al.* 2012, SILVÉRIO *et al.* 2011.) Destes estudos a simulação fluidodinâmica computacional tem se mostrado uma ferramenta importante para a compreensão do escoamento das partículas e para o estudo de ângulo de repouso e carregamento de tambores rotativos. (VIEIRA NETO et al. 2017, SILVERIO et al. 2015, SILVÉRIO *et al.* 2014(a), SILVÉRIO *et al.* 2014(b).

A abordagem Lagrangeana, conhecida também como DEM (Discrete Element Method), consiste no acompanhamento de cada partícula individualmente, juntamente com a consequente aplicação do balanço de forças, levando em consideração interações com as demais partículas, esta abordagem se sobressai por permitir a visualização e utilização de partículas irregulares (JUST et al., 2013). Dentre as dificuldades encontradas na abordagem Lagrangeana é possível ressaltar a necessidade de se utilizar coexistências para descrever as interações partícula-parede, partícula-partícula e partícula-gás, e a dificuldade de prever as variáveis de campo para a fase particulada, dificultando assim a visualização científica dos fenômenos que influenciam as trajetórias das partículas.

Os parâmetros utilizados no projeto e os requisitos operacionais são de extrema importância para a compreensão da interação das partículas dentro de um tambor rotatório. Assim, o objetivo do trabalho é comparar os valores de carga de sólidos nos suspensores em função da posição angular, obtidos através de trabalhos experimentais, com os valores estimados através de simulações DEM, avaliando os diferentes valores dos parâmetros: coeficientes de atrito estático partícula-partícula (μ_{spp}), coeficiente de atrito estático partícula-parede (μ_{spw}), coeficiente de atrito de rolamento partícula-partícula (μ_{rpp}) e coeficiente de atrito de rolamento partícula-parede (μ_{rpw}).

2 | METODOLOGIA

Com o intuito de avaliação do efeito dos parâmetros do método DEM sobre o ângulo dinâmico de repouso nos suspensores, bem como a carga de fertilizantes nos suspensores, foram realizadas simulações previstas por meio de um planejamento composto central (PCC), no qual a escolha dos valores foi realizada baseando-se em trabalhos da literatura (tabela 1) e assim, realizar a construção da geometria do tambor com 6 suspensores no software EDEM®. A Tabela 1 mostra os valores dos coeficientes utilizados em diversos trabalhos da literatura.

Literatura	μ_{spp}	μ_{spw}	μ_{rpp}	μ_{rpw}
Yu et al. (2011)	0,6	0,6	0,01	0,05
Marigo et al. (2012)	0,5	0,35	0,01	0,005
Hashemia e Spet (2014)	0,4-2,0	0,4-2,0	0,01-0,09	0,01-0,09
Ebrahimi e Crapper (2016)	0,154	0,154	0,1	0,1
Lima (2017)	0,8	0,5	0,03	0,06
Nascimento (2018)	0,7	0,4	0,04	0,04

Tabela 1 mostra os valores de coeficientes da literatura.

Simulações	μ_{spp}	μ_{spw}	μ_{rpp}	μ_{rpw}
1	0.3	0.3	0.07	0.03
2	0.3	0.3	0.03	0.03
3	0.7	0.7	0.03	0.07
4	0.8	0.5	0.05	0.05
5	0.3	0.3	0.07	0.07
6	0.7	0.7	0.03	0.03
7	0.5	0.5	0.05	0.05
8	0.7	0.3	0.07	0.07
9	0.5	0.8	0.05	0.05
10	0.2	0.5	0.05	0.05
11	0.7	0.7	0.07	0.07
12	0.7	0.3	0.03	0.03
13	0.3	0.7	0.07	0.07
14	0.7	0.3	0.03	0.07
15	0.3	0.7	0.07	0.03
16	0.5	0.5	0.05	0.08
17	0.5	0.5	0.08	0.05
18	0.5	0.5	0.05	0.05
19	0.7	0.7	0.07	0.03
20	0.5	0.2	0.05	0.05
21	0.5	0.5	0.02	0.05
22	0.3	0.3	0.03	0.07
23	0.3	0.7	0.03	0.07
24	0.3	0.7	0.03	0.03
25	0.7	0.3	0.07	0.03
26	0.5	0.5	0.05	0.02

Tabela 2 - Planejamento de simulações com valores dos parâmetros conforme o PCC elaborado.

A metodologia de simulação foi baseada nos estudos de Silvério 2012, Lima 2017. Os parâmetros utilizados foram: coeficientes de atrito estático partícula-partícula (μ_{spp}), coeficiente de atrito estático partícula-parede (μ_{spw}), coeficiente de atrito de rolamento partícula-partícula (μ_{rpp}) e coeficiente de atrito de rolamento partícula-parede (μ_{rpw}).

Foram utilizadas as mesmas medidas do tambor rotativo da unidade experimental de forma a se garantir que o tamanho das células fosse no mínimo três vezes maior do que o raio da esfera de igual volume da partícula (dp). Os dados de entrada para a simulação estão contidos na tabela 3 e os não informados foram utilizados os valores

sugeridos pelo próprio software. Após a realização da construção da geometria fez-se a injeção das partículas e posteriormente as 26 simulações.

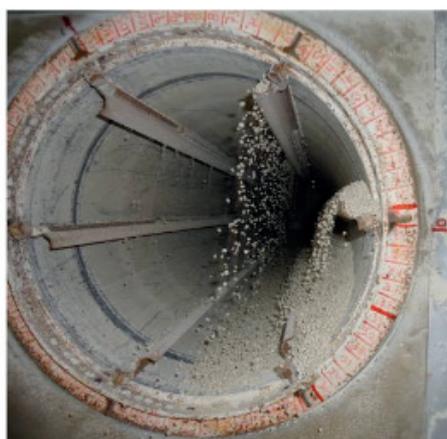
Modelo	Hertz-Mindlin (noslip)
Velocidade Rotacional (rpm)	3,6
Nº de partículas	20583
Tempo simulado (s)	33
Nº de suspensores	6
Diametro do tambor (m)	0,30
Comprimento do tambor (m)	0,15
Densidade da partícula (kg/m³)	1800
Tamanho da célula	3 x raio da partícula

Tabela 3 - Condições para a simulação das metodologias experimentais dos coeficientes de atrito estático e de rolamento no *software* EDEM.

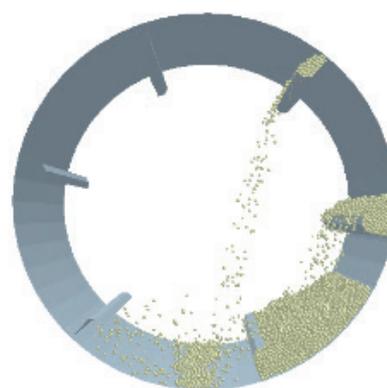
Após realizar as simulações analisou cada uma no tempo de 17 segundos e 18.5 segundos, (após a injeção de partículas) para obter as massas contidas nos suspensores em posições 0°, 30°, 60°, 90°, ou seja, as mesmas posições e tempo avaliados experimentalmente por Silvério 2012.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observa-se nas figuras 1 e 2 abaixo que qualitativamente as simulações no EDEM® obtiveram resultados compatíveis ao que se vê nas imagens experimentais de Silvério 2012.



(a) Silvério 2012

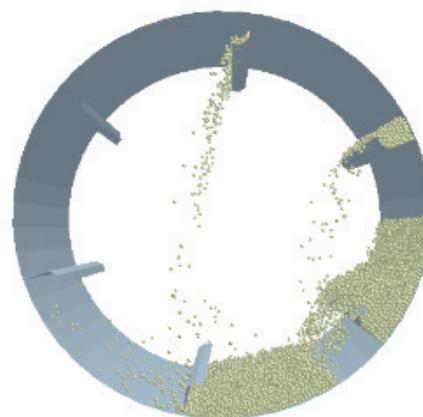


(b) Gravena 2019

Figura 1 - Secador rotativo convencional com os suspensores nas posições 0°, 60° e 120°: (a) experimento e (b) imagem obtida da simulação 7 do PCC.



(a) Silvério 2012



(b) Gravena 2019

Figura 2 - Secador rotativo convencional com os suspensores nas posições 30° e 90°: (a) experimento e (b) imagem obtida da simulação 7 do PCC.

A tabela 4 apresenta os resultados das simulações que foram comparadas com os resultados experimentais de massa de partículas de fertilizante no experimento no tambor rotativo, com a mesma geometria e condições usadas na simulação.

Experimento Silvério 2012	1,1244	0,5907	0,4071	0,1496
Simulação/ângulo	0°	30°	60°	90°
1	1,5031	0,9544	0,6393	0,1567
2	1,4258	0,8885	0,5576	0,1033
3	1,4059	0,8942	0,5657	0,1837
4	1,4812	0,9358	0,6261	0,2111
5	1,5187	0,9479	0,6470	0,1844
6	1,4275	0,9108	0,5690	0,1358
7 Ponto Central	1,4741	0,9311	0,6470	0,2067
8	1,5288	1,0834	0,6629	0,3337
9	1,4589	0,9425	0,6951	0,2361
10	1,4427	0,9047	0,5657	0,1378
11	1,5497	0,9662	0,6450	0,0858
12	1,4160	0,9105	0,5900	0,1256
13	1,5106	0,9733	0,6528	0,2151
14	1,4589	0,9425	0,6177	0,2019
15	1,5119	0,9571	0,6545	0,1753
16	1,4900	0,9594	0,6271	0,2101
17	1,5582	1,0006	0,7007	0,2773
18 Ponto Central	1,4819	0,9311	0,6450	0,1901
19	1,5339	0,9496	0,6599	0,2438
20	1,4508	0,9611	0,6194	0,1297
21	1,3998	0,8736	0,5785	0,1334
22	1,4136	0,8855	0,5896	0,1388
23	1,4265	0,9007	0,5684	0,1472
24	1,4062	0,8929	0,5751	0,1131
25	1,5173	0,9848	0,6697	0,1915

26	1,4548	0,9510	0,6170	0,1635
----	--------	--------	--------	--------

Tabela 4 – Resultados experimentais e das 26 simulações do PCC com diferentes parâmetros de simulação das massas de partículas em kg.

Verifica-se que os resultados simulados foram diferentes dos resultados experimentais de Silvério 2012 em todos os ângulos analisados. Assim, a Tabela 5 mostra o erro da massa obtida na simulação em relação ao experimento em cada posição angular.

Pequenos erros de resultados de massa de partículas na simulação, de até 10% foram encontrados apenas com o suspensor no ângulo de 90°. Na posição angular de 0° erros maiores que 25%. A partir desses resultados observa-se que a faixa de parâmetros usada na literatura e apresentada na tabela 1 pode não ser os valores ideais de coeficientes de atrito estático e de rolamento para as condições experimentais aplicadas. Observa-se então a importância de se utilizar os parâmetros corretos para bons resultados de simulação no EDEM® e assim obter maior confiabilidade dos resultados. Assim sendo, verifica-se a importância de estudos relacionados a estes coeficientes tanto para obtenções experimentais desses parâmetros quanto a verificação e validação dos mesmos na simulação.

Para melhor compreensão da influência dos coeficientes de atrito estático e de rolamento, este trabalho também realizou uma análise estatística dos resultados com a finalidade de observar a significância dos parâmetros nos resultados de massa de partículas em cada posição angular, nas simulações do PCC.

Simulação/ângulo	0°	30°	60°	90°
1	33,68	61,56	57,03	4,74
2	26,81	50,42	36,96	30,92
3	25,03	51,39	38,97	22,80
4	31,73	58,42	53,80	41,09
5	35,07	60,48	58,94	23,25
6	26,96	54,19	39,78	9,25
7	31,10	57,62	58,94	38,15
8	35,97	83,40	62,84	123,03
9	29,75	59,56	70,74	57,79
10	28,31	53,16	38,95	7,90
11	37,83	63,57	58,44	2,66
12	25,93	54,13	44,92	16,02
13	34,34	64,76	60,35	43,80
14	29,75	59,56	51,72	34,99
15	34,46	62,02	60,77	17,16
16	32,51	62,42	54,05	40,41
17	38,58	69,40	72,13	85,33
18	31,79	57,62	58,44	27,09
19	36,42	60,76	62,09	62,98
20	29,03	62,71	52,14	13,32

21	24,49	47,90	42,10	10,83
22	25,72	49,90	44,84	7,22
23	26,87	52,47	39,61	1,58
24	25,06	51,16	41,27	24,38
25	34,94	66,71	64,51	27,99
26	29,38	60,99	51,56	9,26

Tabela 5 – Erros percentuais das 26 simulações do PCC com diferentes parâmetros de simulação comparadas com os resultados experimentais de Silvério, 2012.

Observou-se na análise estatística do PCC, que a variável linear referente ao coeficiente de atrito estático partícula-partícula, μ_{spp} , e o coeficiente de rolamento partícula-partícula, μ_{rpp} se mostraram significativos em todas as análises, ou seja para todas as posições angulares. Para as posições angulares de 0° e 90° o coeficiente de rolamento partícula parede também se mostrou significativo, o que pode ter ocorrido devido ao maior contato das partículas com a parede do suspensor na posição de 90° , por ter poucas partículas no suspensor e do maior contato das partículas da posição de 0° com a parede do tambor, durante o movimento de rotação. Na análise da posição angular de 30° e de 90° , o coeficiente de atrito estático partícula parede, μ_{spw} também se mostrou significativo.

A Figura 3 apresenta a variação da massa de partículas na posição angular de 0° com o aumento e diminuição dos coeficientes de atrito estático partícula partícula (μ_{spp}) e de rolamento partícula partícula (μ_{rpp}).

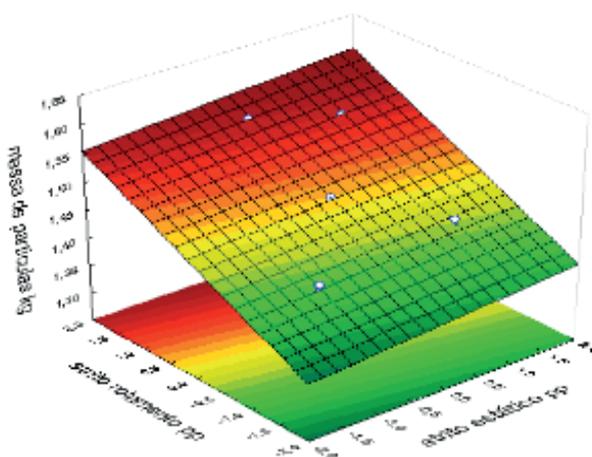


Figura 3 – Superfície de resposta para análise de significância das variáveis (μ_{spp}) e (μ_{rpp}).

Observa-se efeito mais significativo do μ_{rpp} quando comparado a influência do μ_{spp} , para a massa de partículas na posição 0° .

A figura 4 apresenta a variação da massa de partículas na posição angular de 30° com o aumento e diminuição dos coeficientes de atrito estático partícula-partícula (μ_{spp}) e de rolamento partícula-partícula (μ_{rpp}).

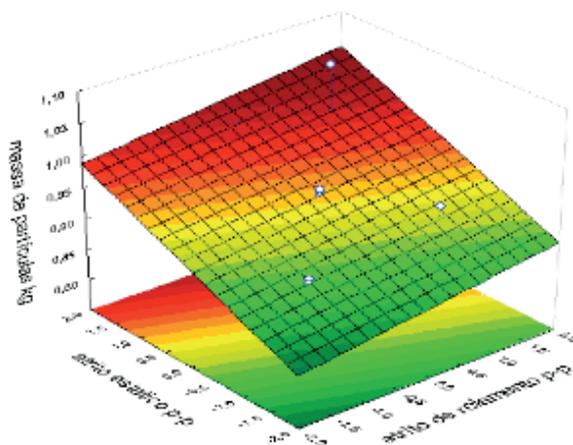


Figura 4 – Superfície de resposta para análise de significância das variáveis (μ_{spp}) e (μ_{rpp}).

Assim como na posição de 0° também observa-se efeito mais significativo do μ_{rpp} quando comparado a influência do μ_{spp} , para a massa de partículas na posição 30° .

4 | CONCLUSÕES

A partir dos resultados acima, pode-se concluir que a faixa de parâmetros escolhida para o estudo não foi a mais adequada para as simulações no software utilizado, sendo necessário um estudo de outras faixas de valores para os materiais deste estudo.

Podem-se observar com os resultados quais foram os parâmetros mais significativos e que os coeficientes de atrito estático e de rolamento partícula-partícula foram os que se mostraram significativos em todos os ângulos analisados, sendo que a influência do coeficiente de atrito de rolamento partícula-partícula apresentou maior influência nos resultados de massa de partículas nos suspensores.

5 | AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e a FAPEMIG pelo apoio financeiro de bolsas e projetos de pesquisas vinculados a este trabalho.

REFERÊNCIAS

JUST, S.; TOSCHKOFF, G.; FUNKE, A.; DJURIC, D.; SCHARRER, G.; KHINAST, J.; KNOP, K.; KLEINEBUDDE, P. **Experimental analysis of tablet properties for discrete element modeling of an active coating process**. AAPS PharmSciTech, v. 14, n. 1, p. 402–11, 2013.

LIMA, R. M. **Estudo da dinâmica de partículas em tambores rotatórios empregando a abordagem numérica**. Dissertação de mestrado. 98 p. PPGEQ-UFU, Uberlândia/MG, 2017.

NASCIMENTO, S. M.. **Estudo da Dinâmica de Partículas em tambor rotatório com suspensores: Análise experimental e numérica utilizando abordagens euleriana e lagrangeana.** Dissertação de mestrado. 103 p. PPGEQ-UFU, Uberlândia/MG, 2018.

SANTOS, D. A.; DADALTO, F. O.; SCATENA, R.; DUARTE, C. R.; BARROZO, M. A. S. A hydrodynamic analysis of a rotating drum operating in the rolling regime. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 94, p. 204–212, 2015.

SILVÉRIO, B. C.. **Estudos fluidodinâmicos e de secagem de fertilizantes em diferentes tipos de secadores rotatórios.** 138 p. Tese de Doutorado. PPGEQ-UFU, Uberlândia – MG, 2012.

SILVÉRIO, B.C.; ARRUDA, E.B. ; DUARTE, C.R. ; BARROZO, M.A.S. . **A novel rotary dryer for drying fertilizer: Comparison of performance with conventional configurations.** *Powder Technology (Print) JCR*, v. 270, p. 135-140, 2015.

SILVÉRIO, B. C.; SANTOS, K. G. ; DUARTE, C. R. ; BARROZO, M. A. S. . **Effect of the Friction, Elastic, and Restitution Coefficients on the Fluid Dynamics Behavior of a Rotary Dryer Operating with Fertilizer.** *Industrial & Engineering Chemistry Research JCR*, v. 53, p. 8920-8926, 2014. (a)

SILVÉRIO, B.C.; RESENDE, I.A. ; SANTOS, D.B. ; DUARTE, C.R. ; BARROZO, M.A.S. . A CFD Study of the Air Distribution at Non-Conventional Dryers Using Different Configurations of Mini Pipes. *Materials Science Forum (Online) JCR*, v. 802, p. 203-208, 2014. (b)

SILVÉRIO, B.C.; SOARES, A.C.C. ; ARRUDA, E.B. ; DUARTE, C.R. ; BARROZO, MARCOS A.S. . **Analysis of the Influence of Mini-Pipes Diameter in the Performance of a Non-Conventional Rotary Dryer.** *Materials Science Forum (Online) JCR*, v. 727-728, p. 1890-1895, 2012.

SILVÉRIO, B. C.; ARRUDA, E B ; FAÇANHA, J. M. F. ; MURATA, V. V. ; BARROZO, M. A. S. . **Fluid Dynamics in Concurrent Rotary Dryers and Comparison of their Performance with a Modified Dryer.** *Chemical Engineering & Technology JCR*, v. 34, p. 81-86, 2011.

VIEIRA NETO, J. L. ; COSTA, D. D. L.; VITARELI, L. ; PIRES, R. F. ; SOUZA, D. L. ; SILVÉRIO, B. C. ; SANTOS, K. G. . **A Fluid Dynamic Study in a Rotating Disk Applied in Granulation of Fertilizers.** *MATERIALS SCIENCE FORUM (ONLINE) JCR*, v. 899, p. 142-147, 2017.

SEPARATION OF ACETONA-CHLOROPHORM MAXIMUM BOULATING AZEOTROPE USING METHYL SULPHOXIDE THROUGH PROSIMPLUS SIMULATOR

Data de aceite: 21/01/2020

Guilherme Ferreira da silva

Discente em Engenharia Química pela
Universidade de Vassouras

Instituição: Universidade de Vassouras

Endereço: Rua Ricardo Geasant Nasser, nº 6,
Bairro Purys, Três Rios-RJ, Brasil

E-mail: guilherme.engquimica11@gmail.com

Lattes ID: <http://lattes.cnpq.br/4950657706491553>

Kerilen Paola Teixeira de Castro

Discente em Engenharia Química pela
Universidade de Vassouras

Instituição: Universidade de Vassouras

Endereço: Avenida da imprensa, nº 1053, Bairro
Caieira, Volta Redonda-RJ, Brasil

E-mail: kerylen@outlook.com

<http://lattes.cnpq.br/1970601062730446>

ABSTRACT: The industry has been undergoing major technological advances in the field of separation engineering, but still distillation continues to stand out, mainly because it can separate real mixtures on a large scale, but some of these combinations have the same composition as the liquid phase. at the boiling point, and is identical to that of equilibrium steam so they cannot be separated by conventional distillation, these combinations are called azeotropic mixtures. The objective

of this paper is to simulate the methyl sulfoxide solvent for separation of the maximum boiling point azeotropic mixture between acetone and chloroform, which is very difficult to separate, using the ProSim Plus simulator with the aid of the NRTL thermodynamic model. provide real data and graphs of component behavior in relation to separation. To achieve a good separation, it was necessary to use two distillation columns where the first iris breaks the azeotrope and the safe separates solvent with the component that has the most affinity. Through the simulation it was possible to realize that the solvent was very effective in separating the azeotrope, where found in the top stream of the first column more than 92% acetone. From the data obtained, it can be concluded that the solvent is very effective for this separation and very promising for future studies.

KEYWORDS: Azeotrope, Simulation, Extractive Distillation and Methyl Sulfoxide.

INTRODUCTION

The distillation process is based on the volatility difference of the components to be separated, where the distillation column separates into top product and bottom product. A distillation column consists of a series of plates or trays, commonly called stages. Structural arrangements of the column are made such that

the liquid flowing down the column has as much contact as possible with the rising steam (REIS, 2002).

In the chemical industry, it is rare to use ideal mixtures in processes, usually non-ideal mixtures are most commonly used in processes, but some of them cannot be separated by simple distillation because of the formation of the azeotrope, which is a mixture. which has the same composition in the liquid phase, the vaporization moment and the vapor phase (SMITH, NESS e ABBOT,2007). Therefore, the addition of a third component having a high boiling point greater than the boiling point of the components to be separated is required, and which alters the properties of the azeotrope to achieve separation.

The increase in relative volatility between the near boiling components caused by the introduction of a selective solvent, which has a stronger affinity for one component type in the mixture (LEE, 2000). In this study, the distillation of the acetone-chloroform system using dimethyl sulfoxide was controlled and optimized. Extractive distillation may be more energy efficient than azeotropic separation, where a liquid phase division is used to overcome distillation limits. (LEI, LI e CHEN 2003, 121-213). This is especially true when using thermally integrated sequences (KNAPP and DOHERTY 1990, 969-984). It has been reported that pressure swing distillation, although distillation on the basis of obtaining the highest purity product, as no solvent is added to the azeotrope, but is not attractive for acetone system separation -chloroform as, its composition is not sensitive to pressure changes.

The non-random two-liquid thermodynamic model (NRTL) is used for the simulation process, so ProSim Plus allows the engineer to advance and use sophisticated models to represent, with almost all complexity, the actual behavior of components and plant, eg chemical reactor design with wide range of complex reactions, multi-stage separators for liquid-liquid extraction, columns multi-stage liquid-liquid-vapor, solid treatment equipment, heat exchanger, etc.

MATERIALS AND METHODS

Simulation Description

Initially for the formation of the azeotrope, the two components acetone and chloroform were introduced into stream 2 at 100 Kmol / h with the molar fraction of 0.65 chloroform and 0.35 acetone, so that the formation of the azeotrope occurs, there are 327 K and with the pressure of 1.1 atm. After the formation of the azeotrope, where the product obtained went to the distillation column D1, where was also inserted the amount of 75 Kmol / h of methyl sulfoxide solvent with a temperature of 390K and with a pressure of 1.1 atm. Where the solvent has been inserted above the azeotrope into the distillation column, and below some top column dishes, so that a good deal of solvent concentration still continues in the column dishes.

In column D1 where acetone (lowest boiling component) goes to the pickling section while chloroform goes along with the scraper to the grinding section. (LANGSTON et al. 2005). The gravity-falling solvent will soon come in contact with the steam rising from the bottom of the column on each plate. Steam that is generated from the bottom of the distillation column, on account of the referrer where the highest boiling vapor, which provides more heat to the liquid and exits from the bottom of the column D1, while the lowest boiling steam exits at the top of the column. The lower stream feeds the distillation column D2, as there is no azeotrope formation, as the chloroform has lower boiling temperature will come out at the top of the column while the solvent comes out at the bottom and goes to the mixer to be reused as well as the figure 1.

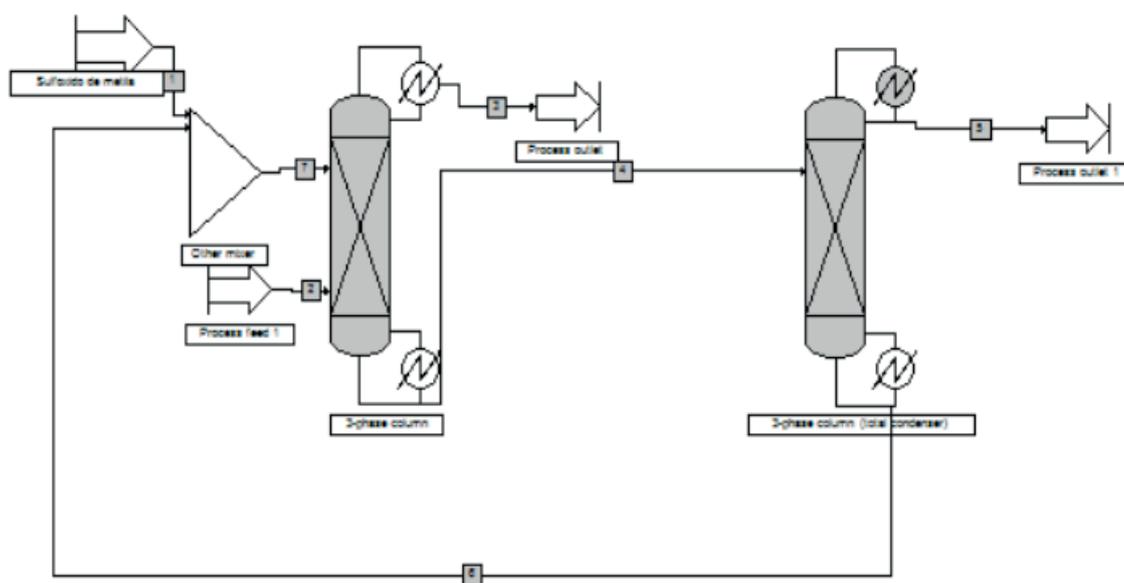


Figure1. Flowchart of the separation of the acetone-chloroform azeotrope with methyl sulfoxide using the ProSim Plus simulator.

Source: Author.

Process Optimization

For process projection, some parameter adjustments were necessary for the process to occur efficiently. Multistage uses were required on both distillation columns. Column D1 required 26 stages to separate the azeotrope, while column D2 separated chloroform and methyl sulfoxide by 10 stages. The minimum reflux rate and minimum solvent flow rate were determined to achieve the minimum thermal heating of the new boiler. The effect of solvent flow on constant reflux rate and the combined effect of solvent flow and reflux rate on the amount of chloroform in the distillate stream for the acetone-chloroform-methyl sulfoxide system and the number of trays used in each feed. as illustrated in table 1.

Parameters	D1	D2
Condenser Heat (Kcal/h)	12	4
Heat Exchanger Heat (Kcal/h)	72	18
Tray location food	10	6
feed tray solvent	4	-
Reflux Rate	0,90	0,72

Table 1. Parameters used for process optimization.

RESULTS

According to the results obtained in Table 2 by ProSim Plus, it is possible to verify the azeotrope break when a 0.92 molar fraction of acetone was obtained at the top of column D1 and with a molar fraction of 0.028 chloroform at the top. and the remainder of the solvent showing that the solvent was very effective by dragging the chloroform in large quantities to the bottom with a small fraction of acetone. In the distillation column D2 a good solvent separation with chloroform was obtained without the use of many dishes.

Components	Current 1	Current 2	Current 3	Current 4	Current 5	Current 6	Current 7
Acetone	0	0,35	0,92005	0,0020	0,0862	0,0012	0,00001
Chloroform	0	0,65	0,02805	0,4735	0,9033	0,0047	0,00001
Methyl sulfoxide	1	0	0,0519	0,5245	0,0105	0,9941	0,99998

Table 2 – Fraction of components in chains

The objective of specifying the results was to show the molar fractions of the components in the streams, as presented in Table 2, and to ensure the obtaining of products with high purity and the minimization of pollutants.

According to the results obtained, both components have very similar characteristics in relation to vaporization enthalpy, which is the amount of energy needed to find the thermodynamic equilibrium, with its own vapor, when the complete passage to the gaseous state will occur, as well. As both will be undergoing this change at close temperatures, it is even more difficult to separate, especially when the formation of the azeotrope, as illustrated in figure 2.

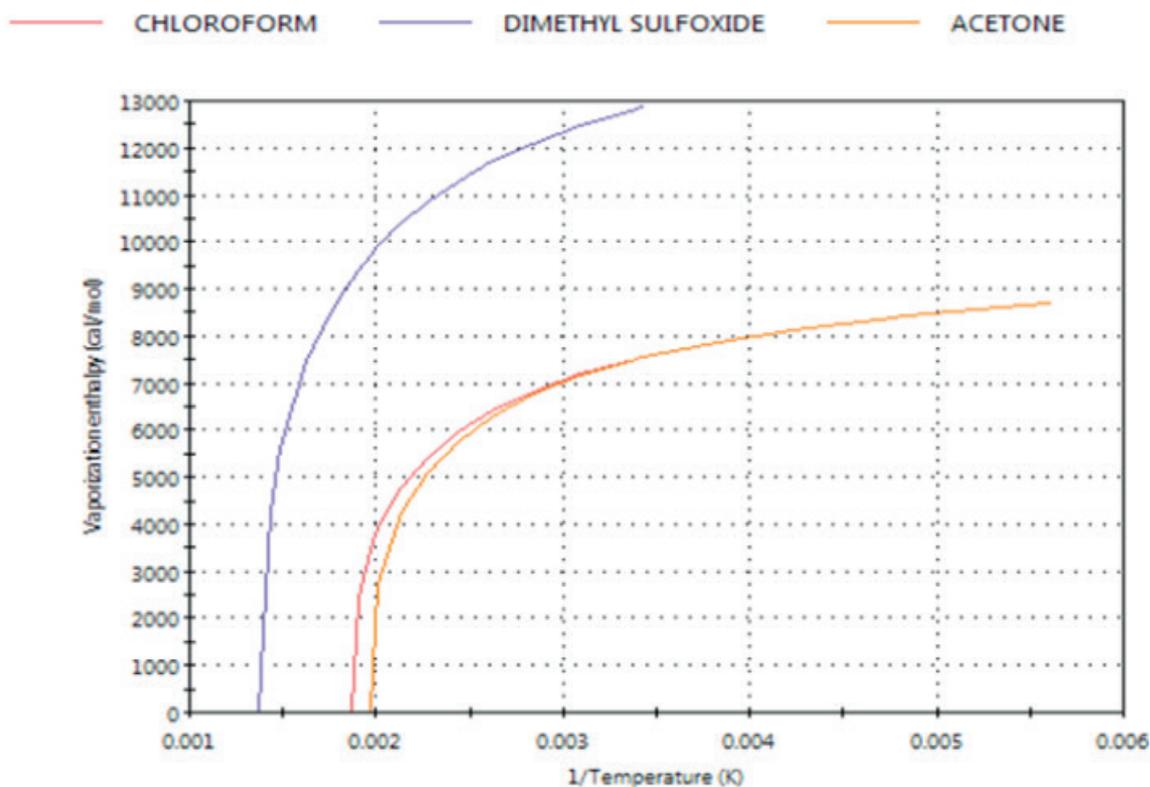


Figure 2. Graph of acetone and chloroform mixture according to vaporization enthalpy and temperature.

Source: Author.

Acetone evaporates faster than chloroform, so acetone is more volatile than chloroform. Figure 3 represents the vapor pressure curve of the components as a function of temperature. Thus it can be said that any point on the PT curve represents an equilibrium mixture of liquid and vapor of the acetone-chloroform components. It is common to call this equilibrium between saturated vapor and saturated liquid. Saturated liquid means liquid at the boiling point and saturated vapor at the dew point, which turned out to be another obstacle in separating this azeotrope.

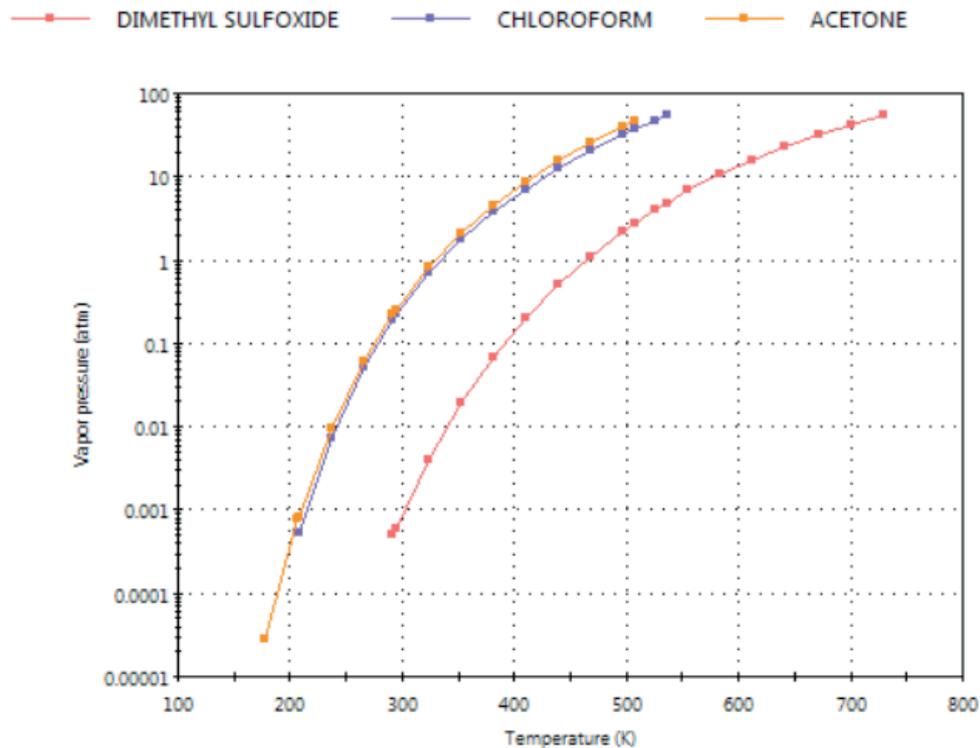


Figure 3. Graph of the mixture of acetone and chloroform according to vapor pressure to temperature.

Source: Author.

Another important factor in this azeotrope is its surface tension, which occurs at interfaces between a liquid and a vapor, such as acetone and chloroform, as illustrated in figure 4. Unlike the acetone molecules within the solution, there is an imbalance of forces with the molecules at the interface, leading to surface tension. The surface tension of a liquid will be higher the higher the intermolecular forces. The adhesion between acetone and chloroform, ie its tendency to adhere or spread on the contacting liquid surfaces, is also intrinsically related to surface tension. Thus, the higher the surface tension, the greater the angle of contact of the liquid with the surface, and consequently the lower its adhesion, so it can be said that the lower its boiling point, the lower its surface tension will be according to the surface temperature.

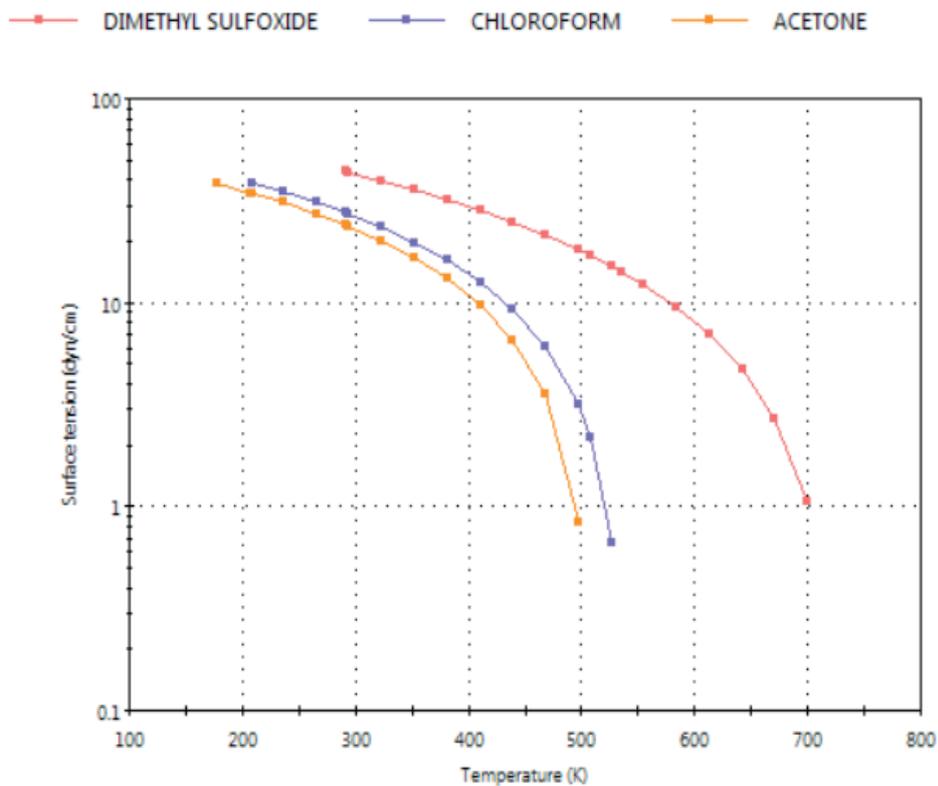


Figure 4. Surface tension according to acetone-chloroform mixture temperature.
Source: Author.

The results show that the second coefficient of the virial is highly linked to the separation of this maximum boiling azeotrope because, as the temperature increases, acetone ends up having a greater deviation from the ideality of a perfect gas in relation to chloroform and methyl sulfoxide, as expressed. For this reason and due to the molecular interactions between chloroform and methyl sulfoxide, acetone is not dragged to the bottom of the column with the solvent.

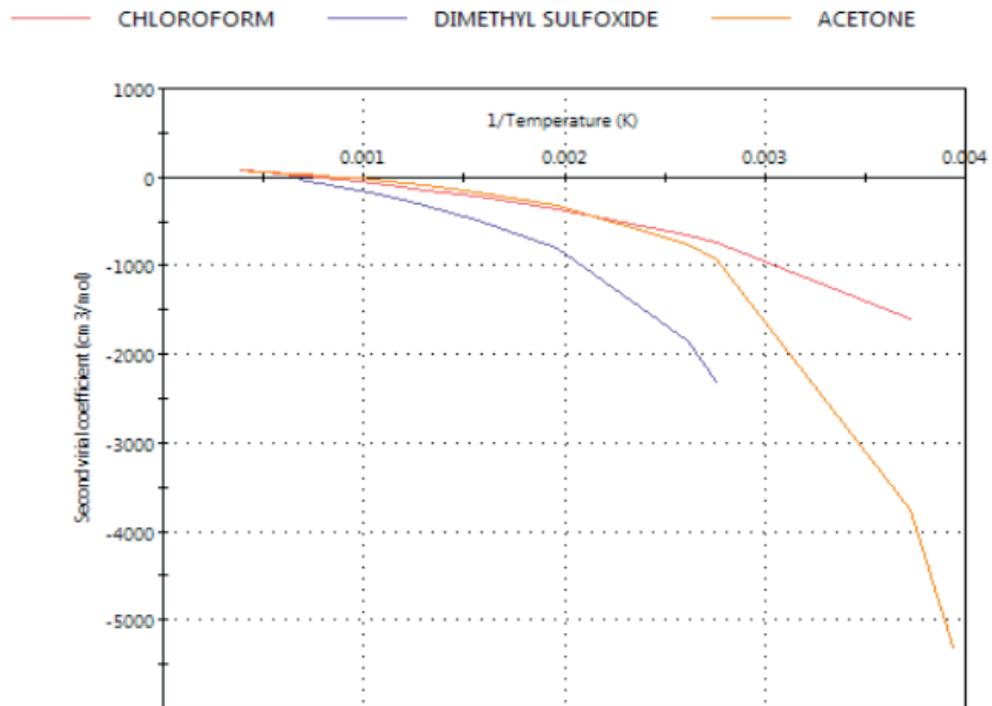


Figure 5. Graph of acetone and chloroform mixture according to the second virial coefficient in relation to temperature.

Source: Author.

Another result obtained by the ProSimPlus simulator was the residual curve map. This diagram represents the variation of liquid phase composition over time in the distillation process. The residual curve map is a very useful tool as it serves as an initial parameter to estimate possible products of the distillation process. Residual diagrams can be employed to select the best carrier solvent for a given distillation column arrangement, as can be seen from the diagram how methyl sulfoxide is effective for breaking this azeotrope. These diagrams are generally presented for ternary mixtures, as each component is located at the vertex of the triangle and the residual curves can be viewed in the two-dimensional field in figure 6. The arrangement of the components in the diagram should be favorable for rapid interpretation where allowed. the analysis of the component fraction at that particular point. This residual curve is usually calculated by applying the phase equilibrium assumption, ie the currents that leave any dish in a distillation process are in equilibrium. However, it is known that the equilibrium model is a hypothetical assumption that can hardly be reached in a real distillation process. Figure 6 shows the residual curve of the ternary acetone-chloroform-methyl sulfoxide mixture where it is possible to perceive the net paths of formation of the residual curves of the mixture.

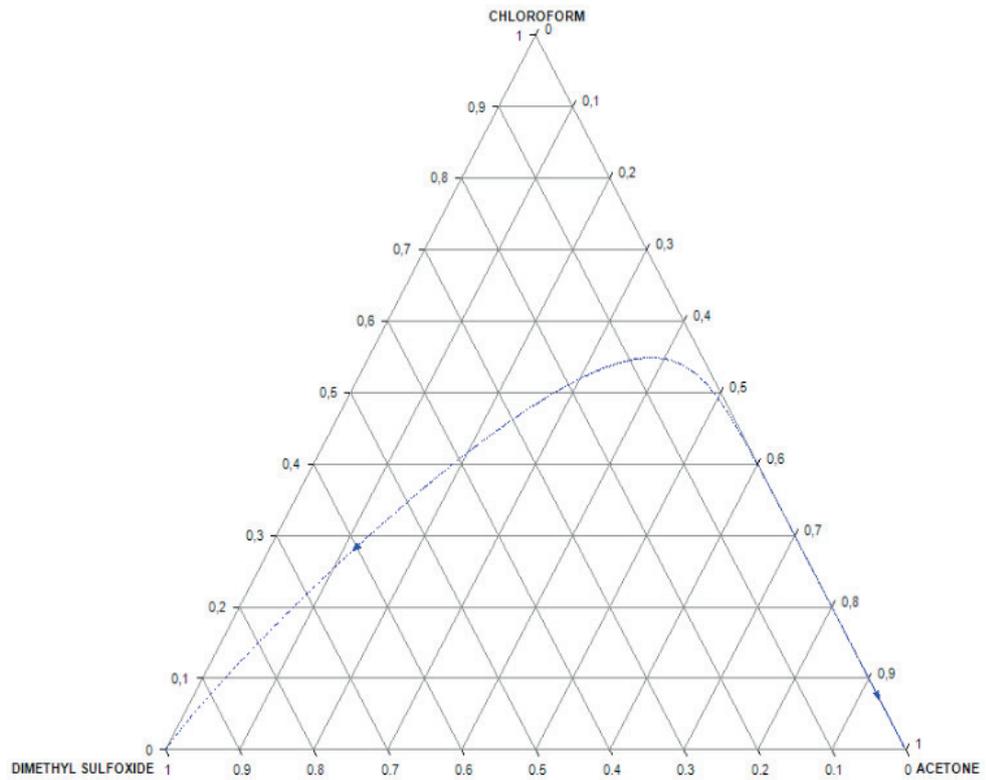


Figure 6 - Residual curve map of the acetone-chloroform-methyl sulfoxide mixture.

Source: Author.

Top (condenser) and bottom (referror) temperatures are the boiling temperatures of the most volatile component and the heaviest component. The temperatures of the other stages are determined from a linear interpolation, calculated by the saturation pressure of each component at the temperature of each plate. The ratio between these values and the column pressure represents the equilibrium constant value for each component on each plate so that the number of stages of the fractionation column corresponds to the number of effective vaporization and condensation steps required to obtain a top product with favorable composition. This parameter can be expressed in terms of the number of dishes. The results for the dishes, obtained through the simulation, are recorded in Figure7.

STAGE	TEMPERATURE (K)	(DT)	PRESSURE (ATM)	LIQUID FLOW (KMOL/HR)		VAPOR FLOW (KMOL/HR)
				HEAVY PHASE	LIGHT PHASE	
CONDENSER :						
1	407.20	--	1.1000	0.16865E-02		1.5204
TOP OF COLUMN :						
2	407.35	0.00	1.1000	0.16867E-02		1.5221
3	407.35	0.00	1.1000	0.16867E-02		1.5221
4	407.35	0.05	1.1000	86.778		1.5221
5	407.40	0.06	1.1000	86.797		13.298
6	407.46	0.06	1.1000	86.817		13.317
7	407.52	0.06	1.1000	86.838		13.337
8	407.58	0.07	1.1000	86.860		13.358
9	407.65	0.07	1.1000	86.882		13.380
10	407.72	0.07	1.1000	86.906		13.403
11	407.79	0.07	1.1000	86.929		13.426
12	407.86	0.07	1.1000	86.954		13.450
13	407.93	0.07	1.1000	86.978		13.474
14	408.00	0.07	1.1000	87.003		13.499
15	408.07	0.07	1.1000	87.028		13.524
16	408.13	0.05	1.1000	87.052		13.548
17	408.19	0.00	1.1000	87.076		13.573
18	408.19	-0.21	1.1000	87.096		13.596
19	407.98	-1.13	1.1000	87.103		13.616
20	406.85	-5.57	1.1000	87.071		13.623
21	401.29	-49.61	1.1000	87.487		13.591
22	351.67	-0.00	1.1000	173.49		14.007
23	351.67	-0.00	1.1000	173.49		0.63649E-02
24	351.67	0.00	1.1000	173.49		0.63649E-02
25	351.67	0.00	1.1000	173.49		0.63649E-02
REBOILER :						
26	351.67	--	1.1000	173.48		0.63649E-02

Figure7. Data obtained in column D1 by the ProSimPlus simulator.

Source: Author.

Another economically important aspect is the recovery of methyl sulfoxide in column D2, and it is much easier to separate because it does not form an azeotrope so you need a much smaller number of dishes, as you can see in figure 8, besides It is possible to realize that even the amount of reflux is minimal compared to Column D1, reducing well the energy expenditure with the temperature used in the solvent purification.

STAGE	TEMPERATURE (K)	(DT)	PRESSURE (ATM)	LIQUID FLOW (KMOL/HR)		VAPOR FLOW (KMOL/HR)
				HEAVY PHASE	LIGHT PHASE	
CONDENSER :						
1	334.16	--	1.1000	0.0000		0.0000
TOP OF COLUMN :						
2	359.24	0.00	1.1000	0.10815E-02		99.000
3	359.24	0.00	1.1000	0.21912E-02		99.000
4	359.24	-0.00	1.1000	0.27119E-02		99.000
5	359.24	-0.00	1.1000	0.63693E-08		99.000
6	359.24	-0.00	1.1000	0.52123E-07		99.000
7	359.24	0.00	1.1000	0.40642E-03		99.000
8	359.24	48.54	1.1000	158.84		99.000
9	407.78	50.20	1.1000	149.69		84.357
REBOILER :						
10	457.98	--	1.1000	74.480		75.207

Figure 8. Data obtained in column D1 by the ProSimPlus simulator.

Source: Author.

DISCUSSION

According to the results it was found that extractive distillation cannot obtain 100% solvent purity because methyl sulfoxide coming from the base of the solvent recovery column contains a small amount of impurity which influences the separation effect, when a recycle stream is used for solvent reuse.

CONCLUSION

The computed data were implemented in PROSIM Plus and showed that the NRTL model, used for the calculation of the coefficients of activity of the liquid and vapor phase, was very effective in predicting with good precision the equilibrium behavior of the systems.

The simulation of the extractive distillation column model used to process the separation of the acetone-chloroform mixture was successfully obtained, obtaining a good fraction of the product at the top, besides the present work demonstrates that the methyl sulfoxide solvent was very effective and very promising for separation of this type of system.

REFERENCES

- 1-ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. **Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems**. AIChE Journal, v.21, n.1, p.116-128, 1975
- 2-BARROS, A.A. C.; WOLF, M.R. **Validations of the non-equilibrium stage model and of a new efficiency correlation for non-ideal distillation process through simulated and experimental**

data. **European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, 1997.

3-CASTILLO, F.J.L., TOWLER, G.P. (1998). **Influence of Multicomponent Mass Transfer on Homogeneous Azeotropic Distillation**. *Chem. Eng. Sci.*, 53, 963.

4-DOHERTY, M. F.; PERKINS, J. D. On the dynamics of distillation process: I. **The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures**. *Chem. Eng. Sci.*, v.33, n.3, p.281-301, 1978.

5- SILVA, G, F; CHAVES, A, S; ANDRADE, C, L; MADUREIRA, M, T. **Comparasion of diferente solventes, for the separation acetone-chloroform through the simulator PROSIMPLUS**. 1º Congresso Brasileiro em Engenharia de Processos. 2019.

6-GUTIERREZ, C.A.; IGLESAS, S.; JIMENEZ, A. G. **Effect of different thermodynamic models on the design of homogeneous azeotropic distillation columns**. *Chem. Eng. Comm.*, 195:1059–1075, 2008.

7- KNAPP, J. P; DOHERTY, M. F.; **Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences**. *AIChE jornal* 36(7),969–84 (1990)

8- LANGSTON, P.; NIDAL, H.; SHINGFIELD, S.; WEBB, S.; **Simulation and Optimisation of Extractive Distillation with Water as Solvent**, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.*, 44(3), 345–51 (2007).

9- LEE, F. M. **Extraction Distillation**. *GTC Technology Corporation*, (2000)

10- LEI, Z.; LI, C.; CHEN, B. **Extractive Distillation: A Review**, *Separation and Purification Reviews*, 32 (2), 121-213 (2003)

11-PERRY, H. R.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 8a ed. McGraw Hill, 2007.

12- REIS, M. H. M; **Desenvolvimento de um programa para geração de mapas de curvas residuais e aplicação a processos de destilação azeotrópica e extrativa**, 2002.

13-RENON, H.; PRAUNITZ, J. M. **Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures**. *AIChE Journal*, v.14, p.135, 1968.

14- SMITH, J. M.; NESS, V. C. H.; ABBOTT, M. M.- **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química-LTC** 7ª Edição (14)434–45 (2007).

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SABONETES LÍQUIDOS E EM BARRA

Data de submissão: 11/11/2019

Data de aceite: 21/01/2020

Vanessa Mendes Santos

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

<http://lattes.cnpq.br/0635781789053561>

Amanda Dias Monteiro

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia da Bahia
Salvador – Bahia

<http://lattes.cnpq.br/1208860675349128>

RESUMO: Esse trabalho foi motivado como uma estratégia de aplicar conceitos de desenvolvimento de produtos estudando produtos de uso cotidiano, com vistas à popularização da ciência, e despertar interesse pela área de desenvolvimento de produtos e processos a partir de conceitos simples. A caracterização de produtos do setor de higiene pessoal possibilita obter informações sobre as tendências em formulações, processos e atributos de marketing e conhecer o produto disponibilizado ao consumidor possibilitando soluções e inovações para o setor. Neste trabalho, sabonetes foram caracterizados quanto ao pH e a viscosidade. O pH de diversas marcas de

sabonetes foi medido através de metodologias padronizadas e outras propostas neste trabalho e a viscosidade de alguns sabonetes líquidos analisados foi determinada por meio do uso de viscosímetro rotacional, diante da importância dessa propriedade na definição de fatores relativos à aplicação, produção e envase, além do aspecto sensorial e aceitação do consumidor. Conforme metodologia empregada, verificou-se que os sabonetes em barra, exceto aqueles de origem sintética, apresentaram pH básico. O pH da pele varia entre 4 e 6 e constitui um ambiente ácido que funciona como uma barreira contra compostos químicos agressivos e microrganismos patogênicos. Essa alteração no pH da pele, mesmo que momentânea, ocasionada pelo uso do sabonete em barra pode danificar a barreira antibacteriana da pele, provocar ressecamento e irritações. De modo geral, os sabonetes líquidos apresentaram viscosidade dentro do valor mínimo determinado pela ANVISA. Alguns sabonetes apresentaram comportamento de fluidos newtonianos e os demais de fluidos não-newtonianos pseudoplásticos. A viscosidade dos produtos avaliados pode ser relacionada também à forma de aplicação do produto e à região do corpo na qual será usado. A composição declarada nos rótulos foi compreendida com base na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: Cosméticos;
Caracterização; Sabonete.

ABSTRACT: This work was motivated as a strategy of applying product development concepts by studying everyday products, with a view to popularizing science, and arouse interest in the area of product and process development from simple concepts. The characterization of products from the personal hygiene sector allows us to obtain information on trends in formulations, processes and marketing attributes and to know the product available to consumers, enabling solutions and innovations for the sector. In this work, soaps were characterized as to pH and viscosity. The pH of several brands of soaps was measured by standardized methodologies and other proposals in this work and the viscosity of some liquid soaps analyzed was determined through the use of rotational viscometer, given the importance of this property in the definition of factors related to application, production. and packaging, in addition to the sensory aspect and consumer acceptance. According to the methodology employed, it was found that bar soaps, except those of synthetic origin, had basic pH. The pH of the skin ranges from 4 to 6 and constitutes an acidic environment that acts as a barrier against aggressive chemicals and pathogenic microorganisms. This change in skin pH, even momentary, caused by the use of bar soap can damage the antibacterial barrier of the skin, cause dryness and irritation. In general, liquid soaps had viscosity within the minimum value determined by ANVISA. Some soaps showed behavior of Newtonian fluids and others of non-Newtonian pseudoplastic fluids. The viscosity of the evaluated products may also be related to the application form of the product and the body region in which it will be used. The composition stated on the labels was understood based on the literature.

KEYWORDS: Cosmetics; Characterization; Soap.

1 | INTRODUÇÃO

A pele é o maior órgão do corpo humano e constitui uma fronteira anatômica fisiologicamente especializada entre os meios interno e externo, possuindo como função recobrir a superfície corporal (ISENMANN, 2015).

Esse órgão é composto pela derme e epiderme. A primeira consiste em uma camada mais profunda e espessa, formada principalmente por colágeno e fibras elásticas, que proporcionam força e elasticidade à pele. A derme aloja glândulas, tais como, sebácea (de sebo), sudorípara (de suor) e folículos pilosos. Enquanto a epiderme é a camada mais superficial constituída por cinco partes funcionais: camadas basal, espinhosa, granulosa, lúcida e córnea (ISENMANN, 2015; CASTRO, 2009).

A superfície da pele é composta de suor e seus resíduos, sebo e água. Tais componentes funcionam como uma manta de proteção natural com pH entre 4 e 6, formando um ambiente ácido que acomoda microrganismos e representa uma barreira contra compostos químicos agressivos e microrganismos patogênicos. Sendo assim, a higiene pessoal e a limpeza são essenciais para o cuidado da pele a fim de fortalecer os mecanismos naturais de proteção.

O sabonete é um dos produtos pertencentes à categoria de higiene pessoal mais

utilizados para manter a saúde da pele. Este é obtido tradicionalmente por meio de óleos e gorduras vegetais e animais, que são substâncias compostas principalmente por triglicerídeos formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa denominados ácidos graxos (CASTRO, 2009).

A produção do sabão ocorre através da reação de saponificação entre os triglicerídeos $[3(R-COO-CH_2)]$ e uma base, geralmente NaOH, produzindo glicerina $[3(CH_2OH)]$ e sais alcalinos de ácidos graxos $[3(R-COO-Na^+)]$.

O sabonete comum é um sal originado de uma base forte e um ácido fraco. Em solução hidrolisa e a hidroxila liberada ocasiona o pH alcalino característico desses produtos. Existem também os sabonetes sintéticos, produzidos a partir de tensoativos sintéticos, que apresentam pH neutro ou ligeiramente ácido próximo ao fisiológico. Por isso, podem provocar menos irritação à pele e, assim, não afetam prejudicialmente a acidez natural da pele produzida pela flora bacteriana (MENDES et. al., 2016).

O pH é uma das propriedades mais relevantes dos sabonetes, pois, pode influenciar na manutenção da saúde da pele. Além desta, as características reológicas deste tipo de produto são propriedades importantes, visto que, determinam aspectos relacionados ao dimensionamento de equipamentos, processo de fabricação, forma de aplicação e qualidade dos produtos finais. Dentre essas propriedades, pode-se destacar a viscosidade, que influencia no ponto de vista prático, no aspecto sensorial, no desenvolvimento do produto e no processo de fabricação (FLOW 2017).

Adicionalmente, cor, odor, sabor e sensação ao tato são propriedades que influenciam a aceitação de um produto pelo consumidor. Essas características são avaliadas através de ensaios organolépticos, que são “procedimentos utilizados para avaliar as características de um produto, detectáveis pelos órgãos dos sentidos: aspecto, cor, odor, sabor e tato” (ANVISA, 2008).

Desta forma, a caracterização de produtos de higiene pessoal é importante para avaliar o processo de fabricação, os efeitos do produto sobre a saúde da pele e aspectos relativos à forma de aplicação e uso. Adicionalmente, a caracterização desses produtos juntamente com informações sobre tendências em formulações, processo e atributos de marketing promovem o conhecimento do produto e do mercado atual, sendo possível propor alternativas relacionadas à matérias-primas e processos, em concordância às demandas do consumidor no que concerne à qualidade, percepção e preocupação ambiental.

2 | OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar sabonetes líquidos e em barras. Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram buscados: estabelecer os produtos comerciais a serem estudados, caracterizar os produtos através de propriedades físico-químicas, relacionar as propriedades físicas e químicas do produto a sua composição declarada nos rótulos e relacionar a composição às

tendências e expectativas do mercado.

3 | METODOLOGIA

O objeto de estudo do trabalho foram produtos da categoria de higiene pessoal, mais especificamente sabonetes em barra e líquidos, tendo em vista a alta penetração no mercado brasileiro, maior disponibilidade e custo acessível para o estudo em questão. O estudo consistiu na compreensão da composição declarada nos rótulos, análise de pH, análise da viscosidade e avaliação das propriedades organolépticas.

O critério foi selecionar produtos cujas composições pudessem resultar em pH e viscosidade diferentes e produtos com diversos atributos ou apelos de marketing. Três grandes grupos de sabonetes em barra adquiridos no mercado foram estudados: convencional com sebo, convencional com base vegetal e base sintética. Outro subgrupo de destaque foi o de sabonetes glicerinados, que podem pertencer a um dos três grupos supracitados, no entanto, será destacado pela crença de que esse tipo de produto é usualmente relacionado a um produto neutro e, portanto, mais suave. Produtos com atributos específicos como desodorante e antimicrobiano também foram analisados totalizando dezesseis produtos estudados.

Para os sabonetes líquidos, foram selecionadas sete marcas disponíveis no mercado com diferentes atributos ou apelos de marketing. O critério adotado permite a melhor compreensão geral da composição, da influência da composição nas propriedades físico-químicas avaliadas e por sua vez a influência dessas propriedades durante o uso do produto.

3.1 Determinação da viscosidade

A viscosidade das amostras foi analisada por meio do viscosímetro da marca Fungilab, modelo visco basic plus, utilizando-se spindles L2, L3 e L4 com diferentes rotações a fim de verificar quais condições melhor se adequavam à amostra e como essa propriedade comportava-se com tais variações. No viscosímetro rotacional, a viscosidade é medida pelo torque aplicado à parte móvel do sensor separada de sua parte fixa pelo fluido de teste, a uma dada velocidade angular (SOBRAL, 2012).

Na primeira etapa, nivelou-se o aparelho e, então, o spindle foi inserido na amostra até a marca (sulco) da haste do fuso (spindle). Após aproximadamente um minuto do acionamento do viscosímetro, efetuou-se a leitura. Para sabonetes líquidos, recomenda-se que a viscosidade seja pelo menos 2.000 cp (NARDIM, 2013).

3.2 Determinação do pH

A análise físico-química para determinação do pH dos sabonetes foi realizada conforme Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos disponibilizado pela ANVISA (2008), sendo as medidas realizadas em triplicata. Inicialmente, para medição do pH dos sabonetes em barra, pesou-se $10 \text{ g} \pm 0,01$ de aparas dos sabonetes

previamente cortados ao meio e raspados na superfície interna com o auxílio de uma faca. Essas aparas foram dissolvidas em 100 mL de água destilada, obtendo-se soluções posteriormente armazenadas em frascos plásticos fechados. As soluções preparadas foram agitadas novamente após 2 horas com o objetivo de acelerar o processo de dissolução.

A primeira medida de pH foi executada 2 horas após o preparo das soluções. Após 24 horas, mais duas medições foram realizadas em equipamentos distintos. Após 48 horas, foi realizada uma diluição adicional com a adição de 50 mL de água destilada, resultando em soluções a 6,7%, que ficaram em repouso por dois dias até a nova medição. Tal diluição foi feita com o objetivo de avaliar a possibilidade de se trabalhar com uma solução menos concentrada e, portanto, com maior facilidade de dissolução, sendo uma variação da metodologia original.

Para determinação do pH dos sabonetes líquidos, imergiu-se o eletrodo do pHmetro em aproximadamente 30 mL de cada sabonete em um béquer. Além disso, realizou-se uma diluição com 2,5 g do sabonete líquido em 25 mL de água destilada, resultando em soluções a 10% m/v. Essa diluição foi feita a fim de avaliar a possibilidade de se empregar menor quantidade de produto e, portanto, evitar o desperdício dos sabonetes.

3.3 Compreensão dos rótulos dos produtos e avaliação das características organolépticas

A composição declarada dos diferentes sabonetes foi compreendida por meio da leitura dos rótulos e a função de cada componente foi identificada com base na literatura. A partir do conhecimento da função desses componentes, correlacionou-se a composição com as características organolépticas, viscosidade, pH e atributos explorados de cada produto.

As amostras foram classificadas segundo os seguintes critérios: cor, odor típico, opacidade e translucidez.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da metodologia empregada, a viscosidade de quatro dos sabonetes líquidos analisados foi determinada. Os valores obtidos estão apresentados nas Tabelas 1 a 4. Ressalta-se que tais resultados são fortemente dependentes da temperatura e que o grau de aeração do produto também interfere na medida, já que a presença de bolhas diminui o atrito entre as camadas laminares do fluido, diminuindo a viscosidade do mesmo.

A taxa de cisalhamento é dependente da velocidade angular e da geometria do spindle utilizado para medir a resistência ao cisalhamento durante a realização do experimento (DAPIEVE, 2015). Em relação ao torque, fluidos com pouca consistência

necessitam de uma área com maior cisalhamento (spindle com diâmetro maior), a fim de obter um torque mínimo de 20%, e vice-versa para fluidos com maior consistência. Para cada análise foi necessário avaliar qual tamanho de spindle melhor se adaptava. Portanto, quanto menor a viscosidade, maior o diâmetro do spindle, para que haja o aumento da superfície de contato entre fluido e cilindro provocando um maior torque (CRUZ, 2016).

De acordo com a literatura, soluções diluídas de tensoativos iônicos e não iônicos geralmente possuem comportamento newtoniano, com viscosidade muito próxima à viscosidade da água. Em contrapartida, há sistemas tensoativos com complexas propriedades viscoelásticas (LEITE, 2010).

Alguns sabonetes analisados apresentaram características de fluidos newtonianos (marcas codificadas por A e B), nestes casos, a viscosidade independe da velocidade de agitação. Enquanto os demais produtos comportaram-se como não-newtonianos pseudoplásticos (marcas codificadas por C e D), ou seja, a viscosidade diminuiu conforme houve aumento da velocidade de agitação.

Spindle	RPM	Viscosidade (cP)
L3	5	6329,0
	10	6012,0
	12	6065,1
	20	5985,0

Tabela 1. Medidas de viscosidade para a marca codificada por A

Spindle	RPM	Viscosidade (cP)
L2	0,3	Sem leitura
L3	5	2902,1
	10	2936,9
	12	2902,3
	20	2826,9
	30	2766,7
	50	Sem leitura
L4	100	3652,1 ± 15,0

Tabela 2. Medidas de viscosidade para a marca codificada por B

Spindle	RPM	Viscosidade (cP)
L2	3	1724,1
	5	1637,2
	10	1400,0
	12	1325,0
	20	1088,0
	30	970,6
	50	-

L3	20	1321,8
	30	1157,9
	50	976,9
	80	890,0
Spindle	RPM	Viscosidade (cP)
L3	100	686,0
L4	50	2000,0 ± 50
	60	-
	100	-

Tabela 3. Medidas de viscosidade para a marca codificada por C

Spindle	RPM	Viscosidade (cP)
L2	60	-
	100	-
L3	5	7471,6
	10	6682,3
	12	6392,4
	20	5742,0
	30	-
L4	10	-
	12	7769,0
	20	7277,2
	30	6700,0
	50	5906,3
	60	5521,4
	100	4018,0

Tabela 4. Medidas de viscosidade para a marca codificada por D

De acordo com o manual do viscosímetro utilizado, para a obtenção de valores adequados a leitura deve estar compreendida entre 15 e 95% do fundo de escala (máximo valor seguro de viscosidade que o instrumento é capaz de medir), assim, este foi utilizado como um critério para a escolha do spindle.

Para o sabonete da marca codificada por A, variando-se a velocidade de rotação do spindle L3, foi possível obter a viscosidade dentro desta faixa. Sendo possível observar que as velocidades de 10 e 12 rpm forneceram medidas mais adequadas (valores mais próximos a 50% do fundo de escala).

Avaliando-se os valores de viscosidade do sabonete codificado por B, verifica-se que com o spindle L3, as velocidades de 5 e 50 rpm não foram adequadas para obtenção da viscosidade, visto que para a primeira medida estava a 11,5% do fundo de escala e para segunda o instrumento não gerou leitura. Com o emprego desse spindle, o valor mais adequado fornecido pelo instrumento foi obtido a 20 rpm. O spindle L4 não se mostrou apropriado para a medida deste produto, pois somente com o máximo valor possível de velocidade apresentou-se mais próximo a 50% do fundo de escala. Além disso, a uma menor velocidade (20 rpm) não se apresentou

dentro da faixa indicada pelo fabricante do viscosímetro. Desta forma, um menor spindle foi necessário quando comparado ao utilizado para medição do sabonete cuja marca foi codificada por C, pois o sabonete da marca codificada por B apresenta maior viscosidade que tal sabonete. Destaca-se a menor viscosidade do sabonete da marca codificada por B, uma vez que tal produto deve apresentar menor valor desta propriedade para facilitar a aplicação, considerando-se que este é destinado a utilização em bebês sendo aplicado possivelmente com uma única mão.

O sabonete da marca codificada por C apresentou valores dentro da faixa de 15 a 95% indicada pelo fabricante do equipamento utilizando-se o spindle L3. No entanto, ao empregar-se o spindle L4, a leitura só foi possível a 50 rpm, indicativo de que este não é apropriado. Já o spindle L2 permitiu a obtenção da viscosidade em diversas velocidades. Portanto, um spindle maior foi necessário para analisar o sabonete com uma viscosidade menor, procedimento que está em conformidade com o que foi anteriormente expresso (fluidos com menor viscosidade necessitam de uma área com maior cisalhamento).

Para a análise da viscosidade do sabonete cuja marca foi codificada por D, empregou-se o spindle L2 em que não se obteve leitura, enquanto o spindle L3 forneceu valores satisfatórios a velocidades entre 5 e 20 rpm. Já o spindle L4 foi capaz de realizar as medidas em um maior intervalo de velocidades (12 a 100 rpm), indicando-se a adequabilidade deste ao produto analisado. Tal comportamento está de acordo com o princípio de que para fluidos com maior consistência uma área com menor cisalhamento é necessária.

Conforme metodologia apresentada, determinou-se também o pH das diversas marcas de sabonetes. A Tabela 5 apresenta as informações comerciais dos sabonetes em barra em função do grupo escolhido. As Tabelas 6 e 7 apresentam os valores de pH para os sabonetes em barra e líquidos, respectivamente.

Categoria	Marca/Fabricante	Categoria	Marca/Fabricante
Antibacteriano	E, F e G	Convencional com sebo	B, L e M
Desodorante	H	Base vegetal	I, J, K, N, O, P, Q e R
Glicerinado	H, I, J e K	Sintético	S

Tabela 5. Amostras dos sabonetes em barra

Amostra	pH	Desvio padrão	Amostra	pH	Desvio padrão
B	11,06	0,02	L	10,61	0,39
E	10,17	0,18	M	10,33	0,37
F	9,97	0,30	N	10,29	0,21
G	10,45	0,12	O	10,57	0,05
H	10,48	0,51	P	9,90	0,02
I	10,42	0,44	Q	10,21	0,12
J	10,50	0,42	R	10,90	0,26
K	10,11	0,06	S	7,11	0,23

Tabela 6. Medidas de pH obtidas para diferentes marcas de sabonetes em barra

Amostra	pH médio	Desvio padrão
A	5,32	0,24
B	4,53	0,02
C	4,82	0,12
D	6,35	0,31
T	4,39	0,13
U	5,85	0,09
Amostra	pH médio	Desvio padrão
V	4,65	0,04

Tabela 7. Medidas de pH obtidas para diferentes marcas de sabonetes líquidos

A partir dos resultados obtidos, notou-se que a diluição adicional não trouxe alteração ao pH podendo, portanto, ser utilizada em outros ensaios. De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 6 e 7, observou-se que os sabonetes em barra das diferentes categorias, oriundos de ácidos graxos de origem animal ou vegetal apresentaram $\text{pH} > 9,0$, incluindo aqueles destinados ao uso em bebês, glicerinados e de coco. Adicionalmente, verificou-se que nenhum sabonete ultrapassou o valor de pH máximo determinado pela ANVISA, que ocasionaria a alteração da classificação para Grau 2.

Os sabonetes em barra da marca codificada por S e os sabonetes líquidos apresentaram pH mais próximo ao fisiológico, pois, possuem detergentes sintéticos na composição, que atuam do mesmo modo que os sabonetes convencionais em termos de limpeza. Entretanto, a maioria dos sabonetes de origem sintética, consistem em sais de ácidos sulfônicos originados de ácido e base fortes, assim, não sofrem hidrólise e mantêm o pH neutro, diferentemente dos sabonetes convencionais. Esses são oriundos de ácido fraco e base forte e hidrolisam quando em solução liberando a hidroxila, provocando a elevação do pH da pele.

Os sabonetes convencionais por apresentarem pH muito básico podem afetar o manto ácido da pele, que atua como uma barreira antibacteriana, a desestruturação das lamelas da epiderme, contribuir para o ressecamento devido a maior perda transepidermica de água e favorecer a entrada de potenciais irritantes e alérgenos. Deste modo, esse tipo de sabonete, dependendo da resposta de cada usuário, pode ser agressivo, principalmente para peles sensíveis, que podem requerer maior tempo para restabelecer o pH ácido após a alteração ocasionada pelo uso do sabonete.

A partir da análise dos componentes presentes na formulação dos produtos, notou-se que os sabonetes em barra, na grande maioria, apresentam ingredientes que demonstram que tais produtos são compostos por ácidos graxos de origem animal ou vegetal. Enquanto, ao avaliar-se os rótulos dos sabonetes líquidos, verificou-se a presença de tensoativos sintéticos e de componentes responsáveis pelo ajuste de viscosidade.

Adicionalmente, notou-se na composição declarada dos sabonetes analisados a classe de compostos referentes aos conservantes, empregados com a função de impedir o desenvolvimento de microrganismos. Há controvérsias quanto ao uso de algumas dessas substâncias pelo potencial irritativo, alergênico e até causador de resistência a alguns microrganismos. Até mesmo de conservantes em geral devido à tendência atual de produtos com apelo “sem conservantes” ou “preservative-free”.

Com relação às propriedades organolépticas, notou-se que tais características podem ser relacionadas à composição de cada sabonete. Assim, conforme estudo das funções dos ingredientes, observou-se que a cor, odor e características de opacidade e translucidez dos sabonetes estão de acordo com os componentes declarados nos rótulos. Foi possível também identificar a presença de perfumantes, que proporcionam as diferentes fragrâncias de cada marca que além de ter um grande apelo de atração exercida sobre o consumidor, auxilia no mascaramento de eventuais odores característicos das matérias-primas utilizadas.

5 | CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho, pode-se concluir que a faixa de viscosidade de um produto está relacionada com a apresentação e, conseqüentemente, com sua forma de aplicação, incluindo o tipo de embalagem e a região do corpo na qual o produto será aplicado. Ademais, é importante no aspecto sensorial e do ponto de vista prático, objetivando a facilidade de manuseio do consumidor. Adicionalmente, as características dos produtos podem ser relacionadas à formulação, de acordo com o que foi observado através da compreensão da função dos componentes declarados nos rótulos.

O estudo das tendências e dos produtos presentes no mercado é essencial para propor a melhoria desses produtos e do processo de fabricação, atentando-se às expectativas e escolhas do consumidor, como o emprego de substâncias alternativas, uso de menor número de ingredientes na formulação e desenvolvimento de produtos adequados ao estilo de vida dos consumidores.

Dessa maneira, possibilita-se que a indústria do setor de perfumaria, cosméticos e higiene pessoal desenvolva produtos que atendam às exigências dos consumidores, cada vez mais atentos aos efeitos dos produtos, à busca por produtos naturais e orgânicos e às questões ambientais.

6 | AGRADECIMENTOS

A este trabalho devem-se agradecimentos ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia e a Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PRPGI-IFBA) pelo aporte financeiro.

REFERÊNCIAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos**. 2ª edição, revista – Brasília, 2008.

Castro, H.F. **Sabões e Detergentes**. Universidade de São Paulo: Escola de Engenharia de Lorena, 2009. Disponível em: < [http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/apostila6Detergentes2009\].pdf](http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/apostila6Detergentes2009].pdf)>. Acesso em: 26 mar. 2017.

CRUZ, B. S. *et. al.* **Reologia de Fluidos Alimentícios**. 16 ° Congresso Nacional de Iniciação Científica. Universidade Santa Cecília, 2016.

DAPIEVE, D. R. **Análise da Influência da Temperatura sobre propriedades físico-químicas de amostras de diesel, biodiesel e suas misturas**. Universidade Tecnológica do Paraná. Medianeira, 2015.

FLOW, J. **Cosméticos e produtos farmacêuticos**. World of Rheology, 2017. Disponível em: <http://www.world-of-rheology.com/pt/industrias/cosmeticosprodutos-farmaceuticos/>. Acesso em: 12 jun 2017.

ISENMANN, A. F. **Princípios Químicos em Produtos Cosméticos e Sanitários**. Timóteo – MG, 2015.

LEITE, E. G. **Sínteses e Propriedades Físico-Químicas de Novos Tensoativos a Base de Oleaginosas Brasileiras**. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2010.

MENDES, B. R.; SHIMABUKURO, D. M.; UBER, M; ABAGGE, K. T. **Avaliação crítica do pH dos sabonetes infantis**. J. Pediatr. v.92, n.3, 2016.

NARDIM, A. D. H. G; CANDIA, T. C. P. S. A.; TESCAROLLO, I. L. **Produção de Sabonete Líquido de Ácido Salicílico empregando Hidroxipropil Guar como Agente de Viscosidade**. Interbin, v.7 n.2, 2013.

SOBRAL, R. M.; CHIARARIA, G. O. **Projeto de Viscosímetro de Cilindros Concêntricos para Medição em Linha**. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

MODELAGEM CINÉTICA DA CLORAÇÃO DO Ta_2O_5 COM C_2Cl_4

Data de aceite: 21/01/2020

Rogério Navarro Correia de Siqueira

Departamento de Engenharia Química e Materiais (PUC-Rio). email: rnavarro@puc-rio.br

Taiane Zocatelli

Departamento de Engenharia Química e Materiais (PUC-Rio)

Eduardo de Albuquerque Brocchi

Departamento de Engenharia Química e Materiais (PUC-Rio)

RESUMO: Processos de ustulação cloretante podem ser realizados de forma direta, utilizando o Cl_2 como agente cloretante, ou através de agentes cloretantes alternativos. Neste contexto, compostos organoclorados são promissores, pois além de serem facilmente volatilizados, já apresentam na mesma molécula o agente cloretante e redutor. O presente estudo teve como principal objetivo a avaliação quantitativa da cinética de cloração do pentóxido de tântalo com tetracloroetileno através dos modelos do núcleo não reagido (SC) e auto catalítico (AC). Tanto o material inicial, quanto o mesmo após o processo, bem como o produto sólido depositado na saída do reator foram caracterizados via DRX e MEV/EDS. Através de simulações termodinâmicas

foi possível verificar a viabilidade de cloração de amostras puras de Ta_2O_5 com C_2Cl_4 diluído em atmosfera de N_2 na faixa de temperatura entre 800 a 950°C, sendo os principais cloretos gasosos formados, $TaOCl_3$ e $TaCl_5$, em concordância com os dados experimentais. No que diz respeito à modelagem cinética ambos os modelos permitiram o ajuste dos dados em nível quantitativo, sendo os valores de energia de ativação global iguais a 93,8 kJ/mol (SC) e 32 kJ/mol (AC). A comparação dos valores obtidos com dados da literatura sugere que o controle é de natureza química, sendo a decomposição do C_2Cl_4 na superfície das nanopartículas de Ta_2O_5 , possivelmente, a etapa controladora.

PALAVRAS-CHAVE: C_2Cl_4 , Ta_2O_5 , Modelagem Cinética.

ABSTRACT: Chlorination roasting processes can be carried out directly, using Cl_2 as a chlorinating agent, or through alternative chlorinating agents. In this context, organochlorine compounds are promising, since besides being easily volatilized, they already present in the same molecule the chlorinating and reducing agent. The present study had as main objective the quantitative evaluation of the chlorination kinetics of tantalum pentoxide with tetrachlorethylene through the shrinking core (SC) and auto catalytic (CA) models. Both the initial material and the post-process material as

well as the solid product deposited at the exit of the reactor were characterized via DRX and MEV/EDS. By means of thermodynamic simulations, it was possible to verify the viability of chlorination of pure samples of Ta_2O_5 with C_2Cl_4 diluted in N_2 atmosphere in the temperature range between 800 and 950°C, the main gaseous chlorides being formed, $TaOCl_3$ and $TaCl_5$, in accordance with experimental data. With regard to kinetic modeling, both models allowed quantitative representation of the experimental data, with the overall activation energy being 93.8 kJ/mol (SC) and 32 kJ/mol (AC), suggesting that the control is of a chemical nature, with the decomposition of C_2Cl_4 on the surface of the Ta_2O_5 nanoparticles, possibly the control stage.

KEYWORDS: C_2Cl_4 , Ta_2O_5 , Kinetic Modeling.

1 | INTRODUÇÃO

Processos de ustulação cloretante têm chamado atenção de forma crescente da comunidade científica, pois consistem em possíveis rotas que permitem a extração de metais valiosos de matérias-primas de natureza oxidada, tais como, rejeitos do beneficiamento mineral [1], escórias [2] e concentrados minerais [3]. Nesses processos, um agente portador de cloro (ex. Cl_2) reage com cristais dos óxidos de interesse, formando-se preferencialmente cloretos voláteis, que podem então ser fisicamente separados. Convém comentar, que metais de elevado valor tecnológico, tais como o Ti e Zr, já são produzidos em escala industrial via cloração a partir do tratamento de concentrados de $FeTiO_3$ e ZrO_2 [4]. Nesses processos, é fundamental que o óxido apresente uma granulometria “fina”, em geral inferior a 150 Mesh (ver em micros), além da presença de um agente redutor (ex. coque), que é responsável por conferir significativa força motriz às reações de cloração de interesse [5].

Com o passar do tempo, outros agentes cloretantes, menos agressivos quando comparados ao Cl_2 , começaram a ser investigados. Neste contexto, convém destacar os agentes organoclorados, tais como o CCl_4 e o C_2Cl_4 . Tratam-se de moléculas facilmente volatilizáveis, o que é benéfico do ponto de vista cinético por favorecer o contato entre os óxidos e o meio reacional. Adicionalmente, já incorporam na mesma molécula o agente cloretante e o agente redutor (carbono), este último, conforme já mencionado anteriormente, favorece termodinamicamente e cineticamente o processo. No que se refere ao CCl_4 , alguns trabalhos científicos já se encontram na literatura, a maioria relacionada à cloração de óxidos, por exemplo, MoO_3 [6], Ta_2O_5 [7], Al_2O_3 [8]. No que se refere ao C_2Cl_4 , no entanto, há poucos trabalhos publicados, constando, até o presente momento, somente duas investigações, uma relacionada à cloração do Al_2O_3 [9], e o outro relacionado a um estudo termodinâmico-experimental da cloração de óxidos de cobre e níquel [10]. O conhecimento acumulado até então sugere que tanto o CCl_4 quanto o C_2Cl_4 apresentam forte potencial cloretante, inclusive em atmosferas diluídas. Adicionalmente, dois modelos cinéticos têm apresentado destaque, o primeiro denominado modelo do núcleo não reagido (SC) e o segundo denominado modelo

autocatalítico (AC), representados, respectivamente pelas equações (1) e (2). Ambos os modelos apresentam como premissa, a consideração de que é a reação química com o óxido a etapa controladora/limitante do processo [11].

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{f}} = k \cdot t \cdot P_{C_2Cl_4}^n \quad (1)$$

$$\ln \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) = k \cdot t \cdot P_{C_2Cl_4}^n \quad (2)$$

Onde α representa a conversão alcançada em um dado tempo (t), k a constante cinética do processo, n a ordem global, e f o fator de forma, sendo igual a dois para partículas cilíndricas e três para partículas esféricas.

O presente trabalho tem como objetivo inicial realizar uma apreciação termodinâmica da cloração do pentóxido de tântalo com C_2Cl_4 diluído em N_2 . Em um segundo momento, as previsões termodinâmicas são testadas mediante ensaios de cloração em um reator tubular, cujos dados de conversão são então comparativamente descritos através dos modelos representados pelas equações (1, SC) e (2, AC).

Amostras selecionadas foram caracterizadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX), no sentido de contribuir para um maior entendimento da matéria-prima clorada, bem como do processo em si, que envolve a formação de cloretos essencialmente voláteis, além da possível decomposição térmica do agente cloretante.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

A linha experimental utilizada para os ensaios de cloração apresentava-se constituída de um banho termoestatizado, que permite o controle da temperatura de volatilização do C_2Cl_4 líquido entre -10 e $100^\circ C$, com precisão de um grau, um vaso de borosilicato contendo um volume controlado do agente cloretante líquido, linha de gases para o transporte do N_2 comercial utilizado tanto para o arraste do C_2Cl_4 para o interior do reator, quanto purga da atmosfera reacional entre uma pesagem e outra, um forno tubular horizontal, e dois kitsatos com soluções e KOH (0,1 M) para o abate dos gases resultantes do processo (C_2Cl_4 não reagido e cloretos voláteis formados). Além desses equipamentos, empregou-se uma balança digital com precisão de 0,005g.

2.1 Materiais

No que se refere aos materiais empregados durante o estudo, tem-se, Ta₂O₅ (PA), fornecido pela empresa SIGMA - ALDRICH, com pureza de 99,5%, C_2Cl_4 líquido (PA) e KOH (PA), fornecidos pela empresa VETEC QUÍMICA FINA LTDA (pureza superior a 95%), e N_2 gasoso comercial, fornecido pela empresa LINDE, com pureza superior a 99%.

2.2 Ensaios de cloração

Amostras contendo 0,3g de pentóxido de tântalo puro foram inseridas em uma barquete de alumina e colocadas no interior do forno tubular com temperatura ajustada eletronicamente no nível de interesse (800 – 950°C), e precisão de $\pm 5^\circ\text{C}$, sendo a temperatura do banho termostático fixada em $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Após a inserção da barquete, o reator é primeiramente purgado com N_2 (6,15 mL/s) por 20 minutos para garantir que a massa de óxido pudesse atingir um valor constante, sendo a perda de massa de óxido nesta etapa tipicamente da ordem de 0.01g, resultante do arraste pneumático. Após ter-se alcançado uma massa constante (massa de óxido inicial, m_0), o ensaio de cloração era então iniciado, borbulhando-se N_2 no banho de C_2Cl_4 , sendo a mistura arrastada para o interior do forno com uma vazão total de 6,62 mL/s. As medidas de perda de massa foram realizadas em intervalos de cinco minutos, onde o material remanescente na barquete é pesado sequencialmente, para um tempo total de ensaio de quarenta minutos. A conversão de Ta_2O_5 pode ser calculada pela massa antes e após a cloração, de acordo com a Eq (3), onde m representa a massa de óxido em um instante qualquer, e m_0 a massa inicial da amostra, determinada após o arraste com N_2 .

$$\alpha = 100. \left(\frac{m_0 - m(t)}{m_0} \right) \quad (3)$$

No presente caso, a referida equação pode ser utilizada, pois, de acordo com a avaliação termodinâmica (tópico 3.1), é prevista a formação exclusiva de cloretos voláteis (TaOCl_3 e/ou TaCl_5), ou seja, sem acúmulo de massa sobre a barquete devido a produtos reacionais condensados. Assim, toda variação da massa pode ser diretamente relacionada com a cloração do óxido de interesse.

Os dados cinéticos obtidos foram em seguida ajustados de acordo com o modelo do núcleo não reagido (Eq. 1) e modelo auto catalítico (Eq. 2). Ao todo foram realizadas três medidas em cada tempo reacional, calculando-se a média. Os valores médios resultantes foram em seguida utilizados na alimentação dos mencionados modelos cinéticos.

2.3 Métodos de caracterização

A caracterização das amostras (Ta_2O_5 inicial, Ta_2O_5 remanescente e sólidos precipitados, coletados na saída do tubo reacional) foi levada a efeito via MEV e DRX, a primeira técnica voltada ao estudo morfológico e químico (análise química elementar via EDS), enquanto a segunda visando à determinação, via método de Rietveld com parâmetros fundamentais, das fases presentes, bem como de suas frações mássicas associadas. Os experimentos de DRX foram conduzidos em um difratômetro Bruker, com tubo de Cu (40kV), monocromador de Si e detector de área modelo Lynxeye visando à determinação do tamanho médio de cristalito, bem como as frações mássicas

das fases presentes. Para a quantificação das fases foi utilizado o software TOPAS-pro versão 4.2, que utiliza o método de Rietveld com parâmetros fundamentais. As análises de MEV foram realizadas em um equipamento Jeol JSM – 6510LV, que trabalha com tensão máxima de aceleração de 30kV, elétrons retroespalhados, e possui detector de Raios-X característico (EDS) - Thermoscientific Noran 7 (estado sólido).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação termodinâmica

O potencial cloretante do C_2Cl_4 foi comprovado mediante a realização de simulações empregando-se o software Thermocalc com a base de dados SSUB 3 [12]. Para a realização dos cálculos, a fase gasosa foi considerada como ideal e o óxido Ta_2O_5 estequiométrico. Em todos os casos a temperatura foi considerada fixa, variando-se a proporção entre C_2Cl_4 e N_2 (gás inerte) na entrada do reator, sendo o número de mols de N_2 alimentado igual a dez em todas as simulações.

Previamente ao estudo da cloração, investigou-se a possível decomposição térmica do agente cloretante, variando-se a temperatura entre 300 e 900°C. Os dados sugerem que o C_2Cl_4 deve se decompor na faixa de temperatura considerada, produzindo-se grafite (Figura 1), Cl_2 (Figura 2) e CCl_4 (Figura 3). Dependendo da temperatura imposta, a decomposição pode ser parcial (Eq. 4), formando-se CCl_4 e Cl_2 . O CCl_4 produzido pode também sofrer decomposição térmica produzindo grafite e Cl_2 (Eq. 5). Observa-se que à medida que a temperatura aumenta, a quantidade de grafite se aproxima daquela associada à decomposição completa do agente cloretante (Eq. 6).

Conseqüentemente, o número de mols de grafite formado, por exemplo, para dez mols de C_2Cl_4 ofertado, se aproxima de vinte (Tabela 1), valor este consistente com a estequiometria da reação global (Eq. 6).

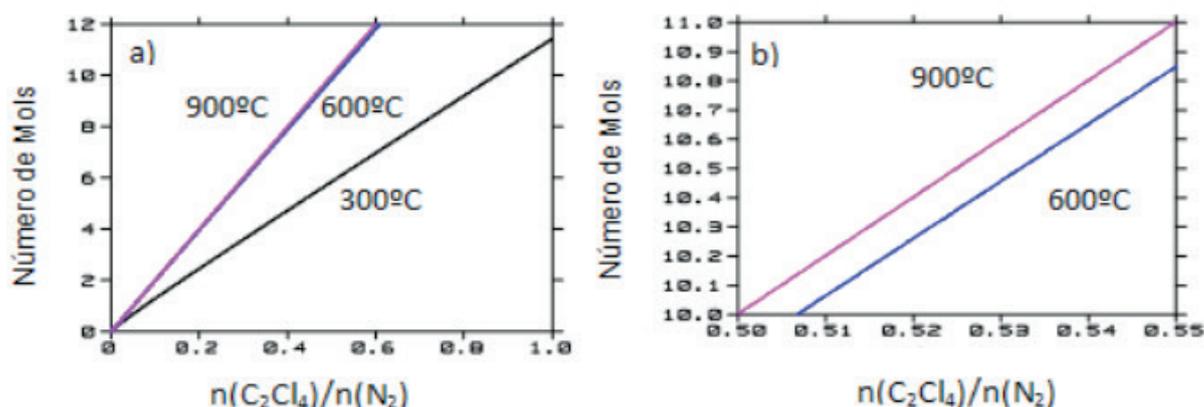


Figura 1. Número de mols de grafite como função da temperatura e concentração inicial de C_2Cl_4 .

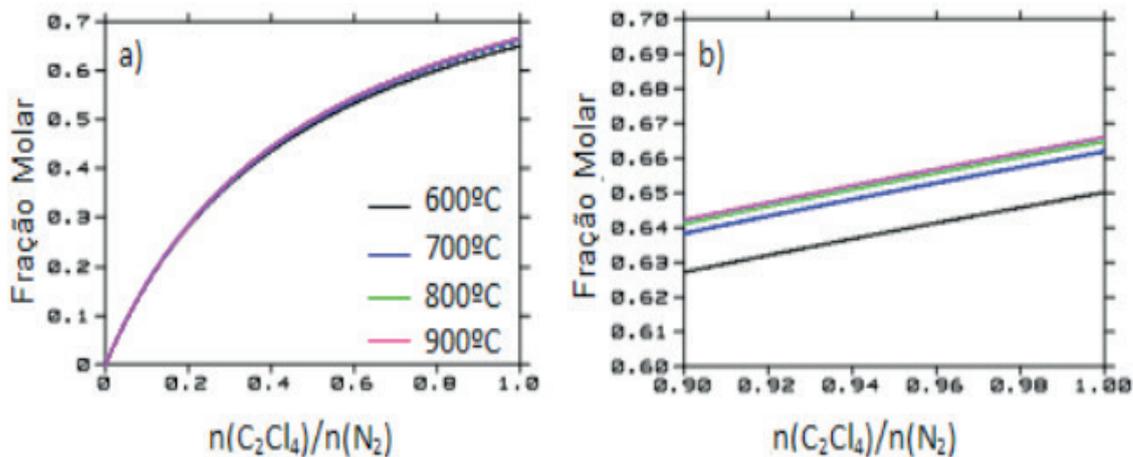
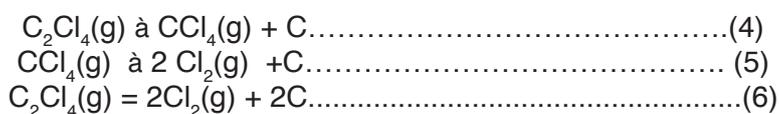


Figura 2. Fração molar de Cl₂ no equilíbrio como função da temperatura e concentração inicial de C₂Cl₄.



Observa-se que para temperaturas iguais ou superiores a 600°C, a quantidade de grafite formada (Figura 1), bem como a fração molar de Cl₂ (Figura 2) apresentam variações pouco expressivas, sugerindo que a decomposição térmica do C₂Cl₄ deve atingir uma conversão de 100%. Consequentemente, a fração molar de CCl₄ se aproxima progressivamente de zero à medida que a temperatura aumenta, conforme sugerido pelos dados contidos na Figura (3).

Temperatura	nc (mols)
300°C	11,4
500°C	18,5
900°C	20,0

Tabela 1. Número de mols de grafite (nc) produzido em diferentes temperaturas – $n(\text{C}_2\text{Cl}_4) = n(\text{N}_2) = 10$.

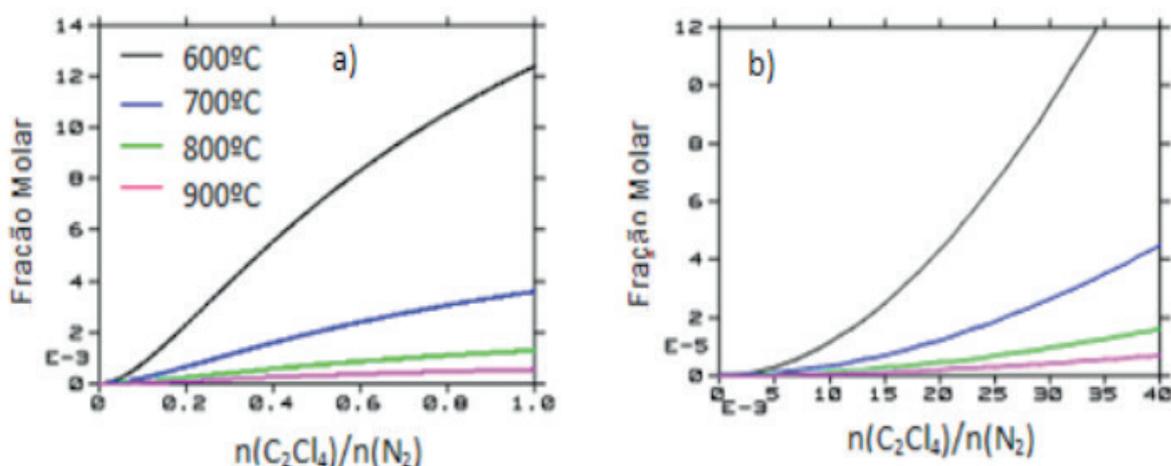


Figura 3. Fração molar de CCl₄ no equilíbrio como função da temperatura e concentração inicial de C₂Cl₄.

No que tange à cloração de dois mols de Ta_2O_5 , observa-se que para temperaturas inferiores a $800^\circ C$ (Figura 4), há a possibilidade de decomposição térmica do excesso de C_2Cl_4 ofertado, em paralelo às reações de cloração, produzindo-se cloretos gasosos ($TaCl_5$, $TaOCl_3$), bem como CO e CO_2 .

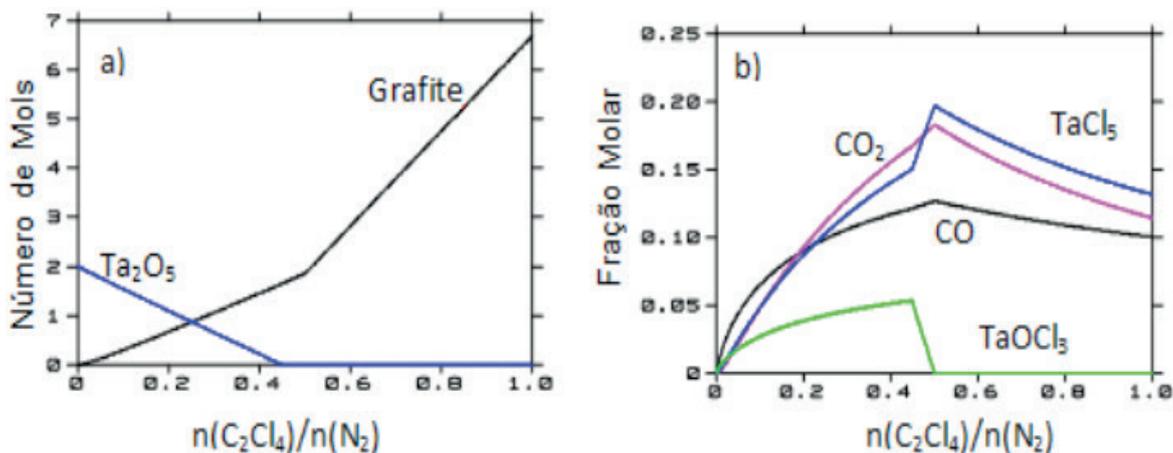


Figura 4. Número de mols de grafite e Ta_2O_5 (a) e composição da fase gasosa (b) no equilíbrio a $600^\circ C$ como função da concentração inicial de C_2Cl_4 .

Para temperaturas superiores a $800^\circ C$ (Figuras 5 e 6), pode-se observar que, em condições diluídas, todo o C_2Cl_4 ofertado deve reagir. A diluição mínima capaz de evitar a formação de grafite é, no entanto, dependente da temperatura.

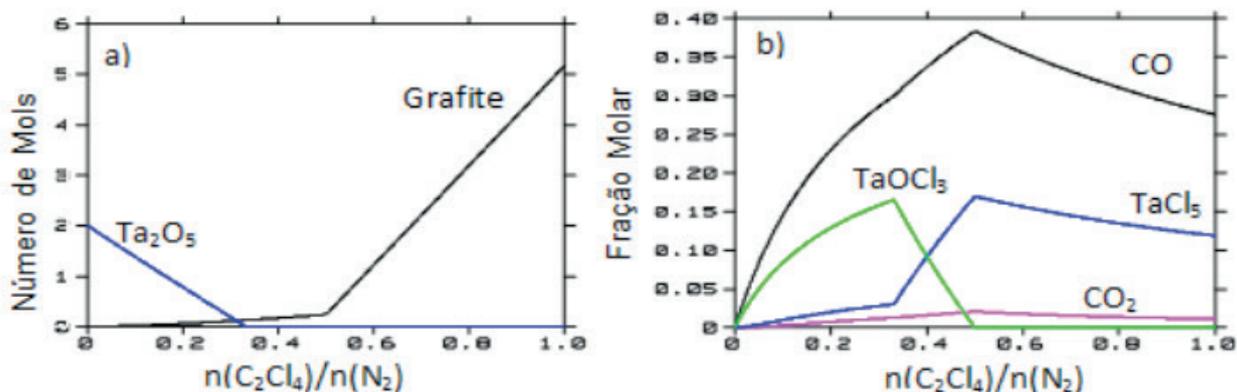


Figura 5. Número de mols de grafite e Ta_2O_5 (a) e composição da fase gasosa (b) no equilíbrio a $800^\circ C$ como função da concentração inicial de C_2Cl_4 .

À medida que a temperatura se eleva, a estabilidade do Ta_2O_5 se torna menor (Figura 6), favorecendo a cloração, e, conseqüentemente, reduzindo o excesso de C_2Cl_4 . A $800^\circ C$, por exemplo (Figura 5), observa-se a formação de grafite somente quando o número de mols de C_2Cl_4 inicial é igual ou superior um, ao passo que a $900^\circ C$, o mesmo ocorre somente para quantidades superiores a cinco mols. Convém comentar, que, se a reação for realizada em um reator de leito fixo, como no caso do presente trabalho, ainda há a chance da decomposição do C_2Cl_4 no caminho entre a

entrada do reator e a amostra, mesmo para temperaturas superiores a 800°C.

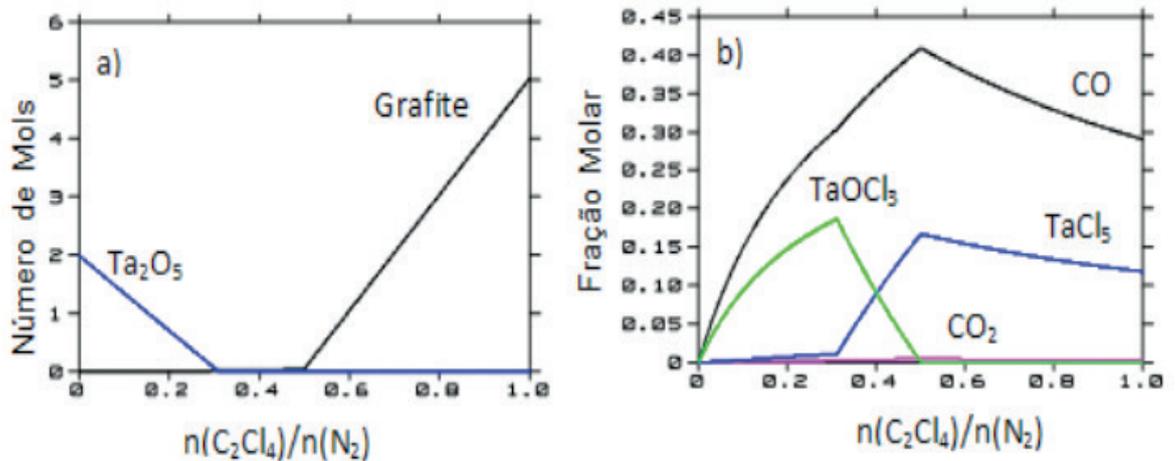


Figura 6. Número de mols de grafite e Ta_2O_5 (a) e composição da fase gasosa (b) no equilíbrio a 900°C como função da concentração inicial de C_2Cl_4 .

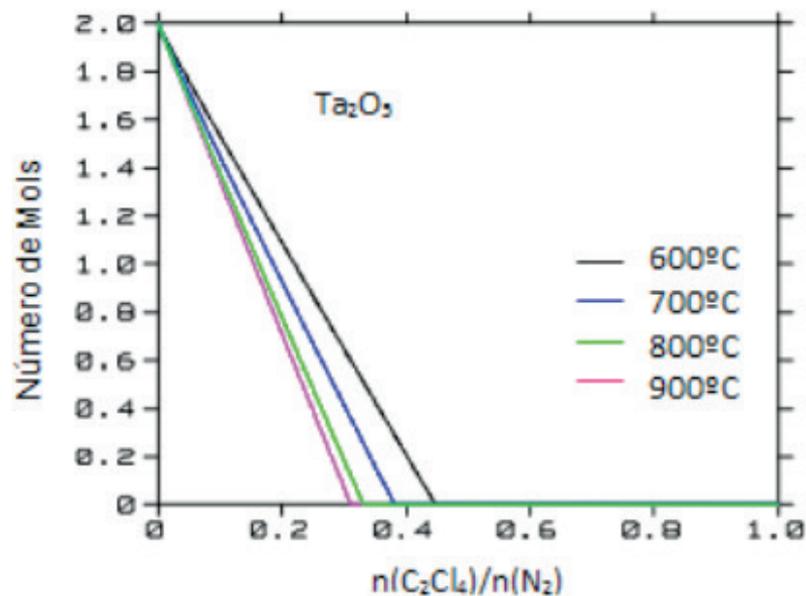


Figura 7. Número de mols de Ta_2O_5 no equilíbrio como função da temperatura e concentração inicial de C_2Cl_4 .

Finalmente, convém observar que em condições diluídas, quantidades expressivas de Ta_2O_5 não reagido se fazem presentes. Tal fato é consequência da simulação considerar o sistema reacional como fechado. A condução do processo em um reator de fluxo contínuo, como o empregado no presente trabalho, permitiria um deslocamento do equilíbrio, favorecendo termodinamicamente as reações de interesse.

3.2 Caracterização

Antes da condução dos testes de cloração (tópico 3.3), realizou-se a caracterização via DRX do óxido inicial (Figura 7). Após a análise de Rietveld, observou-

se a presença exclusiva de Ta_2O_5 em duas formas cristalinas distintas (Tantite 120 - alfa e Tantite O11 - beta), ambas com tamanhos médios de cristalito sugerindo a presença de partículas nanoestruturadas, sendo este igual a 52 nm para a forma alfa e 83 nm para a forma beta.

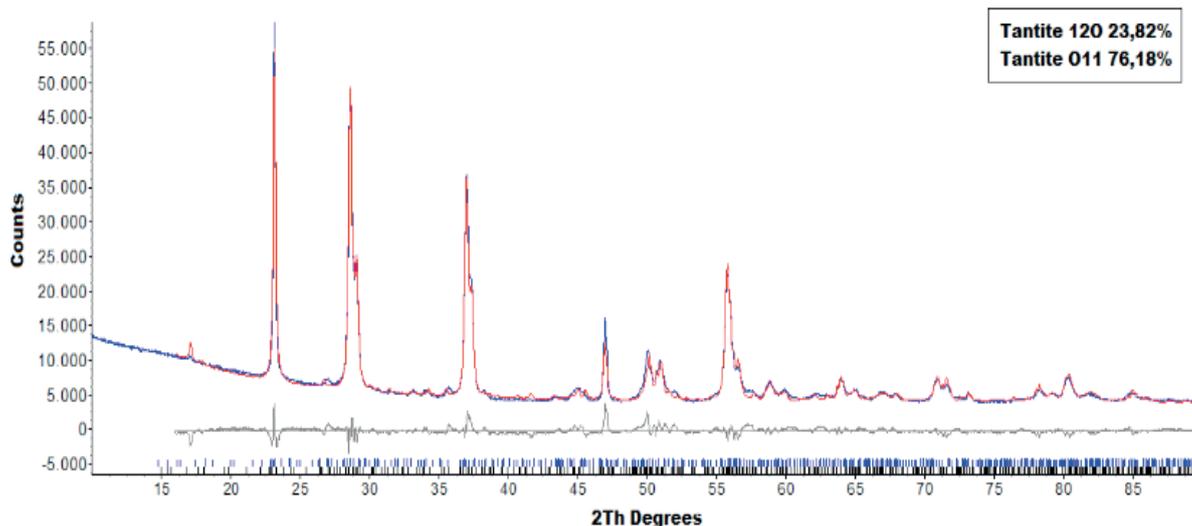


Figura 7. Difratoograma característico de uma amostra de Ta₂O₅ como recebida.

Após o processo, de maneira a comprovar a formação exclusiva de cloretos voláteis, uma amostra do óxido clorado a 950°C foi igualmente caracterizada via DRX (Figura 8). Observou-se as mesmas fases presentes inicialmente, porém, com tamanhos médios de cristalito superiores aos encontrados inicialmente, sendo agora igual a 72 nm para a forma alfa e 125 nm para a forma beta. Tal fato sugere a possível sinterização parcial do óxido, fato este comprovado mediante análise via MEV.

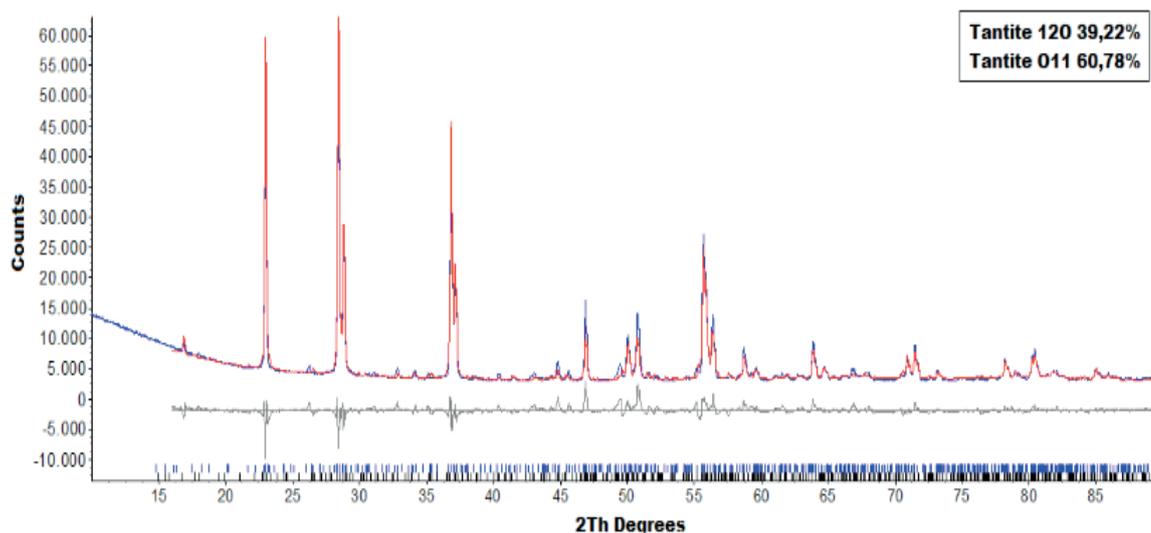


Figura 8. Difratoograma de amostra de Ta₂O₅ após cloração com C₂Cl₄ a 950°C.

A imagem obtidas via MEV do óxido remanescente, de fato, sugere uma possível

sinterização das partículas presentes (Figura 9). Adicionalmente, como esperado, a o mapa de EDS da mesma amostra acusou a presença exclusiva de Ta e O, comprovando a não deposição de carbono no espaço em que há contato entre o agente cloretante e o óxido clorado (Figura 10).

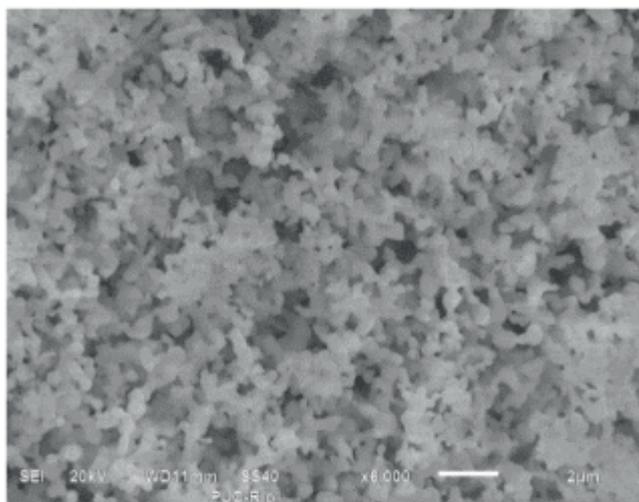


Figura 9. Imagens (MEV) da amostra de Ta_2O_5 após a cloração com C_2Cl_4 a $950^\circ C$.

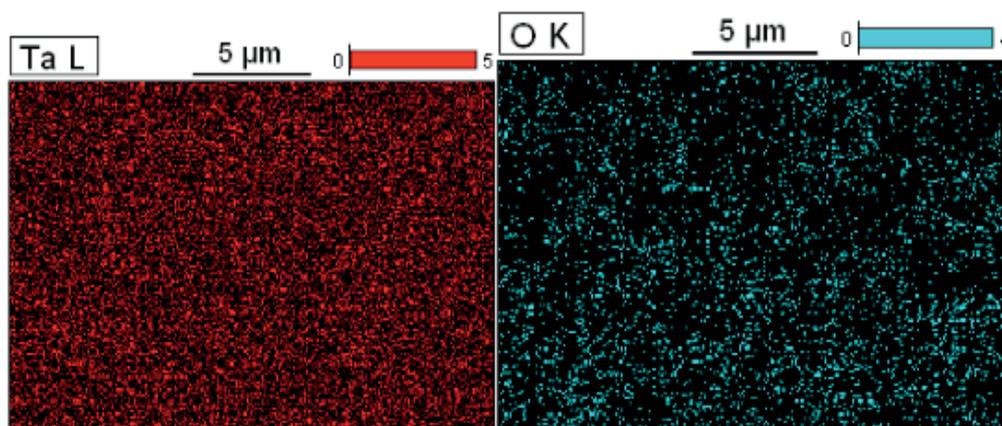


Figura10. Mapa de EDS da amostra de Ta_2O_5 após a cloração com C_2Cl_4 a $950^\circ C$.

Já a caracterização do precipitado coletado na saída do tubo via MEV (Figuras 11 e 12) permitiu a detecção de C, Ta, O e Cl. A presença de carbono pode ser explicada pela precipitação de partículas de grafite formadas pela decomposição do C_2Cl_4 no caminho entre a entrada do reator e a amostra, em concordância com as evidências termodinâmicas (tópico 3.1).

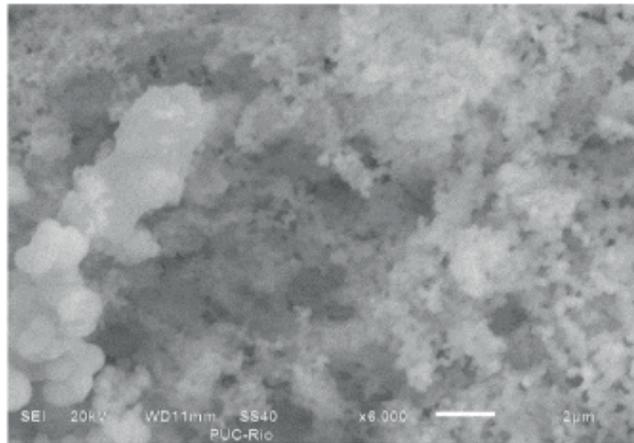


Figura 11. Imagens (MEV) do precipitado coletado da parede do tubo após ensaios de cloração.

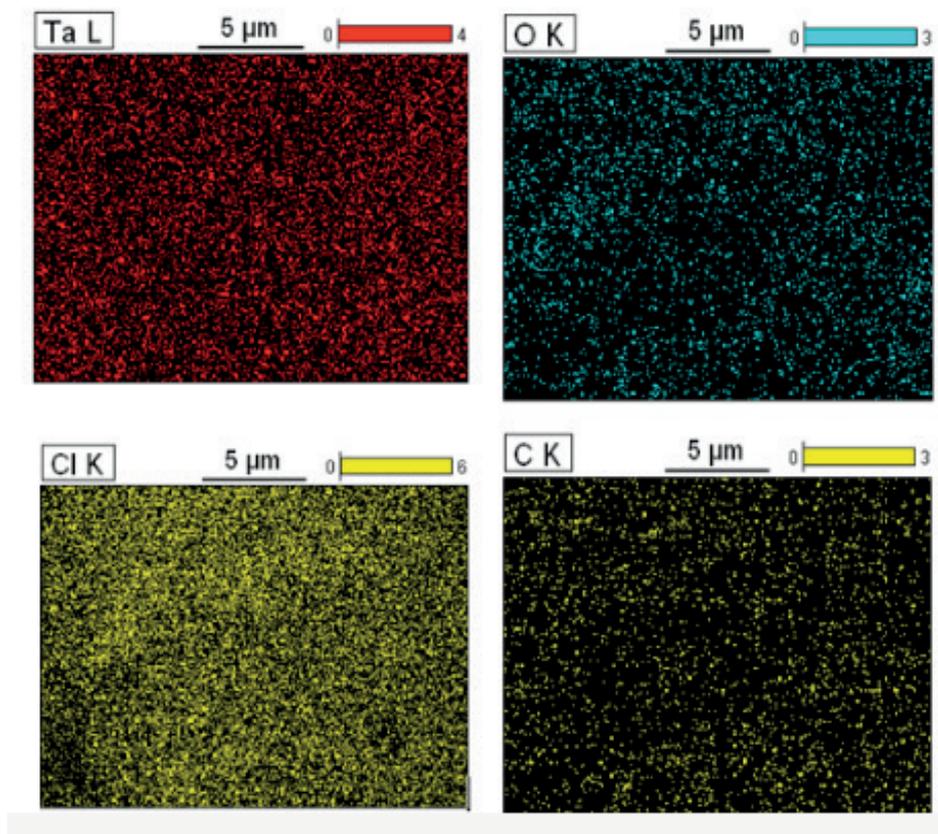


Figura 12. Mapa de EDS do precipitado coletado da parede do tubo após ensaios de cloração.

De fato, uma análise mais cuidadosa da imagem da Figura (11), permite identificar partículas de contraste bastante escuro, possivelmente de grafite. Já a presença de Ta, O e Cl estaria associada à precipitação do TaOCl_3 formado durante a cloração, que, de acordo com as simulações, deve ser um dos principais cloretos formados quando o C_2Cl_4 é admitido em condições diluídas.

3.4 Modelagem cinética

Os dados de conversão de Ta_2O_5 como função do tempo obtidos a 800°C (Figura 13) foram modelados de acordo com os modelos SC (Eq. 1) e AC (Eq. 2). Nesta temperatura, o modelo SC permitiu um ajuste quantitativo de todos os dados. No que

se refere ao modelo AC, o mesmo não foi verificado, uma vez que a conversão média medida em cinco minutos apresentou um valor muito inferior ao valor calculado (Figura 14a e 14b), resultando em um valor de R2 ligeiramente inferior.

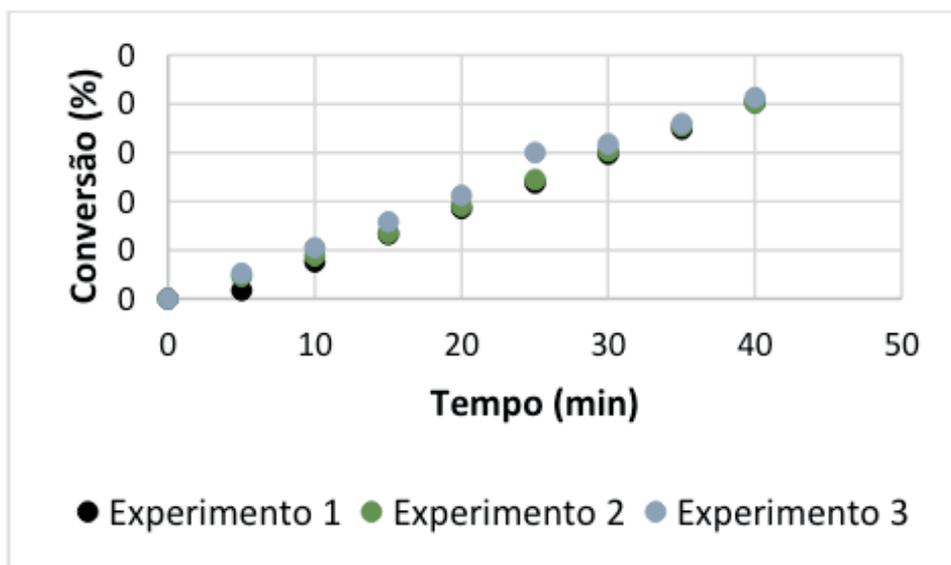


Figura 13. Conversão de Ta_2O_5 como função do tempo a $800^\circ C$.

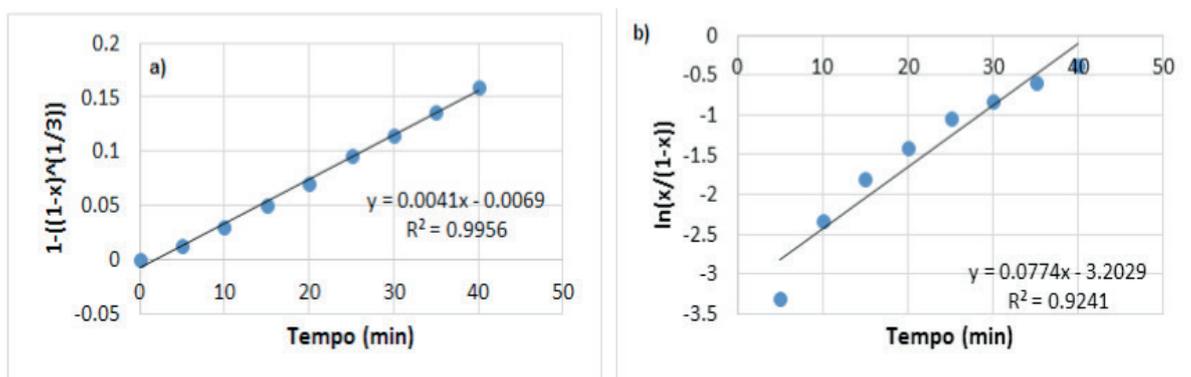


Figura 14. Ajuste com modelo SC com $f = 3$ (a); ajuste com modelo AC (b) – $T = 800^\circ C$.

Os dados de conversão obtidos a $850^\circ C$, foram modelados empregando-se a mesma estratégia (Figura 15). De acordo com os resultados, um comportamento similar se fez presente. Enquanto o modelo SC permite a descrição de todos os dados de conversão medidos, o modelo AC não funciona bem para o cálculo da conversão em cinco minutos (Figura 16a e 16b), o que contribui para a ligeira redução no valor de R2.

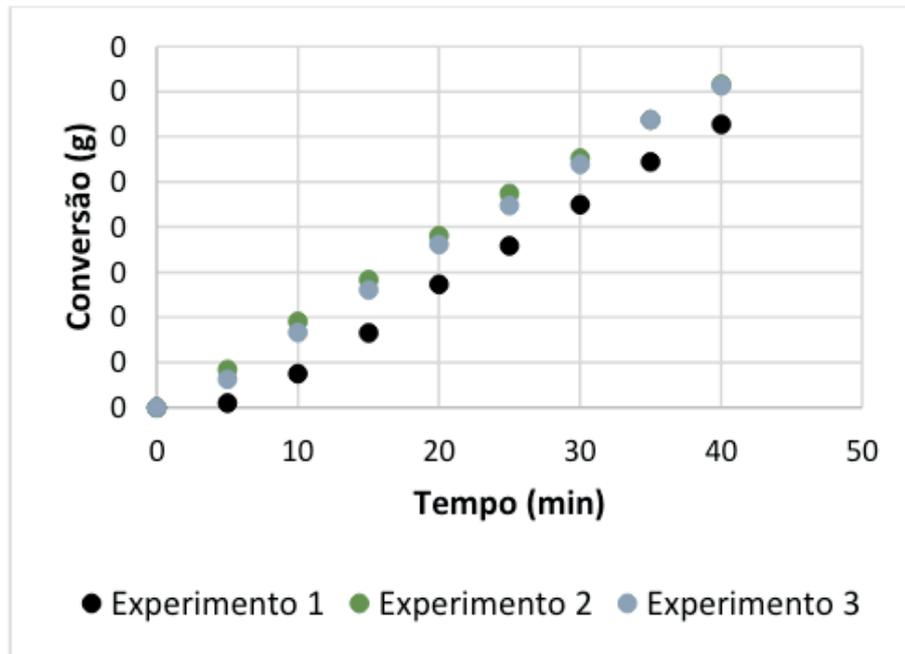


Figura 15. Conversão de Ta₂O₅ como função do tempo a 850°C.

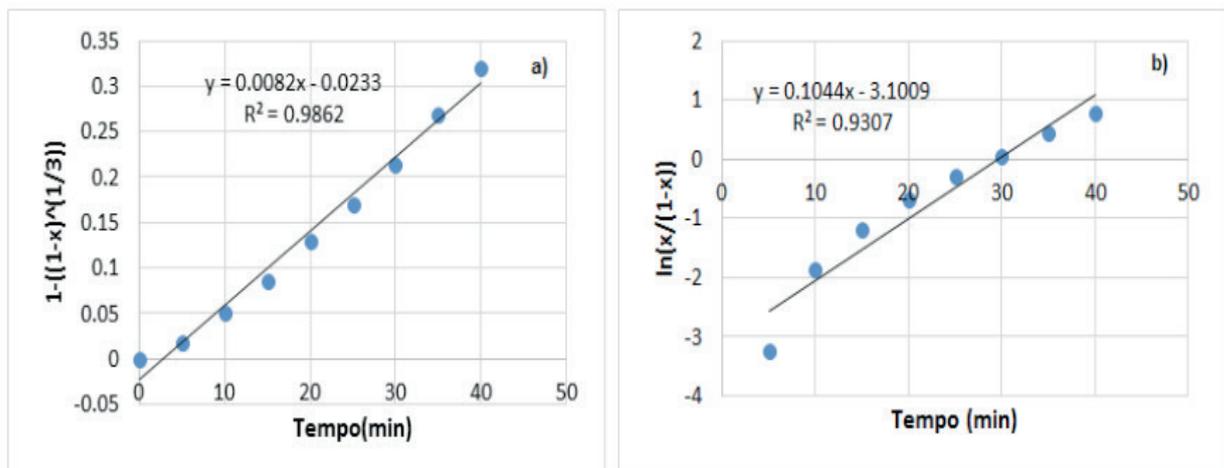


Figura 16. Ajuste com modelo SC com $f = 3$ (a); ajuste com modelo AC (b) – $T = 850^{\circ}\text{C}$.

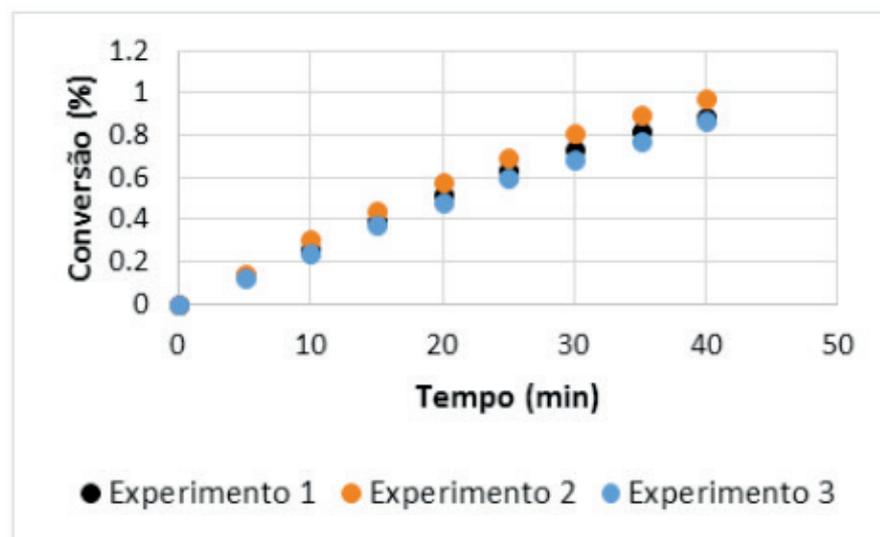


Figura 11. Conversão de Ta₂O₅ como função do tempo a 900°C.

No que tange os dados cinéticos obtidos a 900°C (Figura 17), e, mediante o emprego da mesma estratégia para a análise dos dados, observou-se que, ambos os modelos apresentam um bom desempenho, no entanto, tomando-se por base os valores dos coeficientes de correlação, pode-se afirmar que o modelo AC permite o cálculo de valores de conversão mais próximos dos valores experimentais (Figura 18).

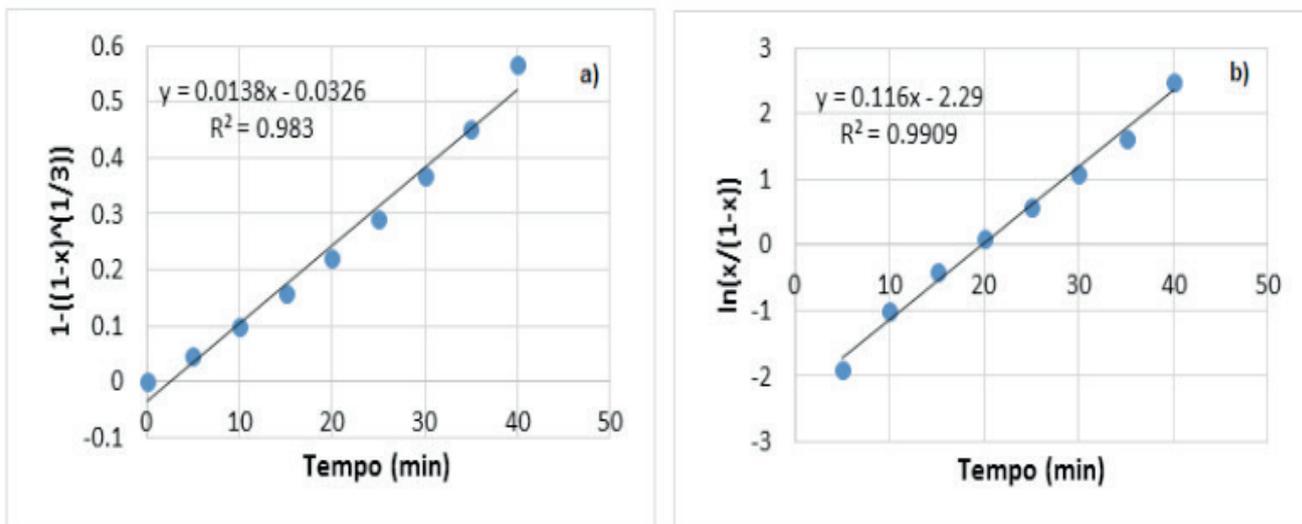


Figura 12. Ajuste com modelo SC com $f = 3$ (a); ajuste com modelo AC (b) – $T = 900^\circ\text{C}$.

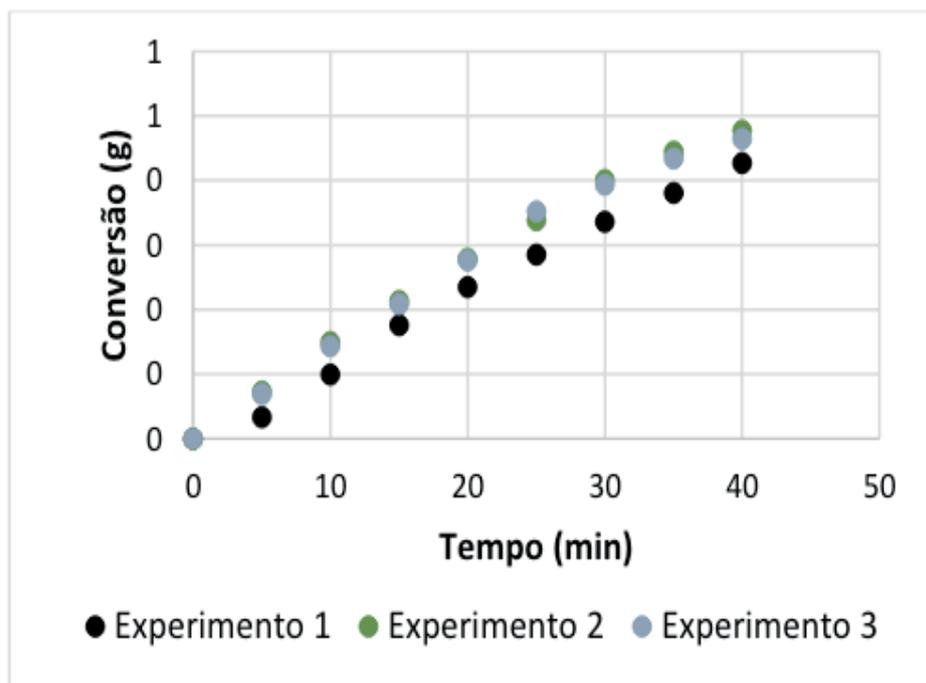


Figura 19. Conversão de Ta_2O_5 como função do tempo a 950°C .

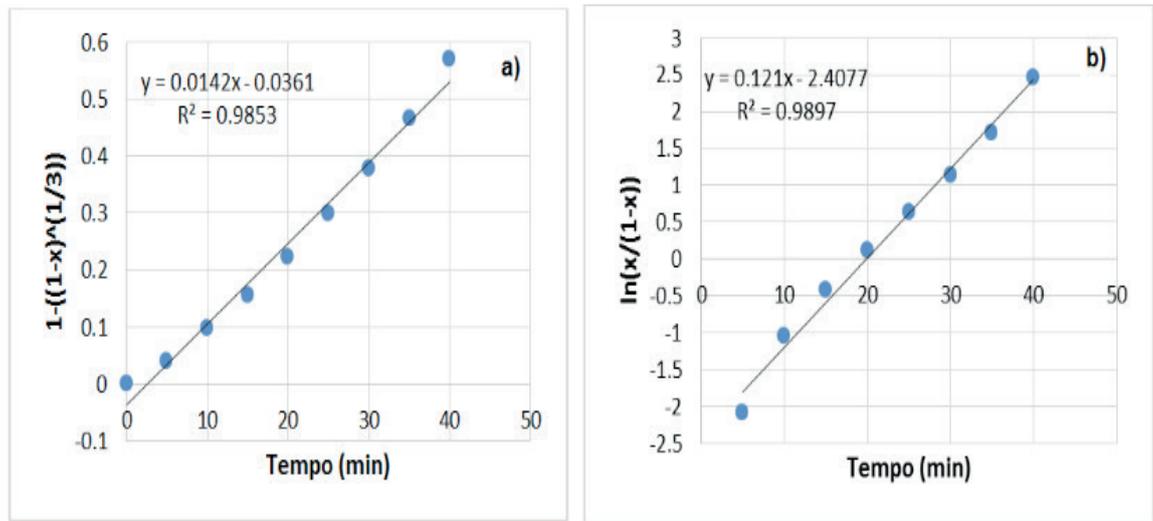


Figura 20. Ajuste com modelo SC com $f = 3$ (a); ajuste com modelo AC (b) – $T = 950^\circ\text{C}$.

Situação análoga se verifica para os dados de conversão medidos a 950°C (Figura 19), onde o modelo AC novamente apresentou desempenho ligeiramente superior, quando comparado ao modelo SC (Figura 20a e 20b). Logo, os presentes resultados sugerem que temperaturas superiores a 900°C , o comportamento cinético poderia ser melhor descrito pelo modelo AC, enquanto que em temperaturas abaixo de 900°C , o comportamento se aproximaria mais daquele descrito pelo modelo SC. Desta forma, em um aglomerado de nanopartículas, partículas de Ta_2O_5 vizinhas a uma partícula central clorada poderiam estar atuando como catalisadoras para o processo de cloração para temperaturas superiores a 900°C .

3.4.1 Energia de ativação global

A energia de ativação global do processo (E) foi determinada a partir das constantes cinéticas determinadas em cada uma das temperaturas, tanto para o modelo AC quanto SC, a qual é determinada a partir do coeficiente angular retas obtidas em cada ajuste (Figuras 14, 16, 18 e 20). Empregando-se a equação de Arrhenius (Eq. 7 e 8), a energia de ativação pode ser determinada (Tabela 2) mediante a avaliação do coeficiente angular da reta associada ao gráfico de $\ln k$ como função de $1/T$ (Figura 21).

$$k = k_o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\ln k = \ln k_o - \left(\frac{E}{R}\right) \cdot 1/T \quad (8)$$

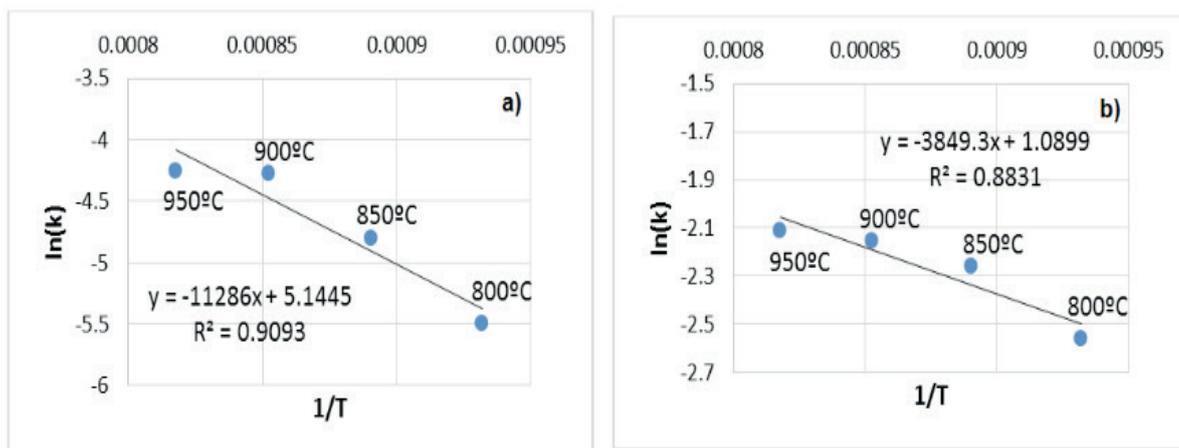


Figura 21. Ln(k) vs. 1/T para os modelos SC (a) e AC (b).

Modelo	E (kJ/mol)
SC	93,8 ± 10
AC	32,0 ± 10

Tabela 2. Energia de ativação global calculada para cada modelo cinético considerado.

Convém comentar que, conforme esperado para um processo em que há a participação de algum catalisador, a energia de ativação global obtida com o modelo AC se mostra significativamente inferior ao valor obtido com o modelo SC. Em ambos os casos coeficientes de correlação da ordem de 90% foram obtidos, sugerindo que os ajustes poderiam ser melhorados. Tal fato poderia ser feito mediante a consideração de modelos diferentes em faixas de temperaturas distintas, ou seja, para temperaturas inferiores a 900°C, o modelo SC poderia ser empregado, quanto para temperaturas superiores o modelo AC. Tal análise, no entanto, demandaria medidas de conversão em temperaturas intermediárias em ambos os intervalos mencionados.

Finalmente, pode-se ainda dizer que o valor de energia encontrado para o modelo SC se mostra consistente com valor obtido por Bertóti et al. [9], que estudaram a cinética de cloração de amostras de Al_2O_3 em atmosferas diluídas em C_2Cl_4 - $p(C_2Cl_4) = 1,58 \cdot 10^{-5} atm$, variando-se a temperatura na faixa entre 700 e 780oC. A energia de ativação global foi avaliada para os instantes iniciais mediante o emprego do modelo de Langmuir – Hishelwood (Eq. 7), que tem por premissa a existência de uma etapa inicial de adsorção, seguida da dissociação da molécula de C_2Cl_4 na superfície do óxido, sendo r_0 a taxa reacional inicial, k' a constante cinética do processo e K' a constante de equilíbrio associada à produção do cloreto $AlCl_3$.

$$r_0 = \frac{(k' \cdot \sqrt{P_{C_2Cl_4}})}{(1 + K' \cdot \sqrt{P_{C_2Cl_4}})} \quad (7)$$

Segundo os referidos autores, a etapa de dissociação do C_2Cl_4 na superfície dos cristais de alumina é a etapa lenta do processo, sendo a energia de ativação global igual

a 133 kJ/mol, sendo esta próxima do valor encontrado no presente trabalho a partir do modelo SC. A sugerida atividade catalítica do Ta_2O_5 permitiria a redução da energia de ativação para a dissociação das moléculas de C_2Cl_4 adsorvidas na superfície das partículas do óxido.

4 | CONCLUSÕES

Os resultados alcançados no presente trabalho permitem concluir que o C_2Cl_4 pode ser visto como um agente cloretante em potencial visando à extração de metais a partir de amostras de Ta_2O_5 . Em concordância com as simulações termodinâmicas, somente cloretos voláteis foram produzidos em todos os experimentos. Além disso, o emprego de um reator de leito fixo torna possível a decomposição parcial do C_2Cl_4 admitido entre a entrada do reator e a amostra. Tal fato se tornou evidente a partir da análise do material precipitado na saída do tubo após a execução de todos os experimentos. Convém comentar, que a quantidade de grafite produzida é pouco expressiva, de modo que nenhum traço deste material foi detectado no leito oxidado durante a execução dos testes de cloração.

No que se refere à análise cinética, ambos os modelos testados se mostraram satisfatórios para a descrição dos dados cinéticos na faixa de temperatura de interesse (800 a 950°C). Observou-se, no entanto, que o modelo SC apresenta um desempenho superior ao AC para temperaturas inferiores a 900°C, sendo o desempenho do modelo AC superior a 900 e 950°C, com energias de ativação globais numericamente iguais a $93,8 \pm 10$ kJ/mol (SC) e $32,0 \pm 10$ kJ/mol (AC). Os dados sugerem que o controle cinético deve ser de natureza química, sendo o valor de energia de ativação determinado para o modelo SC similar, em ordem de grandeza, ao valor publicado por Bertóti et al. [9] para a cloração de amostras de alumina em atmosferas com C_2Cl_4 diluído (133 kJ/mol). Adicionalmente, os resultados alcançados no presente trabalho sugerem ainda que o Ta_2O_5 pode atuar como catalisador da dissociação do C_2Cl_4 adsorvido na superfície dos cristais de Ta_2O_5 para reações conduzidas em temperaturas acima de 900°C.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos laboratórios de cristalografia e difração de raios -X e microscopia eletrônica do Departamento de Engenharia Química e Materiais da PUC-Rio pela realização das análises de DRX e MEV.

REFERÊNCIAS

1. L. Zhang, et al., Rare earth extraction from bastnaesite concentrate by stepwise carbochlorination - chemical vapor transport-oxidation, Metallurgical and Materials Transactions B 2004; 35 (2), 217-221.
2. E. Cecchi, et al., A feasibility study of carbochlorination of chrysotile tailings. International Journal of Mineral Processing 2009; 93 (3-4), 278-283.

3. Brocchi, E. A., Moura, F. J. Chlorination methods applied to recover refractory metals from tin slags. *Miner. Eng.* 2008; 21 (2), 150-156.
4. Fathi Rabashi. *Handbook of Extractive Metallurgy*. Wiley-VCH, New York; 1998.
5. Brocchi, E. A., Navarro, R. C. S., Moura, F. J. A Chemical Thermodynamics Review Applied to V₂O₅ chlorination. *Thermochimica Acta* 2013; 559, 1-16.
6. Pap, I. S., Mink, G., Auroux, A., Karmazsin, E. A kinetic study of the chlorination of MO₃, by CCl₄. *Thermochimica Acta* 1994; 241, 247-258.
7. P.K. JENA, E.A. BROCCHI, and R.I. GARCIA. Kinetics of Chlorination of Niobium Pentoxide by Carbon Tetrachloride. *Metalurgical and Materials Transactions B* 1997; 28, 39-45.
8. Bertóti, I., Pap, I. S., Szekely, T., Toth, A. Kinetics of gala-alumina chlorination by carbon tetrachloride. *Thermochimica Acta* 1980; 41, 27-32.
9. Bertóti, I., Pap, I. S., Szekely, T., Toth, A. Kinetics of gama-alumina chlorination by tetrachloroethylene. *Thermochimica Acta* 1981; 44, 333-336.
10. Navarro, R. C. S., Vasconcellos, E. T., Brocchi, E. A. Study on the thermodynamic viability of NiO and CuO chlorination with C₂Cl₄ at high temperatures. *Thermochimica Acta* 2017; 647, 22-29.
11. Zocatelli, T. Estudo Cinético da Cloração do Pentóxido de Tântalo em Altas Temperaturas com Tetracloroetileno. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e Materiais, PUC-Rio, Dezembro, 2016.
12. Spencer P., Ansara, I. SGTE casebook – thermodynamics at work. Klaus Hack (Ed.), Materials modeling series, The Institute of Materials, UK: London, 1996.

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 e mestrado. 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

A

Açairana 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 108, 109, 110, 112, 116

Ácido ascórbico 74, 76, 78, 79, 80

Análise estatística 5, 97, 111, 162, 167, 168

B

Bioetanol 44, 45, 46, 52

C

Camu-camu 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81

Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) 16, 17

Cerveja 54, 55, 57, 58, 59, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81

Cerveja artesanal 64, 73, 74, 76, 77, 78, 81

Chá verde 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72

Cimentação 140

Cinética 7, 18, 23, 27, 44, 48, 49, 50, 51, 97, 98, 103, 104, 105, 106, 153, 154, 160, 194, 196, 204, 209, 210

Cinética de adsorção 44, 48, 50, 51

Colorimetria 109

Corante natural 109

Custos de produção 75, 88, 89, 90, 91, 93

D

Deposição de carbono 126, 127, 203

Destilação Solar 30, 31, 32, 43

E

Efluente 119, 120, 121, 123, 124, 125

Energia Solar 30, 31, 32, 42, 43

Enzimas lipolíticas 89, 92, 94, 95

Espectrofotometria UV-VIS 134

Estatística 1, 5, 72, 97, 111, 115, 162, 167, 168

Etanol 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 16, 17, 30, 31, 32, 43, 45, 46, 52, 53, 70, 91, 92, 109, 110, 114, 115, 116, 128

F

Farelo de Arroz 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

Fermentação 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 45, 46, 52, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 67, 68, 69, 71, 72, 79, 88, 89, 90, 92, 94, 95, 163

Fermentação em Estado Sólido 88, 89, 90, 94

Flexitubos 140

Furfural 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52

H

Hidrocarbonização 119, 120, 123, 124, 125

I

Inibidor 44, 47, 49, 51, 52

L

Lavanderia 119, 121, 124, 125

Leveduras 6, 7, 45, 46, 54, 58, 61, 63

Lúpulo 55, 57, 65, 67, 68, 71, 72, 75, 76

M

MCM-41 18, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133

Métodos não isotérmicos 16, 19, 27

Miconia ciliata 96, 97, 98, 100, 103, 106, 107, 108, 109, 110, 117

Modelagem 10, 11, 12, 27, 49, 94, 97, 145, 152, 153, 159, 194, 204

Modificação 42, 126

O

Ortofenantrolina 134, 136

P

Parâmetros cinéticos 16, 19, 20, 27, 28, 48, 51

R

Resíduos agroindustriais 89, 90, 95

Resina de troca iônica 134, 136, 138

S

Saccharomyces cerevisiae 1, 2, 3, 6, 61, 63, 64, 68

Sustentabilidade 30

T

Troca térmica 139, 140, 142, 144, 146

Trub 54, 55, 56, 57, 58, 60, 61, 62, 63, 64

 **Atena**
Editora

2 0 2 0