

Avanços das Pesquisas e Inovações na Engenharia Química 2

Jéssica Verger Nardeli
(Organizadora)

Atena
Editora
Ano 2020

Avanços das Pesquisas e Inovações na Engenharia Química 2

Jéssica Verger Nardeli
(Organizadora)

Atena
Editora
Ano 2020

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
Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro
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. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
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. Fernando José Guedes da Silva Júnior – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Profª Drª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
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 Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
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
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
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. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo
Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão

Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
 Profª Drª Andrezza Miguel da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
 Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
 Profª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
 Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
 Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
 Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
 Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
 Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco
 Prof. Me. Douglas Santos Mezacas -Universidade Estadual de Goiás
 Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
 Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
 Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
 Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
 Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
 Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
 Prof. Me. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
 Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
 Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
 Profª Ma. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
 Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay
 Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
 Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Profª Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
 Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
 Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
 Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
 Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual de Maringá
 Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
 Prof. Me. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
 Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
 Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
 Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana
 Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

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

A946 Avanços das pesquisas e inovações na engenharia química 2
 [recurso eletrônico] / Organizadora Jéssica Verger Nardeli. –
 Ponta Grossa, PR: Atena, 2020.

Formato: PDF
 Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader.
 Modo de acesso: World Wide Web.
 Inclui bibliografia
 ISBN 978-65-86002-51-5
 DOI 10.22533/at.ed.515202403

1. Engenharia química – Pesquisa – Brasil. I. Nardeli, Jéssica
 Verger.

CDD 660.76

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

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

APRESENTAÇÃO

A coleção “Avanços das Pesquisas e Inovações na Engenharia Química volume 2” é uma obra que tem como foco principal a discussão e divulgação científica por meio de trabalhos com diferentes funcionalidades que compõe seus capítulos. O volume abordará em especial trabalhos que contribuem a nível educacional e aplicado tanto na área de engenharia química, química e tecnologias.

O objetivo central foi apresentar de forma categorizada e clara estudos correlacionados a energias renováveis, aproveitamento de resíduo agroindustrial, desenvolvimento de simulador de processos, simulação de custos de produção, e em especial estudos correlacionados a nível educacional por meio de jogos didáticos, quiz educativo com foco na aprendizagem de reações químicas e tabela periódica. Em todos esses trabalhos a linha condutora foi o aspecto relacionado à aproveitamento de resíduos, disseminação de conhecimento, otimização de procedimentos e metodologias, dentre outras abordagens importantes na área de exatas e engenharia. O avanço das pesquisas e divulgação dos resultados tem sido um fator importante para o desenvolvimento da ciência e estímulo de inovação.

Temas diversos e interessantes são, deste modo, discutidos aqui com a proposta de fundamentar o conhecimento de acadêmicos, mestres e todos aqueles que de alguma forma se interessam pela área de exatas e engenharia química aplicada e educacional. Possuir um material que demonstre evolução de diferentes metodologias, abordagens, otimização de processos, caracterização com técnicas substanciais, reutilização de resíduos de regiões específicas do país é muito relevante, assim como abordar temas atuais e de interesse tanto no meio acadêmico como social.

Deste modo a obra “Avanços das Pesquisas e Inovações na Engenharia Química volume 2” apresenta estudos fundamentados nos resultados práticos obtidos pelos diversos professores e acadêmicos que arduamente desenvolveram seus trabalhos que aqui serão apresentados de maneira concisa e didática. Sabemos o quão importante é a divulgação científica, por isso evidenciamos também a estrutura da Atena Editora capaz de oferecer uma plataforma consolidada e confiável para estes pesquisadores explorarem e divulgarem seus resultados.

Jéssica Verger Nardeli

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE ÓLEO DE BARU ASSISTIDA POR ENERGIA SOLAR	
Caroline Santos Silva Lucas Rodrigo Custódio Kássia Graciele dos Santos	
DOI 10.22533/at.ed.5152024031	
CAPÍTULO 2	12
APROVEITAMENTO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DO CAFÉ NA PRODUÇÃO DE BIOCHAR PARA IMOBILIZAÇÃO DE LIPASE <i>RHIZOPUS ORYZAE</i> E SÍNTESE DE PALMITATO DE CETILA	
Danyelle Andrade Mota Jefferson Cleriston Barros dos Santos Lays Carvalho de Almeida Álvaro Silva Lima Laiza Canielas Krause Cleide Mara Faria Soares	
DOI 10.22533/at.ed.5152024032	
CAPÍTULO 3	26
ANÁLISE DA PERDA AO FOGO DE CORPOS DE PROVA CERÂMICOS FORMULADOS COM CINZA LEVE PROVENIENTE DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL PULVERIZADO	
Gabryella Cerri Mendonça Cristiano Corrêa Ferreira Flávio André Pavan	
DOI 10.22533/at.ed.5152024033	
CAPÍTULO 4	34
ESTABILIDADE E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE POLPA DE CUPUAÇU (<i>Theobroma grandiniflorum</i>) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E TEMPERATURAS	
Simara Ferreira Borges Harvey Alexander Villa Vélez Romildo Martins Sampaio Valkerline Pinto Pires Audirene Amorim Santana	
DOI 10.22533/at.ed.5152024034	
CAPÍTULO 5	44
ESTIMATIVA DE VARIÁVEIS DE ESTADO EM MODELO DE HIDRÓLISE DE MATÉRIAS GRAXAS	
Camila Santana Dias Leandro Santos Monteiro Bruno Marques Viegas Diego Cardoso Estumano Nielson Fernando da Paixão Ribeiro	
DOI 10.22533/at.ed.5152024035	
CAPÍTULO 6	59
APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV PARA ESTIMATIVA DE PARÂMETROS DE MODELOS DE BALANÇO POPULACIONAL PARA SISTEMAS PARTICULADOS	
Carlos Henrique Rodrigues de Moura Diego Cardoso Estumano João Nazareno Nonato Quaresma	

Emanuel Negrão Macêdo
Bruno Marques Viegas
Leandro Santos Monteiro
Diego Sousa Lopes

DOI 10.22533/at.ed.5152024036

CAPÍTULO 7 73

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV PARA ESTIMATIVA DE
PARAMÉTRIOS EM MODELO DE BALANÇO POPULACIONAL DE CRISTALIZAÇÃO DE GIBBSITA
COM CINÉTICA CONSTANTE

Carlos Henrique Rodrigues de Moura
Diego Cardoso Estumano
João Nazareno Nonato Quaresma
Emanuel Negrão Macêdo
Bruno Marques Viegas
Leandro Santos Monteiro
Diego Sousa Lopes

DOI 10.22533/at.ed.5152024037

CAPÍTULO 8 85

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV PARA ESTIMATIVA DE
PARÂMETROS EM MODELOS DE CURVAS DE RUPTURA

João Paulo de Souza Coutinho
Ianka Cristine Benicio Amador
Bruno Marques Viegas
Nielson Fernando da Paixão Ribeiro
Diego Cardoso Estumano

DOI 10.22533/at.ed.5152024038

CAPÍTULO 9 100

DESCRIÇÃO FÍSICA DE FIBRAS DE COCO (*COCO NUCIFERA L.*) SUBMETIDAS A TRATAMENTO
EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE MACERAÇÃO

Nayara Maria Monteiro da Silva
Carla Arnaud de Azevedo
Alefhe Bernard Cordovil Mascarenhas
Raíssa Cristine Santos de Araújo
Gabriela Nascimento Vasconcelos
Rafael Maia de Oliveira
Elza Brandão Santana
Lênio José Guerreiro de Faria

DOI 10.22533/at.ed.5152024039

CAPÍTULO 10 116

DESENVOLVIMENTO DE UM SIMULADOR DE PROCESSOS USANDO LINGUAGEM VISUAL BASIC
FOR APPLICATIONS (VBA) PARA A OXIDAÇÃO DO TOLUENO

Herbert Senzano Lopes
Vanja Maria de Franca Bezerra
Matheus Henrique Antonio Aboukalam da Cruz
Osvaldo Chiavone-Filho
Carlson Pereira de Souza

DOI 10.22533/at.ed.51520240310

CAPÍTULO 11 123

O USO DA EXPERIMENTAÇÃO COMO FERRAMENTA FACILITADORA PARA O ENSINO DE REAÇÃO DE DUPLA TROCA

Luciane Neves Ribeiro
Charles Garcia da Cunha
Joseane Cunha da Conceição
Layze Maria da Silva e Silva
Lindsey Bianca Araújo Fialho
Suzianne Saldanha da Silva
Vitor dos Santos de Carvalho
Miracleide de Araújo Batista Carneiro
Kelly das Graças Fernandes Dantas
Patrícia Santana Barbosa Marinho

DOI 10.22533/at.ed.51520240311

CAPÍTULO 12 130

O LÚDICO ATRAVÉS DE JOGOS DIDÁTICOS COMO AUXÍLIO EM AULAS DE TABELA PERIÓDICA PARA ALUNOS DO 9º ANO

Manoel Leão Lopes Junior
Lourivaldo Silva Santos
Marivaldo José Costa Corrêa
Raílda Neyva Moreira Araújo
Haroldo da Silva Ripardo Filho
Luely Oliveira da Silva
Catarina Estumano Bandeira
Lucio Flavio Pires Santos
Jéssica de Souza Viana
Felipe Augusto da Silva Bezerra

DOI 10.22533/at.ed.51520240312

CAPÍTULO 13 140

SIMULAÇÃO EM SUPERPRO DESIGNER DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO DO FUNGO *Metarhizium anisopliae* POR FERMENTAÇÃO EM ESTADO SOLIDO

Antonio Dheyson da Silva Oliveira
Rodrigo Silva Dutra
Sebastian Ospina Corral
Cristian Orlando Avila
Carlos Eduardo Orrego
Lina María Grajales

DOI 10.22533/at.ed.51520240313

CAPÍTULO 14 152

O PROCESSO DE FISCALIZAÇÃO DO CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA 6ª REGIÃO PA/AP

Denise de Mello Lima
Dionis Rogério Costa Peixoto
Cristiane Maria Leal Costa
Célio Augusto Gomes de Souza
Antonio Claudio Lima Moreira Bastos
Allysson Bruno Almeida Ramos

DOI 10.22533/at.ed.51520240314

CAPÍTULO 15 159

QUIZ EDUCATIVO: UMA PROPOSTA METODOLÓGICA PARA O ENSINO DE TABELA PERIÓDICA

Layze Maria da Silva e Silva

Luciane Neves Ribeiro
Joseane Cunha Da Conceição
Vitor Dos Santos De Carvalho
Suzianne Saldanha Da Silva
Lindsey Bianca Araujo Fialho
Charles Gracia da Cunha
Miracleide De Araújo Batista Carneiro
Kelly Das Graças Fernandes Dantas
Patrícia Santana Barbosa Marinho

DOI 10.22533/at.ed.51520240315

CAPÍTULO 16 164

ATIVIDADE ALELOPÁTICA DA BIOMASSA DO FUNGO *ASPERGILLUS SP*, ISOLADO COMO ENDOFÍTICO DA ESPÉCIE *Paspalum maritimum* TRIN

Manoel Leão Lopes Junior
Lourivaldo Silva Santos
Marivaldo José Costa Corrêa
Raílda Neyva Moreira Araújo
Haroldo da Silva Ripardo Filho
Luely Oliveira da Silva
Lucio Flavio Pires Santos
Jéssica de Souza Viana
Felipe Augusto da Silva Bezerra

DOI 10.22533/at.ed.51520240316

CAPÍTULO 17 173

ATIVIDADE FITOTÓXICA DA BIOMASSA PRODUZIDA PELO FUNGO ENDOFÍTICO *Glomerella cingulata*

Manoel Leão Lopes Junior
Lourivaldo Silva Santos
Marivaldo José Costa Corrêa
Raílda Neyva Moreira Araújo
Haroldo da Silva Ripardo Filho
Luely Oliveira da Silva
Lucio Flavio Pires Santos
Jéssica de Souza Viana
Felipe Augusto da Silva Bezerra

DOI 10.22533/at.ed.51520240317

CAPÍTULO 18 181

CHEMICAL CONSTITUENTS AND LARVICIDAL ACTIVITY OF ESSENTIAL OIL FROM *Murraya koenigii* (L.) Spreng. (RUTACEAE) AGAINST *Aedes aegypti* (DIPTERA: CULICIDAE)

Camila Aline Romano
Matheus Gabriel de Oliveira
Matheus de Sousa Melo Morais
Andressa Tuane de Santana Paz
Liliane de Sousa Silva
Heloisa Helena Garcia da Silva
Ionizete Garcia da Silva
Adelair Helena dos Santos
José Realino de Paula

DOI 10.22533/at.ed.51520240318

CAPÍTULO 19 192

ESTIMATIVA DA CURVA DE RUPTURA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO ATRAVÉS DO ALGORITMO

DE REAMOSTRAGEM POR IMPORTÂNCIA

Ianka Cristine Benicio Amador
Bruno Marques Viegas
Diego Cardoso Estumano
Emanuel Negrão Macêdo
Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

DOI 10.22533/at.ed.51520240319

CAPÍTULO 20 205

DETERMINAÇÃO DO PERFIL ÓTIMO DE TEMPERATURA PARA UM BIOPROCESSO EM BATELADA DE PRODUÇÃO DE PENICILINA REPRESENTADO POR UM MODELO MATEMÁTICO

Samuel Conceição de Oliveira
Angel Gustavo Tolaba

DOI 10.22533/at.ed.51520240320

CAPÍTULO 21 218

AVANÇOS RECENTES E PERSPECTIVAS FUTURAS NA MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE SULFATO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS EM BIORREATOR ANAERÓBIO DE LEITÃO FIXO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS

Samuel Conceição de Oliveira
Arnaldo Sarti

DOI 10.22533/at.ed.51520240321

SOBRE A ORGANIZADORA..... 228

ÍNDICE REMISSIVO 229

EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE ÓLEO DE BARU ASSISTIDA POR ENERGIA SOLAR

Data de aceite: 16/03/2020

Caroline Santos Silva

Universidade Federal do Triângulo Mineiro, ICTE,
Departamento de Engenharia Química
Uberaba-MG
<http://lattes.cnpq.br/0354040436518609>

Lucas Rodrigo Custódio

Universidade Federal do Triângulo Mineiro,
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico de
Química de Minas Gerais
Uberaba-MG
<http://lattes.cnpq.br/9281477228100823>

Kássia Graciele dos Santos

Universidade Federal do Triângulo Mineiro, ICTE
e Programa de Pós-Graduação Multicêntrico de
Química de Minas Gerais
Uberaba-MG
<http://lattes.cnpq.br/9680475824447820>

RESUMO: No processo de lixiviação para obtenção de óleo vegetal, o aquecimento do solvente é uma das etapas mais onerosas do processo e poderia ser substituída por uma alternativa sustentável. Neste contexto, o presente trabalho consistiu na extração do óleo da amêndoa de baru empregando um equipamento para extração em leito fixo com solvente, que é aquecido por energia solar. O leito contendo as partículas da amêndoa do baru

foi posicionado na região focal do Concentrador Solar Biangular de Doze Lados (CSBDL). Foram realizados testes de extração de óleo para partículas com diferentes granulometrias e em diferentes vazões de solvente, a fim de avaliar a eficiência de extração e a temperatura de operação, que é função das condições climáticas. Os melhores resultados de rendimento de extração ocorreram para as partículas menores (1,09 mm), na vazão de 25 mL/min de etanol, removendo cerca de 89,3% do óleo inicialmente presente na castanha, operando por 2 h. O CSBDL é um concentrador de baixo custo e fácil construção, podendo suprir a demanda de pequenos produtores rurais e cooperativas, possibilitando o desenvolvimento de novos produtos empregando vegetais oriundos do Cerrado Brasileiro, como a castanha do baru.

PALAVRAS-CHAVE: lixiviação, sustentabilidade, energias renováveis, óleo-resina, castanha de baru.

ABSTRACT: In the leaching process for oil extraction, the solvent heating is the costly step and could be replaced by a sustainable alternative. In this context, the present work consisted in the oil extraction from baru almond, using a solvent extraction in fixed bed, which is heated by solar energy. The bed packed with baru almond particles was placed in the focal

region of solar concentrator. The leaching experiments were performed using two different particle size and three different solvent flowrates, in order to evaluate the extraction efficiency and the final temperature, which are a function of the weather. The best extraction yield results occurred for the smallest particles (1.09 mm), at 25 mL/min ethanol flow, removing about 89.3% of the oil initially present in the nut, operating for 2 h. The solar concentrator was a low cost equipment and easy to build, being able to supply the demand of small farmers and cooperatives, enabling the development of new products using vegetables from the Brazilian savanna, such as baru nuts.

KEYWORDS: leaching, sustainability, renewable energy; oil, baru almond.

1 | INTRODUÇÃO

Diante da conversão da paisagem natural do Cerrado em áreas agrícolas, os governos e a sociedade brasileira discutem estratégias de conservação, como o incentivo à pequena produção familiar e o extrativismo sustentável.

O Barueiro (*Dipteryx alata Vog*) é uma árvore frutífera típica do cerrado e que está ameaçado de extinção, principalmente nos estados de Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás, Minas Gerais e Distrito Federal (CARRAZZA; D'ÁVILA, 2010). Devido aos seus múltiplos usos, dentre eles alimentar, madeireiro, medicinal, industrial, paisagístico, o baru é uma das espécies mais promissoras para cultivo no cerrado e pode auxiliar na recuperação de áreas degradadas (ALVES et al., 2010).

O baru é composto por uma polpa externa de sabor doce, que envolve um endocarpo lenhoso bastante duro, que protege no seu interior a castanha. Tanto a polpa como a castanha podem ser exploradas através do uso sustentável para o aproveitamento das frações proteicas e lipídicas (GUIMARÃES et al., 2012).

O óleo da amêndoa de Baru tem ganhado espaço de destaque no cenário mundial. Dentre as propriedades terapêuticas e cosméticas deste óleo, podemos citar sua ação antirreumática, sudorífera, tônica, antienvhecimento, cicatrizante, facilitar o controle do colesterol e o emagrecimento (CARRAZZA; D'ÁVILA, 2010).

Os óleos brutos podem ser obtidos a partir de diversos vegetais, como da amêndoa do Baru, por meio de processos como prensagem a frio, bem como de lixiviação empregando solvente. A lixiviação ou extração sólido-líquido pode ser realizada em tanque agitado, extratores contínuos e também em leito fixo.

No entanto, o aquecimento do solvente no processo de lixiviação é uma das etapas que consome mais energia, o que torna o processo dispendioso.

Nesse contexto, o uso de energias renováveis para o aquecimento do solvente extrator é uma saída sustentável e ambientalmente limpa, que pode tornar economicamente viável o processo de produção de óleos em pequena escala. Isto favorece o extrativismo de regiões como a do Cerrado, que possui um bioma diversificado e com possibilidade de gerar óleos de alto valor agregado, como óleo da

amêndoa do Baru. Este trabalho teve como objetivo principal empregar a energia solar como fonte alternativa de energia a extração sólido-líquido (lixiviação) de óleo-resina da amêndoa de baru utilizando etanol como solvente. A extração foi realizada em leito fixo com alimentação contínua de solvente até o esgotamento do óleo do material. Também se estudou o efeito da vazão de solvente sobre a eficiência de extração de óleo em um leito fixo. O aquecimento do solvente foi realizado em um concentrador solar biangular de doze lados (CSBDL), um equipamento de fácil construção e baixo custo, tornando o processo sustentável.

2 | MÉTODOS

2.1 Caracterização do material particulado

Com a amêndoa já retirada do fruto, removeu-se a casca por um processo manual. Em seguida, o material foi triturado usando um martelo. Foi realizado o peneiramento da amostra, empregando com diâmetro de abertura de 2,80; 2,36; 2,00; 1,18 e 0,84 mm. Para proceder à extração, o material foi separado em dois conjuntos de amostras, com granulometria média de 1,01 mm e 2,18 mm.

A densidade bulk do material usado na extração corresponde razão entre a massa da amêndoa de baru (120 g) e o volume do leito fixo usado na extração (290 cm³), obtendo-se uma densidade bulk de 0,414 g/cm³.

O método convencional Soxhlet foi empregado a fim de estimar a porcentagem de óleo presente na amêndoa do baru.

Para a realização do experimento foi usada a granulometria de 1,09 mm e como solvente o álcool etílico (96,3%). Os testes no Soxhlet foram feitos em duplicatas, de acordo com a metodologia proposta por Cavalcante et al. (2011). Uma massa de amostra igual a 15 gramas é inserida dentro de um cartucho, onde este é introduzido no extrator Soxhlet, e em seguida, esse cartucho é submerso no solvente. Adiciona-se 150 mL de solvente e inicia-se a circulação de água para condensar o solvente e evitar a perda por evaporação. Após o período de quatro horas, a mistura continua sendo aquecida até que todo solvente seja evaporado.

Após o resfriamento, o balão contendo o óleo e a amostra das partículas foram levados à estufa. O teor de óleo extraído foi calculado pela razão da perda de massa na extração e massa inicial da amostra.

2.2 Unidade Experimental de Extração com aquecimento solar

A Figura 1 mostra um esquema do equipamento (a) e a unidade experimental (b), que é composto por: 1) concentrador solar; 2) bomba peristáltica; 3) leito fixo (Fig. 1c,d); 4) cobertura de vidro que propicia o efeito estufa; 5) recipiente de alimentação de solvente; 6) recipiente de coleta do extrato. O leito absorvedor consistiu em um tubo

cilíndrico de cobre de 5 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento, que foi recoberto com tinta preta fosca, com o intuito de aumentar sua eficiência de absorção da radiação solar.



Figura 1: Unidade experimental de extração sólido-líquido: (a) esquema; (b) equipamento; (c) posicionamento concentrador solar; (d) leito fixo.

Assim, o leito fixo contendo as partículas foi posicionado na região focal do CSBDL, onde ocorre a convergência dos raios solares refletidos pelo concentrador solar (Figura 2). Uma cobertura de vidro envolveu o leito fixo, a fim de criar o efeito estufa, além de impedir perdas de calor por convecção. A parte inferior da estrutura possuía três suportes: um para o suplemento de solvente, outro para armazenar o extrato e outro para posicionar a bomba peristáltica.

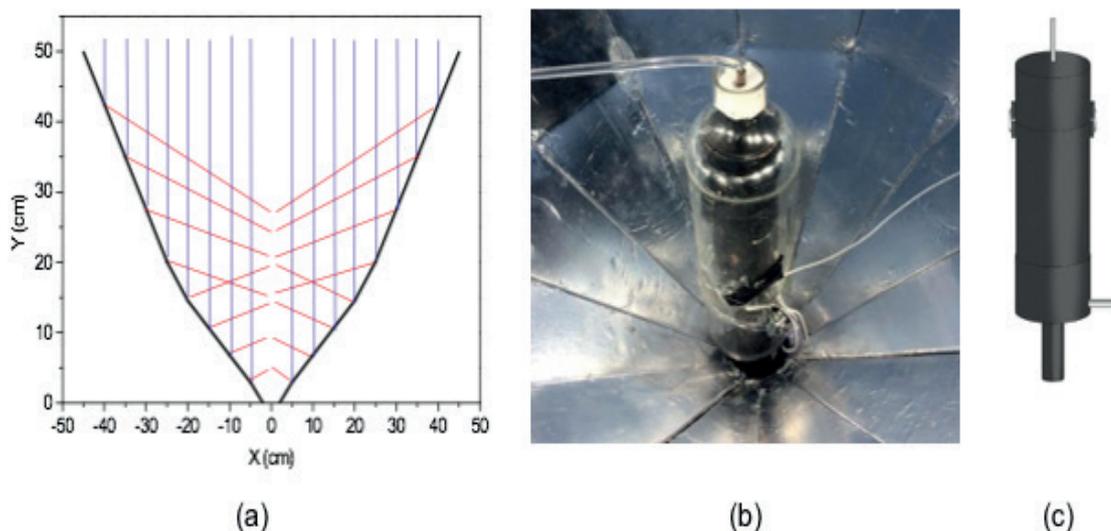


Figura 2: Concentrador solar biangular de doze lados: (a) foco calculado; (b) posicionamento do leito no foco, (c) detalhe do leito fixo.

Fonte: Tavares e Santos (2016).

2.3 Lixiviação assistida por energia solar

Os experimentos foram realizados na Universidade Federal do Triângulo Mineiro, no Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas – ICTE, situado na cidade de Uberaba-MG. Sua posição geográfica é 19° 45' 27" latitude Sul e 47° 55' 36" longitude Oeste. Em 2017, a região recebeu uma radiação solar média anual de 4.950 Wh/m² e um nível de insolação médio diário de 7 horas (INPE, 2017).

Os experimentos foram realizados em diferentes dias, entretanto, buscando garantir uma boa operação, os dias escolhidos apresentavam condições ambientais favoráveis, ou seja, dias com céu aberto e temperatura ambiente acima de 25°C.

No processo de extração por solvente, a vazão é uma das variáveis comumente manipulada para estabelecer as condições de operação desejadas no processo de extração. O aumento da vazão geralmente aumenta a extração até um certo ponto, pois aumenta os coeficientes convectivos de transferência de massa.

Por outro lado, este aumento também diminui o tempo de residência do solvente, reduzindo assim o tempo de contato fluido-partícula, essencial à etapa de difusão, tanto do solvente para o interior dos poros, quanto da micela para o seio da solução. No caso da extração no concentrador solar, a variação da vazão também influencia a temperatura do fluido de extração, sendo que maiores tempos de residência conduzem à maiores temperaturas de operação.

É ideal que o processo opere próximo a temperatura de ebulição do solvente, pois nessa temperatura tem-se a diminuição da viscosidade do óleo e um aumento de solubilidade deste, o que permite ao etanol interagir com o óleo e transportá-lo para fora da célula.

Neste trabalho, as variáveis analisadas foram o tamanho das partículas (amostra A com 1,01 mm e amostra B com 2,18 mm) e a vazão de alimentação do solvente (15, 25 e 35 mL/min). O solvente empregado foi o álcool etílico (96,3%), alimentado na vazão determinada por meio de uma bomba peristáltica.

Para cada experimento foi gasto um tempo de extração de 2 h. Ao longo do experimento, foram coletadas medidas de temperatura na parede leito fixo, nas paredes interna e externa do vidro, do ar e do extrato que deixa o extrator, por meio de termopares do tipo K.

Ao término da prática, a torta foi levada à estufa por um período de 24 h. A massa de óleo extraída foi calculada pela diferença entre a massa inicial da amostra e a massa de torta seca. O rendimento da extração (η) foi calculado pela razão entre o óleo extraído no experimento com energia solar e o óleo extraído no Soxhlet.

2.4 Cinética de extração

Para a realização do teste de cinética de extração no concentrador solar, foram usadas 6 amostras de 50 gramas da menor granulometria encontrada. O uso

da granulometria aplicada é justificado a partir da disponibilidade de material, e a quantidade de experimentos foi determinada levando-se em consideração a quantidade de solvente disponível.

As análises foram feitas em tempos de coleta de 5, 10, 20, 30, 60 e 120 minutos. E ao fim de cada coleta, a torta era encaminhada à estufa numa temperatura de 100°C por 24 horas. Passado esse tempo, pesava-se a amostra e obtinha-se o valor de óleo retido em cada tempo.

3 | RESULTADOS

3.1 Extração empregando o Extrator Soxhlet

O método convencional de extração empregando o Soxhlet foi utilizado a fim de estimar a quantidade de óleo presente inicialmente nas amêndoas de baru. A Tabela 1 apresenta os resultados do teste de extração em duplicata, no qual pode-se estimar que a amêndoa de baru contém cerca de 34,53 % em massa de óleo-resina. Esse valor foi empregado como referência no cálculo do rendimento da extração empregando o extrator com energia solar.

Massa da torta seca	Massa do óleo	Óleo (%)	Rendimento médio (%)
9,805	5,195	34,631	34,539
9,833	5,167	34,447	

Tabela 1: Valores obtidos no método convencional de extração (Soxhlet)

3.2 Lixiviação assistida por energia solar

A Tabela 2 apresenta os valores de teor de óleo extraído e o rendimento de extração, quando comparado ao inicialmente presente na amostra.

d_p (mm)	Exp.	Q (mL/min)	Teor (%)	η (%)
1,01	1	15	28,61	82,83
	2	25	30,83	89,25
	3	35	25,67	74,31
2,18	4	25	18,76	54,32
	5	35	17,93	51,90

Tabela 2: Teor de óleo extraído e rendimentos de extração do óleo de baru.

Observa-se que a extração empregando as menores partículas (1,01 mm) resultou em uma maior eficiência de extração, quando comparada com as partículas de 2,18 mm, mostrando que na maior granulometria a transferência de massa interna limita a operação de extração. A extração com maior rendimento, $\eta=89,25\%$, foi obtida para a vazão de alimentação de 25 mL/min e $dp=1,01$ mm, como ocorreu em trabalhos

anteriores na extração do óleo de amendoim (TAVARES e SANTOS, 2016) e óleo de coco (SILVA et al., 2017).

As Figuras 3 e 4 apresentam as temperaturas obtidas no experimento, para a amostra 1 (1,01 mm) e amostra 2 (2,18 mm), respectivamente. São apresentadas as temperaturas registradas para o ar dentro da estufa (T_{ar}); parede do leito (T_{leito}); temperatura de saída do extrato ($T_{extrato}$); temperaturas externa e interna do vidro estufa, em diferentes intervalos de tempo.

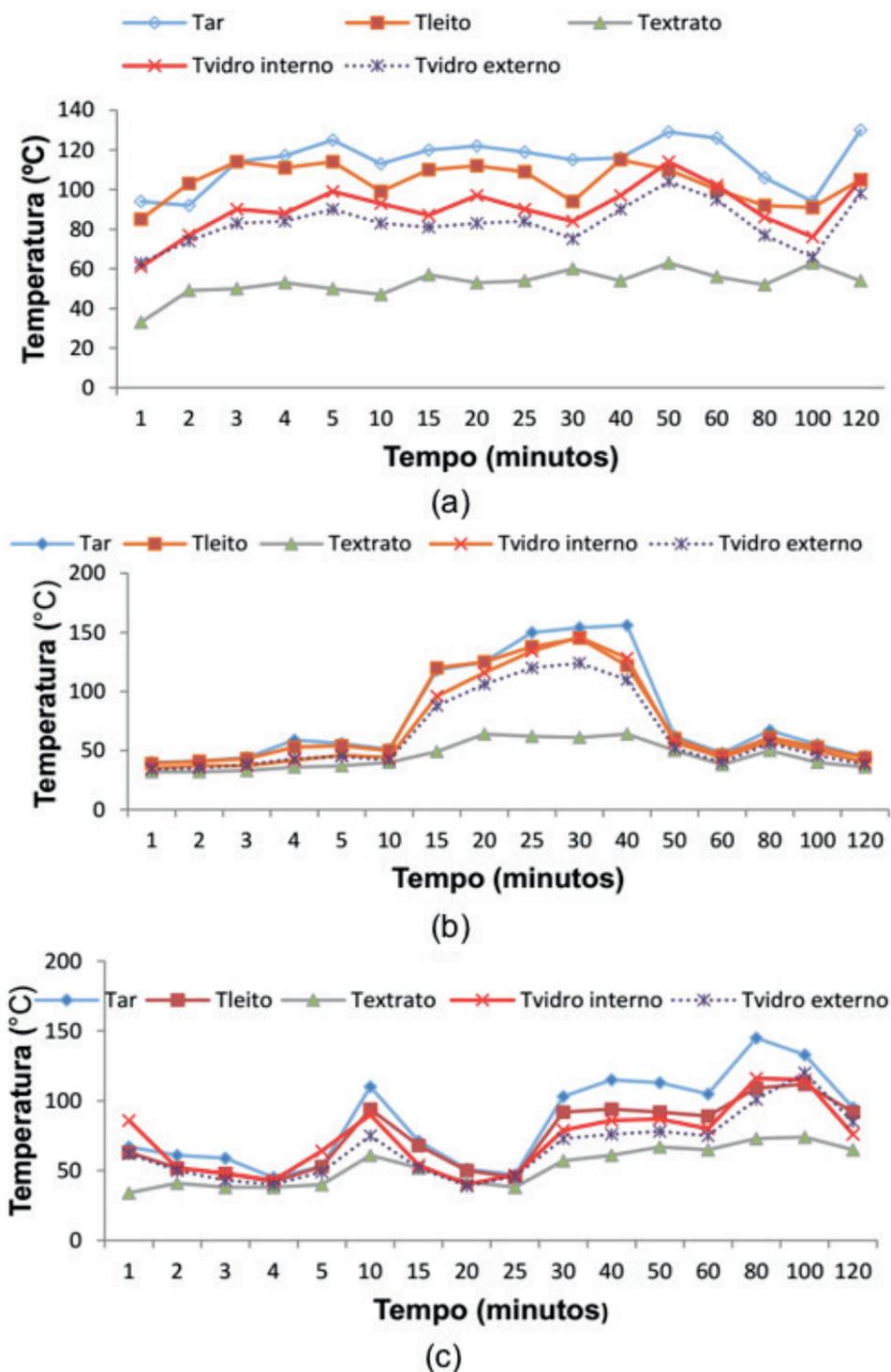
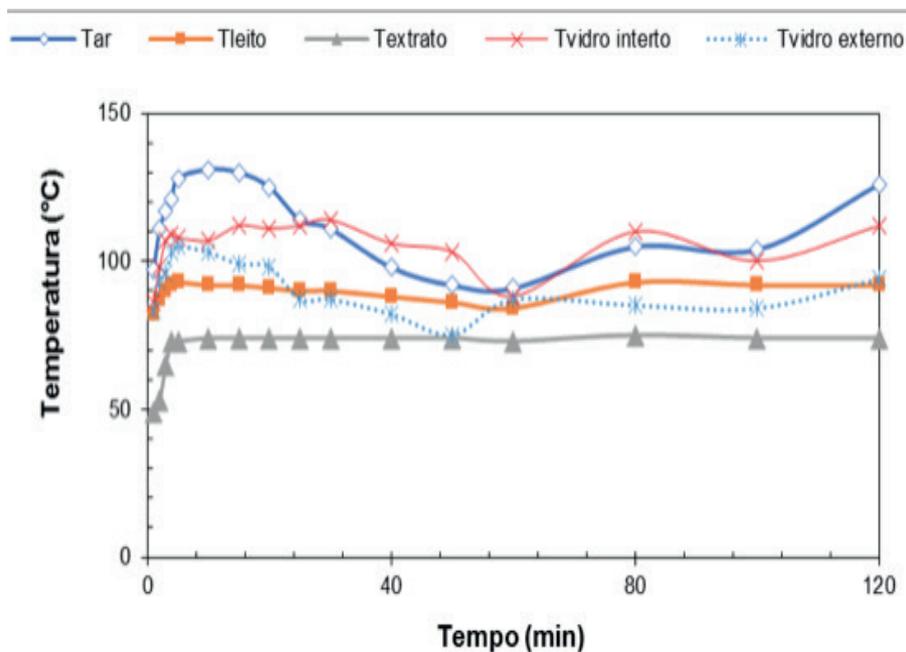
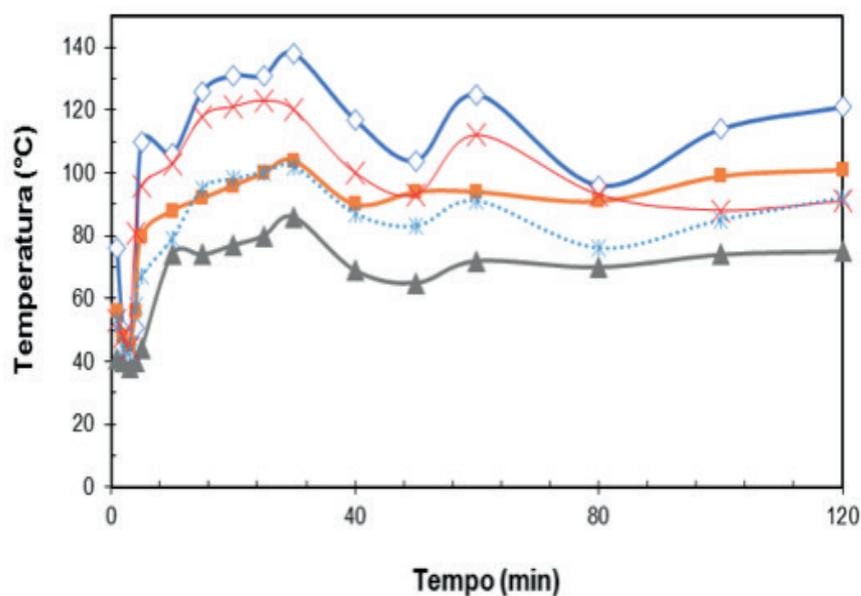


Figura 3: Temperaturas registradas no experimento de granulometria 1,01 mm para as vazões (mL/min): (a) 15; (b) 25; (c) 35.

A partir da Figura 3, observou-se que as maiores temperaturas registradas foram do ar entre o leito e a cobertura de vidro, que atingiram um máximo de 156 °C no experimento de 25 mL/min. Com a substituição da cobertura de plástico pela de vidro, a faixa de temperaturas do ar dentro da estufa aumentou, de cerca de 90 - 145°C (SILVA et al., 2017) para 100 - 156°C. Isto se dá em função do material vidro ser mais transparente e, portanto, mais eficiente na produção do efeito estufa.



(a)



(b)

Figura 4: Relação de temperatura para a granulometria de 2 mm, para as vazões de: (a) 25 ml/min; (b) 35 ml/min.

3.3 Cinética de extração

A Figura 5 demonstra a variação da massa de óleo extraído com o tempo; bem como a taxa de extração de óleo. É possível verificar que a maior taxa de extração de óleo ocorreu nos 20 primeiros minutos, obtendo-se um máximo de 1,56 g óleo/min. Cerca de 95% do óleo foi extraído nos primeiros 60 min de operação. Nos outros 60 min, a taxa de extração foi muito baixa, uma vez que o óleo a ser extraído se encontrava no interior das partículas, o que acabou dificultando o processo de transferência de massa.

Assim, pensando em uma maior produtividade na extração, seria recomendado experimentos de 1 h de extração, o que acarretaria em uma diminuição de 5% no rendimento, mas experimento em metade do tempo.

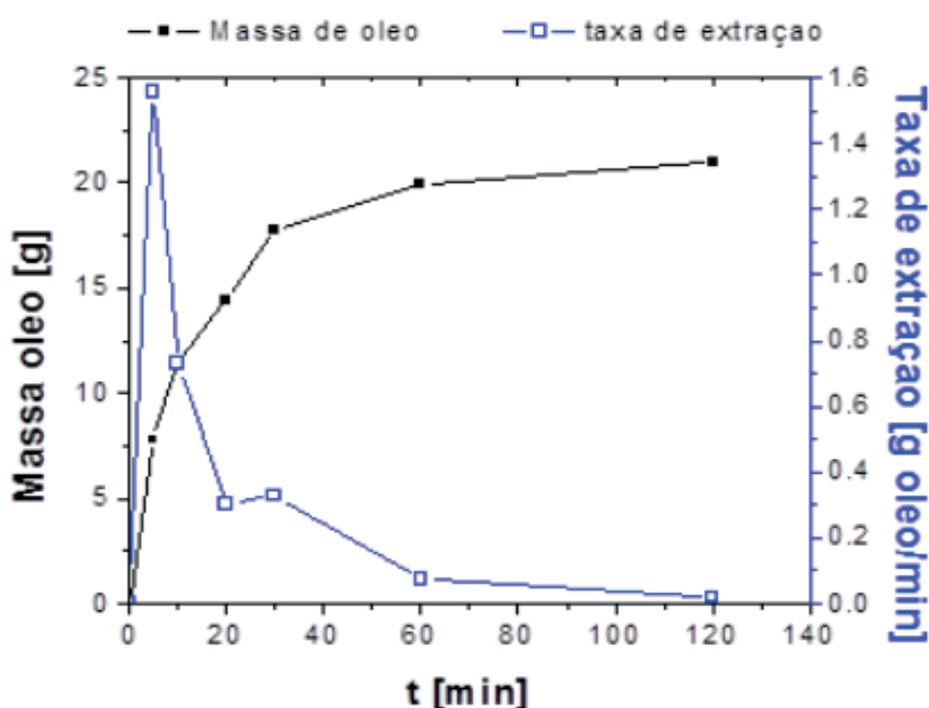


Figura 5: Cinética de extração do óleo de baru.

4 | CONCLUSÃO

O uso do concentrador solar para a aquecimento do solvente na extração do óleo do baru se mostrou uma boa alternativa para redução de custos do processo, uma vez atingiu-se um rendimento de 89,25% em relação ao método convencional, quando empregadas as partículas de menor tamanho.

A vazão de alimentação de 25 mL/min apresentou maior eficiência de extração, devido à boa velocidade relativa entre o fluido e a partícula; e o maior tempo de residência dentro do leito.

O estudo da cinética de extração, feito na vazão de 25 mL/min, mostrou que a maior taxa de extração ocorre nos primeiros 20 minutos de operação, e que 95% do

óleo é extraído nos primeiros 60 min. Assim, recomenda-se realizar extrações de 1 h para uma maior produtividade de óleo extraído.

O uso do óleo de baru possui muitos benefícios para a saúde, desde a prevenção de hipertensão à redução do colesterol LDL (ruim), e sua utilização vem crescendo e ganhando espaço no mercado nacional. Entretanto, a espécie se encontra ameaçada devido à destruição do cerrado brasileiro.

Desta forma, o incentivo ao extrativismo pelas comunidades e cooperativas do cerrado, como por exemplo a extração do óleo e uso da torta como suplemento, pode preservar a espécie e ainda incentivar o replantio dos barueiros.

5 | NOMENCLATURA

D_p	Diâmetro médio de partícula [mm]
Q	Vazão de alimentação de solvente [mL/min]
T_{ar}	temperaturas do ar entre a cobertura de vidro e o leito [°C]
$T_{extrato}$	Temperatura do extrato na saída do leito [°C]
T_{leito}	Temperatura da parede metálica do leito [°C]
H	Rendimento de extração em relação ao Soxhlet [%]

6 | AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

ALVES, A.; Mendonça, A. L.; Caliari, Cardoso-Santiago, R.A. (2010), “**Avaliação química e física de componentes do baru (*Dipteryx alata* Vog.) para estudo da vida de prateleira**”, *Pesq. Agropec. Trop.*, Vol 40, n 3, p.266-273.

CARRAZZA, L. R.; D’ÁVILA, J.C.C. (2010) **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Baru**, Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2ªEd., Brasília.

CAVALCANTE, A. K.; SOUZA, L. B.; HAMAWAKI, O.T. (2011), “**Determinação e Avaliação do Teor de Óleo em Sementes de Soja pelos Métodos de Ressonância Magnética Nuclear e Soxhlet**”, *Bioscience Journal*. Vol 27, n. 1, p.8-15.

GUIMARÃES, R. C. A.; FAVARO, S. P.; VIANA, A. C.A.; BRAGA NETO, J.A.; NEVES, V. A.; HONER, M. R. (2012), “**Study of the proteins in the defatted flour and protein concentrate of baru nuts (*Dipteryx alata* Vog)**”, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Vol 32, n.3, p.464-470.

INPE (2017), “Atlas brasileiro de energia solar”, 2.ed., São José dos Campos –SP.

Silva; L. R. C.; Ribeiro, M. B. M; Oliveira, A. M., Santos, K. G. (2017), “**Estudo da extração de óleo vegetal com solvente em leito fixo empregando energia solar**”, *Anais do XXXVIII ENEMP, Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Maringá – PR.*

TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. (2016), "**Extração por solvente de óleo de amendoim empregando energia solar**", Anais do XXI COBEQ, Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza - CE.

Urias, p. M., Araújo, K.S., Cunha, P.C.R., SANTOS, K.G. (2014), "**Concentrador solar biangular de doze lados: método alternativo para a extração do óleo a partir da semente de pinhão manso**", Anais do V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Belo Horizonte - MG.

APROVEITAMENTO DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DO CAFÉ NA PRODUÇÃO DE BIOCHAR PARA IMOBILIZAÇÃO DE LIPASE *Rhizopus oryzae* E SÍNTESE DE PALMITATO DE CETILA

Data de aceite: 16/03/2020

Danyelle Andrade Mota

Universidade Tiradentes, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial
Aracaju – Sergipe

Jefferson Cleriston Barros dos Santos

Universidade Tiradentes
Instituto de Tecnologia e Pesquisa
Aracaju – Sergipe

Lays Carvalho de Almeida

Universidade Tiradentes, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos
Instituto de Tecnologia e Pesquisa
Aracaju – Sergipe

Álvaro Silva Lima

Universidade Tiradentes, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos
Instituto de Tecnologia e Pesquisa
Aracaju – Sergipe

Laiza Canielas Krause

Universidade Tiradentes, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial
Instituto de Tecnologia e Pesquisa
Aracaju – Sergipe

Cleide Mara Faria Soares

Universidade Tiradentes, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial
Instituto de Tecnologia e Pesquisa
Aracaju – Sergipe

RESUMO: O silverskin do café (SC) é o principal subproduto das indústrias de torrefação de café e uma das alternativas para o uso desse resíduo é a termodegradação por pirólise, que gera como subprodutos o bio-óleo, bio-gás e biochar. O objetivo deste estudo foi utilizar o biochar, oriundo da pirólise do silverskin do café, como suporte para imobilização de lipase de *Rhizopus oryzae* (ROL) e avaliar o biocatalisador imobilizado em reação de esterificação para a síntese de palmitato de cetila. O biochar produzido na pirólise com taxa de aquecimento de 10 ° C/min (BIO 10) apresentou melhor atividade hidrolítica (156 U/g) e conversão de 77,8% para síntese de éster. O potencial de aplicação em reações de esterificação com biocatalisadores imobilizados no biochar foi verificado, sendo uma alternativa para o uso de resíduo do silverskin do café. Estudos devem ser realizados com o objetivo de otimizar as condições de imobilização de enzimas no biochar e aplicação.

PALAVRAS-CHAVE: Silverskin do café; Pirólise; Biochar; Imobilização de lipase.

ABSTRACT: Coffee silverskin (CS) is the main by-product of coffee-roasting industries and one of the alternatives for the use of this residue is thermodegradation through pyrolysis, that generates as a by-products bio-oil, bio-gas and biochar. The purpose of this study was biochar,

derived from coffee silverskin pyrolysis, as a support for *Rhizopus oryzae* lipase (ROL) immobilization and to evaluate the immobilized biocatalizer in esterification reaction for cetyl palmitate synthesis. The biochar from the pyrolysis produced with heating rate of 10 °C.min⁻¹ (BIO 10) presented better hydrolytic activity (156 U/g) and with a conversion of 77,8 % for ester synthesis. The potential for application in esterification reactions with biochars immobilized on biochar was verified as an alternative for the use of coffee silverskin residue. Studies should be performed with the objective of optimizing the immobilization conditions of enzymes in biochar and application.

KEYWORDS: Coffee silverskin; Pyrolysis; Biochar; Immobilization of lipase.

1 | INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas populares mais consumidas em todo o mundo e a segunda maior mercadoria comercializada depois do petróleo. O consumo mundial de café entre 2018-2019, tanto de países produtores como exportadores, estima-se um volume de 165,19 milhões de sacas consumidas, que representaram aumento de 2,1% em relação ao período anterior, que foi de 161,71 milhões de sacas [1]. Porém, o processamento do grão de café gera uma grande quantidade de resíduos como cascas, grãos defeituosos, borra e o silverskin do café [2,3].

O silverskin do café (SC), tegumento fino da camada externa de grãos de café, é o único subproduto gerado durante o processo de torrefação. No entanto, atualmente, esse material não possui valor comercial, sendo principalmente descartado como resíduo industrial e conseqüentemente torna-se passivo ambiental para as empresas de beneficiamento [3]. Atualmente busca-se aproveitar os resíduos de maneira a gerar produtos com alto valor agregado, desta forma o resíduo SC pode ser convertido em produtos com valor agregado por diferentes processos: biológicos, mecânicos ou termoquímicos. Dentre estes, os processos termoquímicos são os mais utilizados, tais como: gaseificação, pirólise e combustão [2]. A pirólise da biomassa residual é uma das estratégias mais promissoras. Esse tratamento é realizado sob ausência de oxigênio originando três subprodutos: bio-óleo, bio-gás e biochar (biocarvão) [2,4].

Estudos indicam o biochar como um material multifuncional devido à sua ampla variedade de aplicações, como: adsorvente alternativo para remoção de metais pesados a partir de solução aquosa, correção do pH dos solos para agricultura [5] e na imobilização de enzimas [4,6–8]. Baseando-se na perspectiva da biocatálise, como alternativa para condições reacionais mais brandas, o uso de resíduos da indústria para produção do biochar poderá ser usado como novo suporte para imobilização de enzimas tem-se tornado uma alternativa promissora. Até o momento existem poucos estudos utilizando o biochar como suporte para imobilização de enzimas. A lipase de *Candida Rugosa* (LCR), lipase *Burkholderia cepacia* (LBC) e lipase pancreática foram imobilizadas em biochar oriundo da pirólise de casca de aveia, semente de goiaba

e resíduo da mandioca, respectivamente [4,6–8]. Entretanto, ainda não foi testado o biochar oriundo da pirólise do silverskin do café.

As lipases (triacilglicerol acilhidrolases E.C. 3.1.1.3) são enzimas que atuam na interface orgânica-aquosa demonstrando níveis consideráveis de atividade e estabilidade em ambientes aquosos e não-aquosos [9]. Diferentes reações são catalisadas por lipases como hidrólise e esterificação. A lipase de *Rhizopus oryzae* (ROL) é uma enzima de origem fúngica e catalisa apenas os ácidos graxos localizados nas posições sn-1 e sn-3 dos triacilgliceróis, classificada assim como uma lipase 1,3 específica [10]. Esta lipase apresenta alto potencial na indústria alimentícia [10,11] Weinheim. Low calorie triacylglycerols (TAG, química fina [12], cosméticos[13], entre outras. Afim de se reutilizar estes biocatalisadores em processos industriais tem-se avaliado diferentes técnicas de imobilização e novos tipos de suportes onde as enzimas são fisicamente confinadas ou localizadas em uma região definida do espaço com retenção de suas atividades catalíticas [14,15]. Dentre as técnicas de imobilização utilizadas para a lipase de *Rhizopus oryzae* (ROL) pode-se citar: adsorção física, ligação covalente e reticulação covalente (Tabela 1.1). A técnica de imobilização e o tipo de suporte pode influenciar nas propriedades físico-químicas do biocatalisador, como difusão e eficiência catalítica em cada sistema de reação específico [9,14].

Tipos de Imobilização	Suportes	Referências
Adsorção	CaCO ₃	[13]
	Resina Eupergit® C	[16]
	Accurel MP 1000	[17]
	Polimetacrilato	[18]
	Polipropileno poroso	[11]
	Osso bovino	[19]
	Resina Relizyme OD/403M	[20,21]
	Lifetech™ AP1090M e Lifetech™ ECR1030M	[12]
	PVA-Alginato	[22]
	Ligação Covalente	Polimetacrilato amino-epóxi
Resinas: Accurel® MP 1000; Eupergit® C; Lewatit® VP OC 1600		[24]
Sepiolite modificada		[25]
Sílica e nanopartículas de sílica		[26]
Epóxi		[27]
Reticulação Covalente	Nanopartículas magnéticas	[28]
	Resina Amberlite™ IRA 96	[10]

Tabela 1.1: Técnicas de imobilização utilizadas para a ROL em diferentes suportes.

A maioria dos suportes utilizados para a imobilização da lipase de *Rhizopus oryzae* (ROL) possuem custo elevado ou são oriundos de síntese inorgânica, ainda existem poucos estudos aproveitando resíduo como por exemplo osso bovino [19] indicando assim a perspectiva do aproveitamento do resíduo agroindustrial com intuito

de se obter suportes de baixo custo e que possam estabilizar as enzimas, como o biochar [4,6–8].

Diante do exposto, o objetivo do trabalho é avaliar o biochar oriundo da pirólise do silverskin do café como suporte para imobilização da ROL em meio aquoso e analisar o potencial deste biocatalisador imobilizado na reação de hidrólise e na síntese de palmitato de cetila. Tendo em vista que, a imobilização da ROL em um suporte de baixo custo constitui uma área sob o ponto de vista econômico e ambiental de interesse.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

O silverskin do café (SC) foi cedido gentilmente por indústria do estado de Sergipe após torrefação dos grãos. A lipase *Rhizopus oryzae* (ROL) foi adquirida comercialmente da Sigma Aldrich (Co, St. Louis, MO, EUA) e armazenada entre 2-8 °C. Outros reagentes a serem utilizados: hexano P.A., 99% (Synth, Brasil), hidróxido de amônio P.A., 27% (Synth, Brasil), etanol comercial, 99,5% (Synth, Brasil), solução de Karl Fisher isenta de piridina (Merck, Alemanha), carbonato de cálcio (Synth, Brasil), Fenolftaleína (Isofar-Duque de Caxias, RJ), hidróxido de sódio (Synth, Brasil), álcool etílico (Dinâmica-Diadema, SP), acetona (Sigma Aldrich - EUA), ácido palmítico (Sigma Aldrich - EUA), álcool cetílico (Sigma Aldrich - EUA) e goma arábica em pó (Sigma Aldrich - EUA). Gás nitrogênio da White Martins (Aracaju, SE, Brasil). O substrato utilizado para as reações de hidrólise foi o azeite de oliva comercial extra virgem com baixa acidez adquirido em mercado local. Demais reagentes químicos foram de grau analítico.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Análise Termogravimétrica da Biomassa Estudada (TG) do Silverskin

A análise por termogravimetria (TG) do silverskin foi realizada pelo equipamento DTG-60H simultâneo com o DTA-TG Shimadzu e analisados no software Thermogravimetric Analyser para analisar o perfil de degradação da biomassa. As seguintes condições operacionais foram utilizadas: razão de aquecimento de 20 °C/min, na faixa de temperatura ambiente a 1000 °C, com aproximadamente uma massa de 10 mg de amostra e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

2.2.2 Pirólise: Produção de Biochar

As pirólises do SC foram realizadas em escala de bancada, utilizando-se um reator de leito fixo com forno vertical após extração do óleo residual via Soxhlet com hexano. Conforme pode ser visualizado na Figura 2.2.2.1, os compostos voláteis (bio-óleo) foram recolhidos em coletores de vidro acoplados na base de cada condensador

e o biochar (biocarvão) mantém-se no interior do reator. Foram utilizadas 50 g de silverskin em três condições de taxa de aquecimento: 10, 30 e 50 °C/min. A vazão do gás inerte nitrogênio foi controlada com fluxo de 100 mL/min. O forno foi aquecido e variou-se apenas a taxa de aquecimento, partindo da temperatura ambiente até temperatura final de pirólise de 550 °C, para possível observação da influência deste parâmetro no rendimento em biochar. As três condições de pirólise foram realizadas em triplicata.

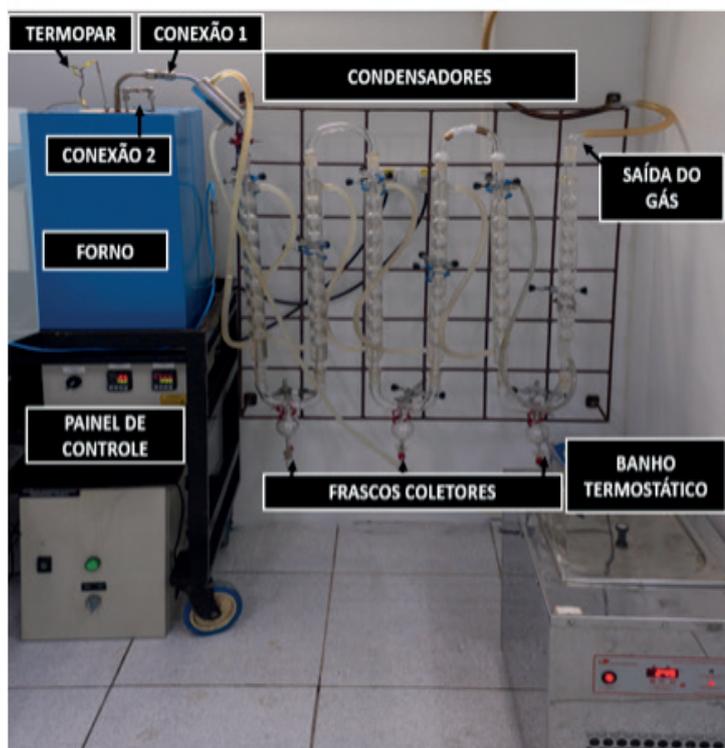


Figura 2.2.2.1: Sistema de pirólise.

Ao término do processo pirolítico, após o arrefecimento do reator, o produto sólido (biochar) foi removido e sua massa medida em balança analítica visando cálculos de rendimento, mediante a Equação 2.2.3.1:

$$\text{Rendimento em biochar (\%)} = \frac{m \times 100}{mA} \quad (2.2.2.1)$$

onde, m é a massa do biochar resultante da pirólise e mA é massa da amostra.

2.2.3 Atividade Hidrolítica

A atividade enzimática das lipases nas formas livre e imobilizadas foi determinada pelo método de hidrólise do azeite de oliva de acordo com o procedimento descrito por Soares et al. [29]. Uma unidade de atividade foi definida como a quantidade de enzima que libera 1 μmol de ácido graxo por minuto de reação, nas condições do ensaio. As

atividades foram expressas em $1 \text{ U/g} = 1 \mu\text{mol/mg}\cdot\text{min}$. Os cálculos foram realizados pela Equação 2.2.3.1:

$$\text{Atividade (U/g)} = \frac{(V_A - V_B) \times N \times 10^3}{t \times m} \quad (2.2.3.1)$$

onde V_A é o volume de KOH gasto na titulação da amostra (mL), V_B é o volume do KOH gasto na titulação do branco (mL), N é a normalidade da solução de KOH, t é o tempo de reação em minutos e m é a massa de enzima livre ou imobilizada (g).

2.2.4 Imobilização da ROL por Adsorção Física em Meio Aquoso

2.2.4.1 Protocolo I

Inicialmente, 10 g de biochar (oriundos das três condições de pirólise) foram embebidas em 50 mL de etanol por 30 min em temperatura ambiente. Após, o excesso de etanol foi removido e os suportes foram então lavadas com 50 mL de tampão fosfato de sódio 5 mM a pH 7 sob filtração a vácuo. A adsorção de ROL nos suportes em um sistema em batelada foi realizada de acordo com estudos anteriores com modificações [30] ionic strength, temperature, initial protein loading, and contact time on the adsorption process and catalytic properties of the biocatalysts was systematically investigated. The catalytic properties of the biocatalysts were determined in the hydrolysis of olive oil emulsion and immobilized protein concentration. Maximum adsorption capacity of 133.9 ± 1.3 mg of protein/g of support using initial protein loading of 150 mg/g was observed after 900 min of incubation at 5 mM buffer sodium acetate pH 5.0 and 25 °C. This biocatalyst presented hydrolytic activity of 443.0 ± 25.2 IU/g of support. Moreover, high esterification activity and operational stability in cetyl linoleate (wax ester. A imobilização consistiu na solução enzimática previamente preparada em solução tampão e o suporte na proporção de 1:20 (m/v). Na solução enzimática foi usada 0,25 g e ROL a partir de testes preliminares. A suspensão foi mantida sob agitação contínua num agitador orbital a 200 rpm. O biocatalisador foi então filtrado e lavados com água destilada. Depois, os biocatalisadores preparados foram secos em dessecador à temperatura ambiente durante 24 h.

2.2.4.2 Protocolo II

A metodologia utilizada para a imobilização da ROL biochar (oriundos das três condições de pirólise) baseia-se no método descrito por Costa et al. [10], com modificações. Inicialmente, adicionaram-se 5 g de biochar em 50 mL de água desionizada, sob agitação magnética, durante 30 minutos, a 50 °C. Em seguida, fizeram-se três lavagens sucessivas do suporte, alternadamente, com 25 mL de

solução aquosa de NaOH 1M e 25 mL de solução aquosa de HCl 1M. No fim, o suporte foi imerso em 100 mL de solução de tampão de fosfato de sódio (0,2 M; pH 7,5). Depois o suporte foi colocado a secar durante 24h no dessecador. Para cada 1 g de biochar adicionou-se 0,25 g de lipase dissolvida em 10 mL de solução tampão de fosfato de sódio (0,2 M; pH 7,5). O sistema foi colocado a 28 °C, sob agitação suave. Depois, os biocatalisadores preparados foram secos em dessecador à temperatura ambiente durante 24 h.

2.2.5 Esterificação para Síntese de Palmitato de Cetila

As reações de esterificação foram conduzidas em reatores fechados em agitador orbital a 41 °C, onde o ácido palmítico e o álcool cetílico (1:1,3) foram diluído em hexano (3 mL do meio reacional). Foram coletadas alíquotas de 100 μ L do meio reacional e foram diluídas em 10 mL de acetona:etanol (1:1). A conversão do éster foi calculada medindo a concentração de ácido residual na mistura reacional, que foi determinada por titulação com NaOH 0,04 N, utilizando como indicador fenolftaleína. A coleta da alíquota do meio reacional foi realizada antes e após a adição do biocatalisador (0,44 g) imobilizado em biochar, com tempo reacional de 15 h [31]. Sendo assim, a porcentagem de esterificação foi calculada como descrito pela Equação 2.2.5.1:

$$\text{Esterificação (\%)} = \frac{V_0 - V_E}{V_0} \quad (2.2.5.1)$$

onde V_0 é o volume gasto de NaOH na titulação do branco e V_E é o volume gasto de NaOH na titulação na amostra com enzima.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Termogravimétrica da Biomassa Estudada (TG) do Silverskin

A Figura 3.1.1 apresenta o resultado da análise termogravimétrica, na qual é possível observar a decomposição dos principais constituintes das biomassas em função da temperatura. A análise térmica revelou ser uma ferramenta importante para investigar a pirólise do resíduo já que o perfil de degradação depende da composição de cada biomassa lignocelulósica. Os termogramas foram divididos em três regiões: Região I (25-200 °C), Região II (200-600 °C) e Região III (600-1000 °C).

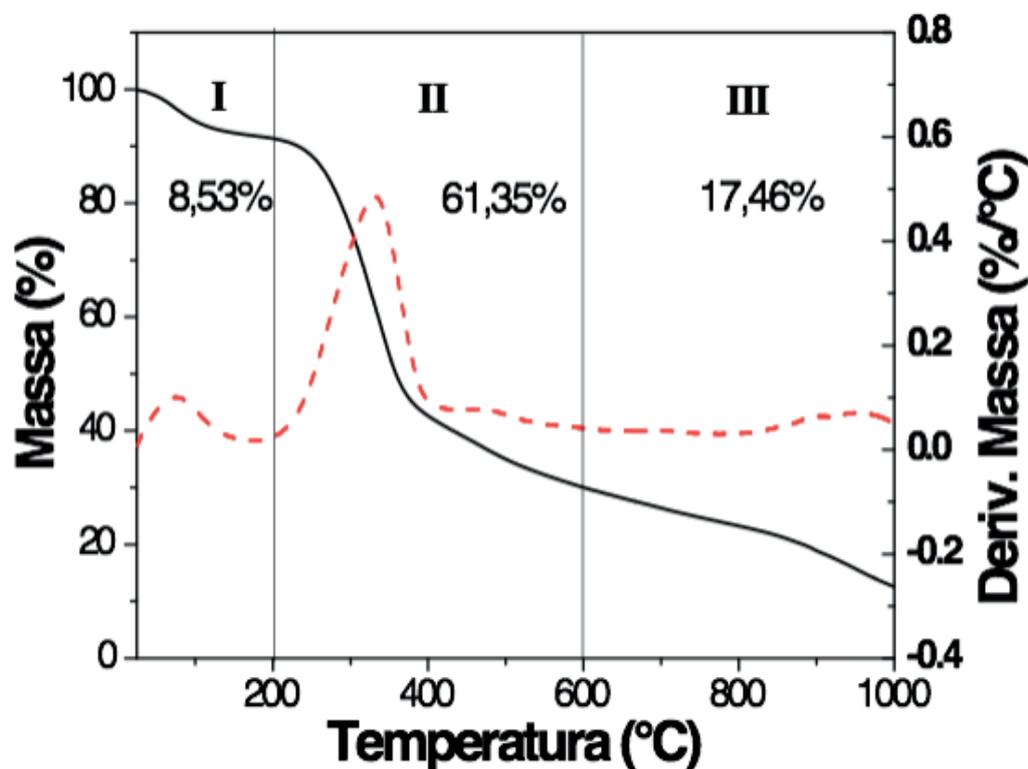


Figura 3.1.1: Resultado da análise de TG (curva em preto) e DTG (curva em vermelho) da biomassa de silverskin de café.

De forma geral a região I na qual temperatura chega até aproximadamente 200 °C ocorre perda de massa associada principalmente à desidratação. A Região II, que compreende entre 200 e 600 °C está vinculada à decomposição de compostos orgânicos. Na região III, ocorre a perda de massa, a qual está associada com as reações completa do material ou sua estabilidade térmica [29].

A biomassa originária do silverskin do café apresentou um perfil de degradação termogravimétrica compatível com a literatura sobre materiais lignocelulósicos, que relata a presença de três eventos relacionados à degradação dos biopolímeros constituintes da biomassa. O primeiro destes eventos refere-se à degradação da hemicelulose, visto que ela é um polímero amorfo e apresenta uma estrutura química que pode ser decomposta em temperaturas mais baixas, na faixa de 200 a 260 °C [2]. Em um segundo momento ocorre à degradação da celulose, que é um homopolímero cristalino constituído de unidades de glicose e, portanto, possui uma maior estabilidade estrutural, demandando maior temperatura para degradá-la, o que acontece entre 240-350 °C [32]. Por fim, dá-se a degradação da lignina, que se decompõe num amplo intervalo de temperatura, entre 280-550 °C, em razão de possuir em sua estrutura diversas ramificações e tamanhos de cadeia [2]. Tendo em vista esses resultados, foi definida a temperatura final de pirólise, devido a essa variação em torno da faixa de temperatura na qual cessaram as perdas de massa significativas por degradação térmica.

3.2 Produção de Biochar

A pirólise com taxa de aquecimento de 10 °C/min apresentou maior rendimento (39,9% ± 0,7) para o biochar, apresentando um desvio padrão de 0,7. As pirólises com taxa de aquecimento de 30 °C/min e 50 °C/min apresentaram um rendimento de 33,9% ± 0,2 e 32% 0,2 em biochar, respectivamente. A partir da análise dos resultados conclui-se que para otimização do processo em maior rendimento de biochar a pirólise realizada a 550 °C com taxa de aquecimento de 10 °C mostrou-se mais viável. A taxa de aquecimento, como parâmetro operacional crítico durante o estágio de pirólise, influencia a natureza e a composição dos produtos finais. A variação da mesma pode influenciar as reações primárias e secundárias, alterando a massa e a transferência de calor. Em baixas taxas de aquecimento, a possibilidade de reações secundárias ocorrerem é mínima, enquanto que em taxas de aquecimento rápida, as reações secundárias tornam-se dominante [33].

Neste estudo foi avaliado o potencial de imobilização em cada biochar oriundo das pirólises do silverskin (produzidos em diferentes taxas de aquecimento) por dois protocolos de adsorção física em meio aquoso. Características como a porosidade, elevada área superficial e baixo teor de toxidade faz do biochar um material promissor para utilização como suporte de imobilização de enzimas [4,6].

3.3 Imobilização da ROL por Adsorção Física em Meio Aquoso

Os perfis de atividades hidrolíticas da ROL imobilizada utilizando o protocolo I nos diferentes biochars, obtidos nas taxas de aquecimento 10°C/min (BIO10), 30 °C/min (BIO30) e 50 °C/min (BIO50), são apresentados na Figura 3.3.1. A atividade hidrolítica máxima foi obtida com o uso de ROL imobilizada no biochar oriundo da pirólise com taxa de aquecimento 10 °C/min (BIO10) com 87 U/g. As imobilizações de ROL nos biochars oriundos da pirólise com taxa de aquecimento 30 °C/min e 50 °C/min apresentaram atividades hidrolíticas similares: 86 U/g (BIO30) e 86 U/g (BIO50), respectivamente.

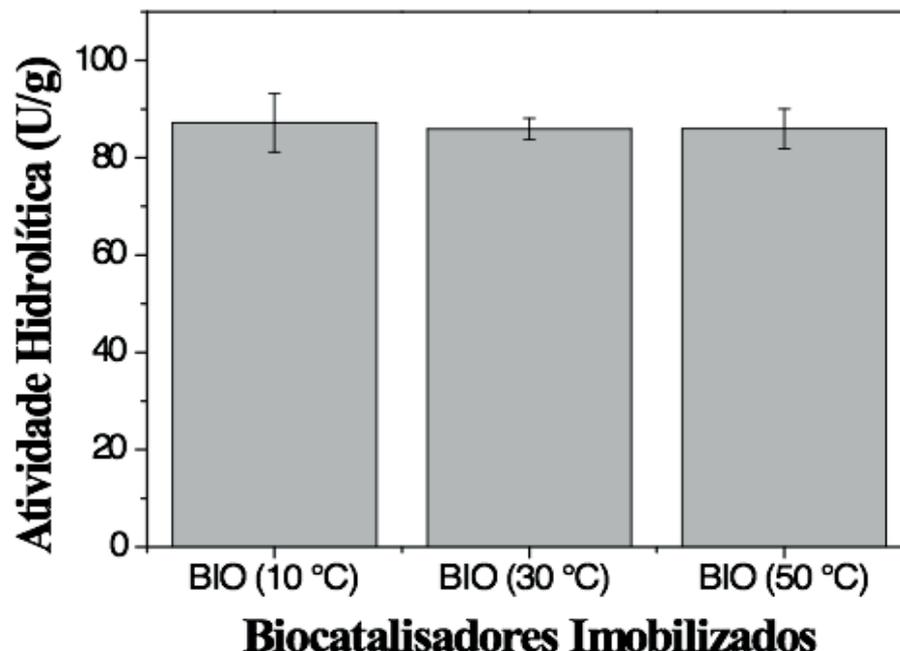


Figura 3.3.1: Atividade hidrolítica da ROL imobilizada nos biochars oriundos da pirólises do silverskin.

De acordo com o suporte e a técnica utilizada, o processo de imobilização pode alterar as propriedades catalíticas da enzima como: atividade, especificidade e seletividade. Logo a redução da atividade catalítica da enzima devido a efeitos difusionais, conformacionais, microambientes e a dessorção das enzimas com o uso, são algumas desvantagens significativas que podem surgir com o procedimento de imobilização [34]. Entretanto, mesmo com os resultados obtidos é interessante a otimização de metodologias para imobilização de ROL em biochar, já que é uma alternativa promissora de suporte para a imobilização de enzimas e pouco discutido na área de biocatálise. González *et al.* [4] relatam a imobilização lipase de *Cândida Rugosa* (LCR) em biochar oriundo da pirólise da casca de aveia e Almeida *et al.* estudaram a imobilização de lipase *Burkholderia cepacia* (LBC) em biochar oriundo da pirólise da semente das goiaba, porém nos estudos citados as imobilizações foram realizadas por adsorção física em meio com solvente orgânico. Dessa forma, foi investigado um novo protocolo para os biochars para que aumente a atividade hidrolítica da ROL imobilizada sem uso de solvente orgânico.

Em relação ao protocolo II de imobilização os perfis de atividades hidrolíticas nos diferentes biochars são apresentadas na Figura 3.3.2. A atividade hidrolítica máxima foi obtida com o uso de ROL imobilizada no biochar oriundo da pirólise com taxa de aquecimento 10 °C/min (BIO10) na reação de hidrólise do óleo de azeite de oliva, com 156 U/g. As imobilizações de ROL nos biochars oriundos da pirólise com taxa de aquecimento 30 °C/min e 50 °C/min apresentaram menores atividades hidrolíticas: 90 U/g (BIO30) e 85 U/g (BIO50), respectivamente.

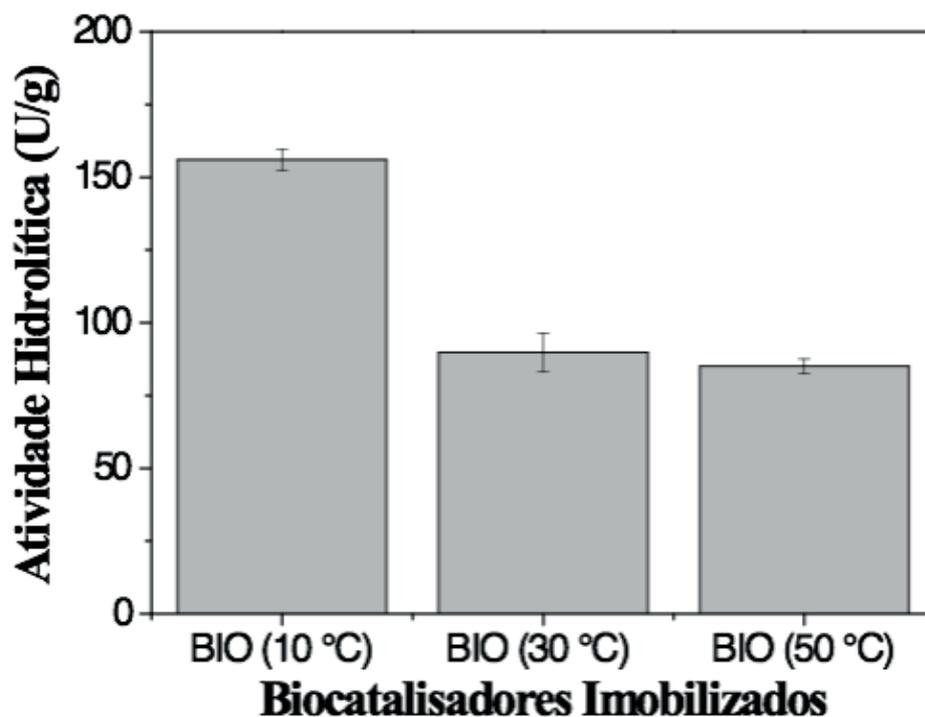


Figura 3.3.2: Atividade hidrolítica da ROL imobilizada nos biochars oriundos das pirólises do silverskin.

A partir dos resultados obteve-se um aumento em 38% da atividade hidrolítica da ROL imobilizada no BIO 10 pelo protocolo II. A atividade hidrolítica máxima em ambos os protocolos ocorreu no biochar produzido na menor taxa de aquecimento, que provavelmente está relacionado a presença de grupos funcionais que não foram degradados no processo de pirólise [4].

Almeida *et al* [6] e González *et al.* [4] imobilizaram LBC e LCR, respectivamente, mas vale ressaltar que a LCR e LBC são lipases não-específicas e apresentaram o maior percentual de hidrólise com maior atividade hidrolítica em óleos vegetais [15]. Logo, devemos levar em consideração as características da enzima e do suporte.

Importante observar que as atividades hidrolíticas das preparações de ROL nos diferentes suportes utilizados neste estudo foram determinadas apenas para avaliar os protocolos de imobilização, mas não indicam qual a preparação possui a maior atividade catalítica em outras reações como a esterificação [10].

3.4 Esterificação para Síntese de Palmitato de Cetila

A reação de esterificação foi realizada com o biocatalisador imobilizado que apresentou melhor atividade hidrolítica do protocolo II: ROL imobilizada em BIO10. A síntese de palmitato de cetila catalisada pelo biocatalisador imobilizado apresentou 77,8 % de taxa de conversão. Na literatura não há relatos de síntese de palmitato de cetila usando o biochar como suporte para a ROL. Guncheva *et al.* [35] utilizou poliuretano na imobilização da LCR por adsorção física e obteve uma conversão de palmitato de cetila de 75 – 97,3% . Logo, os resultados, obtidos pelo novo suporte

(biochar) desenvolvido neste estudo, mostrou-se satisfatório levando em consideração o aproveitamento do resíduo e a conversão obtida comparada com a literatura.

4 | CONCLUSÕES

No presente trabalho constatou-se que a melhor taxa de aquecimento para a produção do biochar foi a de 10 °C/min e o mesmo apresentou-se como melhor suporte para imobilização da ROL por adsorção física em meio aquoso e sua aplicação na síntese de palmitato de cetilia apresentou resultados satisfatórios. O trabalho configurou-se como interessante meio de aproveitamento do resíduo silverskin do café. E o biochar mostrou-se como um subproduto da pirólise ideal para o desenvolvimento suporte para imobilização de lipase. Mais estudos devem ser realizados com o objetivo de otimizar as condições de imobilização e aplicação desses sistemas imobilizados.

REFERÊNCIAS

- [1] L. T. Ferreira, J. Santos, Consumo mundial de café atinge 165 milhões de sacas no ano cafeeiro 2018-2019 - Portal Embrapa, Consum. Mund. Café Atinge 165 Milhões Sacas No Ano Cafe. 2018-2019. (2019). <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/40814481/consumo-mundial-de-cafe-atinge-165-milhoes-de-sacas-no-ano-cafeeiro-2018-2019>.
- [2] S. Polidoro, E. Scapin, E. Lazzari, A. Nunes, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Valorization of coffee silverskin industrial waste by pyrolysis : From optimization of bio-oil production to chemical characterization by GC × GC / qMS, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 129 (2018) 43–52. doi:10.1016/j.jaap.2017.12.005.
- [3] Y. Narita, K. Inouye, Review on utilization and composition of coffee silverskin, Food Res. Int. 61 (2014) 16–22. doi:10.1016/j.foodres.2014.01.023.
- [4] M.E. González, M. Cea, N. Sangaletti, A. González, C. Toro, M.C. Diez, N. Moreno, X. Querol, R. Navia, Biochar Derived from Agricultural and Forestry Residual Biomass : Characterization and Potential Application for Enzymes Immobilization, (2013) 724–732. doi:10.1166/jbmb.2013.1373.
- [5] A. El-Naggar, S.S. Lee, J. Rinklebe, M. Farooq, H. Song, A.K. Sarmah, A.R. Zimmerman, M. Ahmad, S.M. Shaheen, Y.S. Ok, Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects, Geoderma. 337 (2019) 536–554. doi:10.1016/j.geoderma.2018.09.034.
- [6] L.C. Almeida, A.S. Barbosa, A.T. Fricks, L.S. Freitas, Á.S. Lima, C.M.F. Soares, Use of conventional or non-conventional treatments of biochar for lipase immobilization, Process Biochem. 61 (2017) 124–129. doi:10.1016/j.procbio.2017.06.020.
- [7] M. Cea, M.E. González, M. Abarzúa, R. Navia, Enzymatic esterification of oleic acid by Candida rugosa lipase immobilized onto biochar, J. Environ. Manage. 242 (2019) 171–177. doi:10.1016/j.jenvman.2019.04.013.
- [8] L.M.O. Ribeiro, L. Meili, G.N.S.B. Gois, R.M. Almeida, J.L. da S. Duarte, Immobilization of lipase in biochar obtained from Manihot esculenta Crantz, Rev. Ion. (2019) 7–13. doi:10.18273/revion.v32n2-2019001.
- [9] F. Hasan, A.A. Shah, A. Hameed, Industrial applications of microbial lipases, Enzyme Microb. Technol. 39 (2006) 235–251. doi:10.1016/j.enzmictec.2005.10.016.

- [10] C.M. Costa, N.M. Osório, A. Canet, I. Rivera, G. Sandoval, F. Valero, S. Ferreira-Dias, Production of MLM Type Structured Lipids From Grapeseed Oil Catalyzed by Non-Commercial Lipases, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 120 (2018) 1–8. doi:10.1002/ejlt.201700320.
- [11] X. Cao, J. Mangas-Sánchez, F. Feng, P. Adlercreutz, Acyl migration in enzymatic interesterification of triacylglycerols: Effects of lipases from *Thermomyces lanuginosus* and *Rhizopus oryzae*, support material, and water activity, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 118 (2016) 1579–1587. doi:10.1002/ejlt.201500485.
- [12] M. Koutinas, C. Yiangou, N.M. Osório, K. Ioannou, A. Canet, F. Valero, S. Ferreira-Dias, Application of commercial and non-commercial immobilized lipases for biocatalytic production of ethyl lactate in organic solvents, *Bioresour. Technol.* 247 (2018) 496–503. doi:10.1016/j.biortech.2017.09.130.
- [13] M. Sellami, I. Aissa, F. Frikha, Y. Gargouri, N. Miled, Immobilized *Rhizopus oryzae* lipase catalyzed synthesis of palm stearin and cetyl alcohol wax esters: Optimization by Response Surface Methodology, *BMC Biotechnol.* 11 (2011). doi:10.1186/1472-6750-11-68.
- [14] X. Zhao, F. Qi, C. Yuan, W. Du, D. Liu, Lipase-catalyzed process for biodiesel production: Enzyme immobilization, process simulation and optimization, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44 (2015) 182–197. doi:10.1016/j.rser.2014.12.021.
- [15] D.A. Sánchez, G.M. Tonetto, M.L. Ferreira, *Burkholderia cepacia* lipase: A versatile catalyst in synthesis reactions, *Biotechnol. Bioeng.* 115 (2018) 6–24. doi:10.1002/bit.26458.
- [16] P.A. Nunes, P. Pires-Cabral, M. Guillén, F. Valero, S. Ferreira-Dias, Batch operational stability of immobilized heterologous *Rhizopus oryzae* lipase during acidolysis of virgin olive oil with medium-chain fatty acids, *Biochem. Eng. J.* 67 (2012) 265–268. doi:10.1016/j.bej.2012.06.004.
- [17] A. Dutra Madalozzo, L. Sanvido Muniz, A.M. Baron, L. Piován, D. Alexander Mitchell, N. Krieger, Characterization of an immobilized recombinant lipase from *Rhizopus oryzae*: Synthesis of ethyl-oleate, *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 3 (2014) 13–19. doi:10.1016/j.bcab.2013.12.005.
- [18] S.H. Duarte, G.L. del Peso Hernández, A. Canet, M.D. Benaiges, F. Maugeri, F. Valero, Enzymatic biodiesel synthesis from yeast oil using immobilized recombinant *Rhizopus oryzae* lipase, *Bioresour. Technol.* 183 (2015) 175–180. doi:10.1016/j.biortech.2015.01.133.
- [19] A.L. Clementz, G. Del Peso, A. Canet, J.C. Yori, F. Valero, Utilization of discard bovine bone as a support for immobilization of recombinant *Rhizopus oryzae* lipase expressed in *Pichia pastoris*, *Biotechnol. Prog.* 32 (2016) 1246–1253. doi:10.1002/btpr.2321.
- [20] A. Canet, K. Bonet-ragel, M.D. Benaiges, F. Valero, A. Canet, K. Bonet-ragel, M.D. Benaiges, F. Valero, A. Canet, F. Valero, Biodiesel synthesis in a solvent-free system by recombinant *Rhizopus oryzae* : comparative study between a stirred tank and a packed-bed batch reactor, *Biocatal. Biotransformation.* 0 (2017) 000. doi:10.1080/10242422.2016.1278211.
- [21] A. Canet, M.D. Benaiges, F. Valero, P. Adlercreutz, Exploring substrate specificities of a recombinant *Rhizopus oryzae* lipase in biodiesel synthesis, *N. Biotechnol.* 39 (2017) 59–67. doi:10.1016/j.nbt.2017.07.003.
- [22] P. Muanruksa, P. Kaewkannetra, Combination of fatty acids extraction and enzymatic esterification for biodiesel production using sludge palm oil as a low-cost substrate, *Renew. Energy.* 146 (2020) 901–906. doi:10.1016/j.renene.2019.07.027.
- [23] K. Bonet-ragel, A. Canet, M.D. Benaiges, F. Valero, Effect of acyl-acceptor stepwise addition strategy using alperujo oil as a substrate in enzymatic biodiesel synthesis, (2017). doi:10.1002/jctb.5399.

- [24] C. Tecelão, M. Guillén, F. Valero, S. Ferreira-Dias, Immobilized heterologous *Rhizopus oryzae* lipase: A feasible biocatalyst for the production of human milk fat substitutes, *Biochem. Eng. J.* 67 (2012) 104–110. doi:10.1016/j.bej.2012.06.001.
- [25] P.A. Nunes, P. Pires-Cabral, M. Guillén, F. Valero, D. Luna, S. Ferreira-Dias, Production of MLM-type structured lipids catalyzed by immobilized heterologous *Rhizopus oryzae* lipase, *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* 88 (2011) 473–480. doi:10.1007/s11746-010-1702-y.
- [26] M. Ashjari, M. Mohammadi, R. Badri, Selective concentration of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid from fish oil with immobilized/stabilized preparations of *Rhizopus oryzae* lipase, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 122 (2015) 147–155. doi:10.1016/j.molcatb.2015.08.017.
- [27] M. Ashjari, M. Mohammadi, R. Badri, Chemical amination of *Rhizopus oryzae* lipase for multipoint covalent immobilization on epoxy-functionalized supports: Modulation of stability and selectivity, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 115 (2015) 128–134. doi:10.1016/j.molcatb.2015.02.011.
- [28] J. feng Zhao, J. ping Lin, L. rong Yang, M. bin Wu, Enhanced Performance of *Rhizopus oryzae* Lipase by Reasonable Immobilization on Magnetic Nanoparticles and Its Application in Synthesis 1,3-Diacylglycerol, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 188 (2019) 677–689. doi:10.1007/s12010-018-02947-2.
- [29] C.M.F. Soares, O.A. DOS Santos, H.F. DE Castro, F.F. DE Moraes, G.M. Zanin, Studies on Immobilized Lipase in Hydrophobic Sol-Gel, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 113–116 (2004) 307–319.
- [30] M.D. Alves, F.M. Aracri, É.C. Cren, A.A. Mendes, Isotherm, kinetic, mechanism and thermodynamic studies of adsorption of a microbial lipase on a mesoporous and hydrophobic resin, *Chem. Eng. J.* 311 (2017) 1–12. doi:10.1016/j.cej.2016.11.069.
- [31] M.C. LISBOA, C.A. RODRIGUES, D.O. GAMA, A.S. BARBOSA, S. MATTEDI, A.A. MENDES, C. DARIVA, E. FRANCESCHI, Á.S. LIMA, C.F.M. SOARES, OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE PALMITATO DE CETILA UTILIZANDO LIPASE DE *Burkholderia cepacia* IMOBILIZADA EM AEROGEL MODIFICADO COM LÍQUIDO IÔNICO PRÓTICO, in: COBEQ 2018, 2018: pp. 2231–2234. doi:10.5151/cobeq2018-pt.0589.
- [32] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras, Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials : A review, *Carbohydr. Polym.* 90 (2012) 735–764. doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
- [33] Z. Xiong, Y. Wang, S.S.A. Syed-hassan, X. Hu, H. Han, S. Su, Effects of heating rate on the evolution of bio-oil during its pyrolysis, *Energy Convers. Manag.* 163 (2018) 420–427. doi:10.1016/j.enconman.2018.02.078.
- [34] N.R. Mohamad, N.H.C. Marzuki, N.A. Buang, F. Huyop, R.A. Wahab, An overview of technologies for immobilization of enzymes and surface analysis techniques for immobilized enzymes, *Biotechnol. Biotechnol. Equip.* 29 (2015) 205–220. doi:10.1080/13102818.2015.1008192.
- [35] M. Guncheva, E. Tashev, D. Zhiryakova, T. Tosheva, N. Tzokova, Immobilization of lipase from *Candida rugosa* on novel phosphorous- containing polyurethanes: Application in wax ester synthesis, *Process Biochem.* 46 (2011) 923–930. doi:10.1016/j.procbio.2011.01.002.

ANÁLISE DA PERDA AO FOGO DE CORPOS DE PROVA CERÂMICOS FORMULADOS COM CINZA LEVE PROVENIENTE DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL PULVERIZADO

Data de submissão: 02/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Gabryella Cerri Mendonça

Universidade Federal do Pampa

Bagé – Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/2974936554745206>

Cristiano Correa Ferreira

Professor Associado da Universidade Federal do Pampa

Bagé – Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/9557604599954155>

Flávio André Pavan

Professor Associado da Universidade Federal do Pampa

Bagé – Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/1180133581175682>

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi analisar o resultado do ensaio de perda ao fogo de corpos de prova cerâmicos, formulados com cinza leve proveniente da gaseificação, em leito fluidizado, do carvão mineral pulverizado. Os corpos de prova cerâmicos foram formulados com um tratamento sem adição de cinza (formulação A0) e quatro tratamentos com percentuais crescentes de cinzas (CG5 – 5% de cinza, CG10 – 10% de cinza, CG20 – 20% de cinza, CG30 – 30% de cinza). Os produtos foram fabricados por prensagem,

após, foram secos de forma natural e artificial e queimados na temperatura de 800°C onde a rampa de aquecimento foi de 80°C por hora, e quando foi atingida a temperatura desejada permaneceram no forno por 3 horas. O ensaio da determinação de perda ao fogo seguiu os procedimentos da norma M - CIENTEC – 028 (1995). O resultado final mostra que a medida que se aumenta a porcentagem de cinza leve adicionada aumenta-se também a perda ao fogo, isto ocorre de forma mais evidente a partir da formulação CG5. Pode se dizer também que é viável utilizar a cinza leve proveniente da gaseificação em função dos índices de perda ao fogo obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: perda ao fogo. Cerâmica vermelha. Gaseificação. Carvão mineral.

FIRE LOSS ANALYSIS OF CERAMIC TESTING BODIES FORMULATED WITH LIGHT GRAY FROM GASIFICATION OF SPRAYED MINERAL COAL

ABSTRACT: The objective of this study was to analyze the results obtained by the fire loss test of ceramic test pieces, formulated with fly ash from fluidized gasification of pulverized mineral coal. The clay samples were formulated with five percent fly ash: clay in natura (A0), clay plus 5% fly ash (CG5), clay plus 10% fly ash (GC10), clay plus 20% fly ash (GC20) and Clay plus

30% fly ash (CG30). The products were manufactured by pressing, then were dried in a naturally and artificially, and burned at a temperature of 800°C where the heating rate was 80°C per hour, and when the desired temperature was reached, they remained in the oven for 3 hours. The fire loss determination test followed the procedures of standard M - CIENTEC - 028 (1995). The final result shows that as the percentage of fly ash added increases, the fire loss also increases, and becomes more evident from the CG5 formulation. It can also be said that it is feasible to use the light ash from gasification as a function of the fire loss indexes obtained.

KEYWORDS: Loss to fire. Red ceramic. Gaseification. Mineral coal.

1 | INTRODUÇÃO

Segundo Peterson (2016) a incorporação de resíduos às massas argilosas pode ser benéfica tanto para o material quanto para o meio ambiente, reduzindo, dessa forma, os impactos ambientais.

De acordo com Domenico (2013) a gaseificação é uma tecnologia limpa e interessante, pois é eficiente e ambientalmente correta. O processo de gaseificação via leito fluidizado tem alta eficiência na troca de calor (EICHLER, 2015). Porém, uma de suas desvantagens é a produção de cinzas com altos teores de carbono (LORA, 2013).

Dias (2017) apresenta na sua investigação que as cinzas leves ou volantes contendo granulometria entre 0,01 e 100 µm, são compostas heterogeneamente de silicatos, aluminossilicatos e outros óxidos metálicos além de carbono não convertido (char), que é arrastado junto às cinzas por gases produzidos.

A sinterização é um processo que ocorre sob elevadas temperaturas e transforma um conjunto de partículas em um corpo íntegro de maior resistência. Já, o processo de queima é uma reação química exotérmica para a liberação de calor. De acordo com Nicolau (2014) a distribuição de temperatura imposta aos produtos ao longo do tempo desempenha um papel muito importante na qualidade final esperada.

A perda ao fogo é a quantificação da perda de massa do material cerâmico após a etapa de queima. (M-CIENTECC – 0 – 28,1995.)

Diante disso, a pesquisa visa adicionar resíduo (cinza leve gaseificada) à massa argilosa, com o intuito de verificar as alterações nos índices de perda ao fogo, bem como, avaliar possíveis aplicações na fabricação de produtos para a construção civil.

2 | DESENVOLVIMENTO

Para a realização deste trabalho, primeiramente foram coletadas as matérias-primas, a argila em uma olaria de pequeno porte localizada em Bagé-RS e a cinza leve no laboratório de Carboquímica da UNIPAMPA/Bagé-RS conforme Figura 1 (a) e

(b) respectivamente.

Nessa pesquisa inicialmente foi realizada a análise química das matérias-primas (argila *in natura* e cinza leve gaseificada de carvão mineral) por fluorescência de raios – X.

A argila não passou pelo processo de sazonalamento, ou seja, possui altos teores de matéria orgânica, e a partir das análises química e mineralógica detectou-se que a argila tem características caulinita.

O processo de preparação dos corpos de prova cerâmicos iniciou-se pelo pré-tratamento das matérias-primas através da moagem da argila em um moinho de martelo Figura 1 (c), seguido pelo peneiramento até passar na peneira de 100 mesh, Figura 1 (d). No final ocorreu o quarteamento para uma homogeneização da argila e da cinza, Figura 1 (e). A cinza leve foi apenas quarteada, pois a sua granulometria já se assemelhava com a da argila.

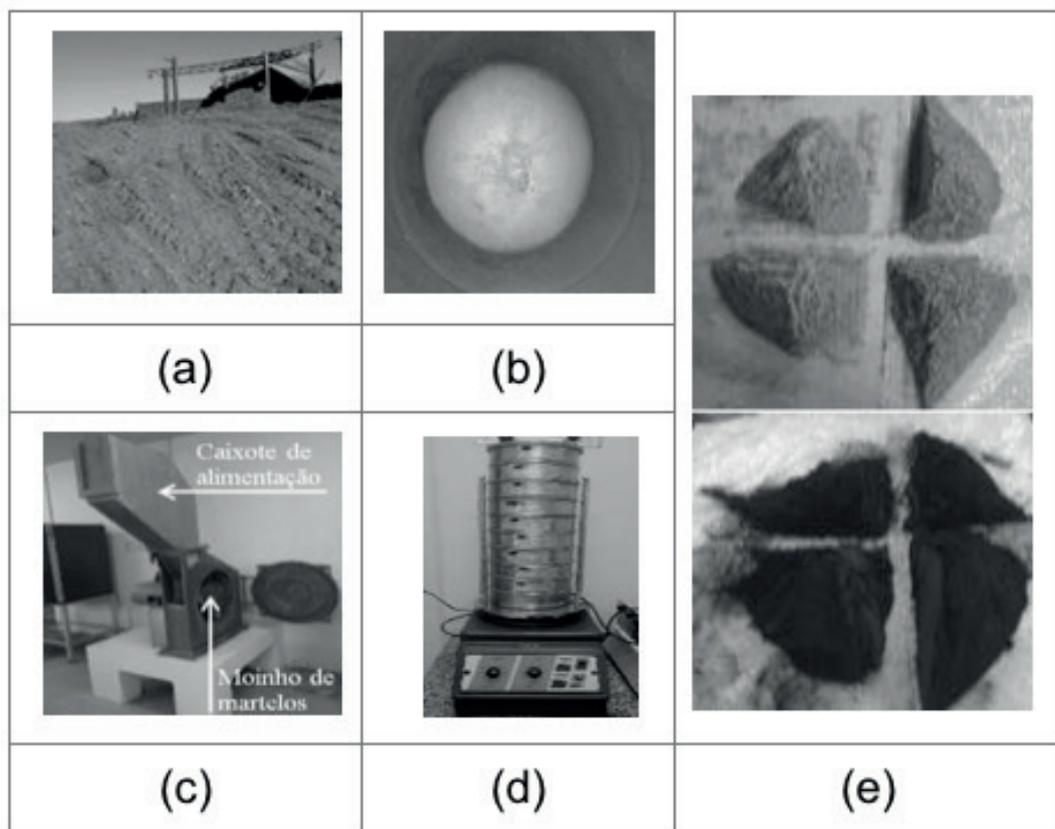


Figura 1 – Preparação do material cerâmico.

Fonte: Os autores, 2017.

A argila e a cinza foram misturadas em quantidades percentuais de massa conforme a Tabela 1:

Formulação	Argila <i>in natura</i> (%)	Cinza leve (%)
A0	100	0
CG5	95	5
CG10	90	10

CG20	80	20
CG30	70	30

Tabela 1 – Percentuais das formulações.

Fonte: Os autores, 2017.

Em seguida adicionou-se 5% em peso (massa de umidade / massa seca) de água em cada formulação para atingir a plasticidade necessária, e separadas em sacos plásticos por 24 horas para a sua homogeneização.

A fabricação dos corpos de prova ocorreu pelo processo de prensagem, conforme Figura 2 (a). As cargas submetidas para a realização da conformação foram de 5 a 6 toneladas. Para cada formulação foram realizados 30 corpos de prova, como mostra a Figura 2 (b).

Após, na etapa de secagem, utilizou-se dois procedimentos respectivamente: de maneira natural, em temperatura ambiente, de aproximadamente 28°C por 24 horas, e artificialmente, em mufla a uma temperatura de 110°C por 24 horas.

Logo a seguir, os corpos de prova foram pesados em uma balança eletrônica e medidos com um paquímetro, neste procedimento anotou-se a MASSA 1 (M1) e após foram colocados no forno para serem queimados, Figura 2 (c). Para o processo de queima, utilizou-se um patamar de 80°C por hora e quando chegou na temperatura final de 800°C, os corpos de prova permaneceram por 3 horas no forno. Finalmente foram pesados e medidos novamente, nos mesmos aparelhos, anotando-se a MASSA 2 (M2).

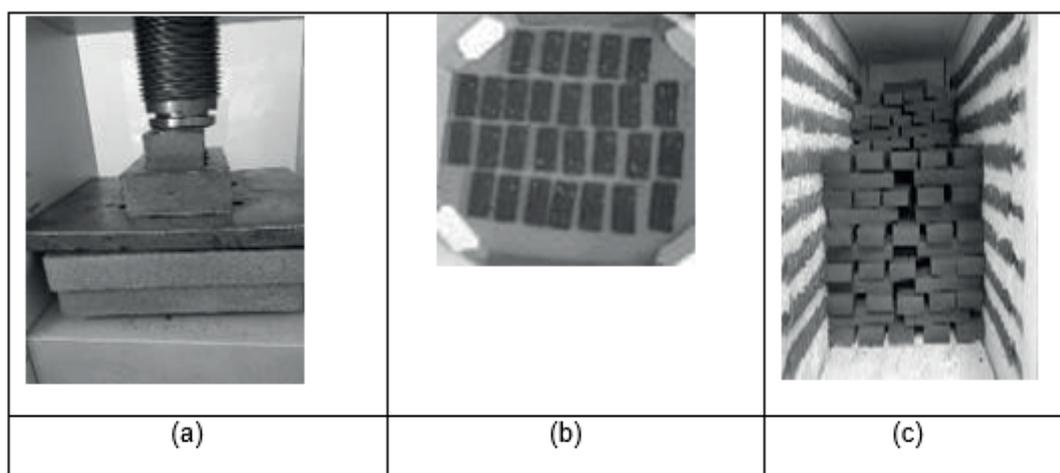


Figura 2 – Etapas de fabricação e queima do material cerâmico.

Fonte: Os autores, (2017).

O ensaio para determinação da perda ao fogo seguiu a norma M - CIENTEC – 028 (1995), em que primeiramente secou-se os corpos de prova naturalmente e artificialmente, após as secagens pesou-os e determinou-se sua massa, adotando-a de M1. Procedeu-se a queima com regime de aquecimento controlado até a temperatura

máxima em aquecimento constante, específico para materiais cerâmicos, permanente durante 3 horas nessa temperatura. Após, submeteu-se ao resfriamento natural e à medida que a temperatura chega até aproximadamente 50°C são transferidos ao dessecador até chegar a temperatura ambiente. Por fim, pesou-se novamente os corpos de prova e obtêm-se a sua massa, adotando-a de M2. O cálculo do resultado é apresentado na Equação 01 abaixo:

$$Pf (\%) = \frac{M1-M2}{M1} \times 100 \quad [\text{Eq. 01}]$$

Onde Pf é a perda ao fogo, M1 massa do corpo de prova seco à 110 °C e M2 a massa do corpo de prova após a sinterização (M-CIENTEC, C-028, 1995). Foi realizada uma média tanto da M1 quanto da M2 para a obtenção do resultado do ensaio de perda ao fogo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta o resultado da análise química das matérias-primas.

Compostos	Argila	Cinza
SiO ₂	57,54	51,48
Al ₂ O ₃	12,15	10,88
Fe ₂ O ₃	11,77	2,73
K ₂ O	2,67	1,41
MgO	1,12	0,38
CaO	1,11	1,60
TiO ₂	0,81	0,83
Na ₂ O	0,24	0,43
P ₂ O ₅	0,09	0,43
ZrO ₂	0,07	0,023
SO ₃	0,07	3,83
MnO	0,04	-
SrO	0,03	-
Rb ₂ O	0,03	-
ZnO	0,03	-
C	-	26,80

Tabela 2 – Fluorescência de raios – X da argila in natura e cinza leve gaseificada.

Fonte: Os autores (2017).

A partir da Tabela 2 observa-se que na argila há uma maior quantidade de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. De acordo com Quintana (2000) e Kniess (2005) esses percentuais na

composição são característicos do argilomineral caulinita. Em relação a cinza, percebe-se a presença de uma maior porcentagem de SiO_2 , seguida de C, que é devido a gaseificação efetuada via leito fluidizado. A presença de SO_3 indica que provavelmente os corpos de prova irão apresentar uma patologia conhecida por eflorescência, em que devido a presença de compostos com enxofre os materiais cerâmicos apresentam, quando em contato com a água, manchas brancas em sua superfície.

A análise de perda ao fogo foi realizada por meio da média aritmética de 5 corpos de prova para cada formulação.

A seguir a Tabela 3 apresenta os resultados de perda ao fogo e seus respectivos desvios padrão.

	A0	CG5	CG10	CG20	CG30
Pf (%)	4,530	6,890	8,418	13,043	15,061
Desvio Padrão	0,003	0,004	0,291	0,015	0,019

Tabela 3 – Resultado da perda ao fogo.

Fonte: Os autores, (2017).

A Figura 3 mostra o gráfico dos resultados apresentados na Tabela 3, em que é mais fácil de visualizar relação de perda ao fogo com a adição de resíduo.

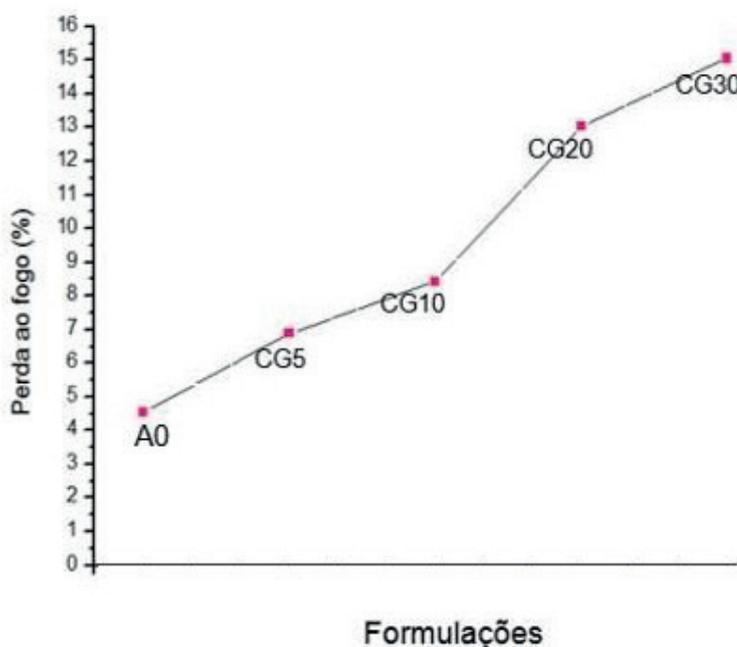


Figura 3 – Resultado da perda ao fogo.

Fonte: Os autores, 2017.

Analisando a Tabela 2 e gráfico da Figura 3 percebe-se que quanto maior foi a quantidade de cinza adicionada na formulação, mais alto foi a perda ao fogo. Esses valores de perda ao fogo são semelhantes aos encontrados por Medeiros (2014), em que na mesma faixa de temperatura a perda ao fogo variou de 5 a 10,5%.

De acordo com o trabalho de Zanin (2013), os índices obtidos de perda ao fogo foram muito parecidos, no entanto, a temperatura de queima utilizada neste trabalho foi de 950°C. Uma explicação para o aumento da porcentagem de perda ao fogo desses produtos pode estar relacionada a elevada presença de C detectada na análise de fluorescência de raios - X.

Segundo Paschoal (2004, p.41 *apud* MÁS, 2002), a elevada perda ao fogo se caracteriza pela elevada quantidade de matéria orgânica presente. Na Tabela 3 é possível destacar que as formulações A0, CG5 e CG10 tem uma baixa perda ao fogo, devido a presença de componentes magros, ou seja, cerca de 60% de silte e areia, uma argila rica em quartzo e menos plástica, podendo ser caracterizada também como um material redutor de plasticidade. As formulações CG20 e CG30 têm elevada perda ao fogo, devido a uma alta taxa de matéria orgânica ou calcária.

4 | CONCLUSÃO

Conclui-se que é viável utilizar a cinza leve proveniente da gaseificação em função dos índices de perda ao fogo obtidos. No entanto, alerta-se que é possível melhorar as propriedades dessas matérias – primas se em outras etapas fizermos o sazonalamento na argila, bem como, queimar os corpos de prova em outras temperaturas.

REFERÊNCIAS

DIAS, Y. R. et al. CARACTERIZAÇÃO PRÉVIA DAS CINZAS VOLANTES, COPRODUTO DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA-RS. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 8, n. 2, 2017.

DOMENICO, M. D. et al. Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio. 2013.

EICHLER, P. et al. Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica. **Química Nova**, v. 38, p. 828-835, 2015.

KNIESS, C. T. Desenvolvimento e caracterização de materiais cerâmicos com adição de cinzas pesadas de carvão mineral. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

LORA, E. E. S. et al. Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. _____ **Biocombustíveis. 1ª. ed. Itajubá: UNIFEI**, 2013.

M-CIENTEC. C-028: Materiais cerâmicos - Determinação da perda ao fogo. Porto Alegre - RS, 1995.

MEDEIROS, F. K.; AQUINO, R. C. A.; RODRIGUES, A. M. T.; SILVA, H. C.; DIAS, I. B. C.; FERREIRA, H. S. Produção de Tijolos Maciços e Placas Cerâmicas de Revestimento com Adição de Óleo Lubrificante Usado. **Cerâmica Industrial**, v. 19, p. 38–45, 2014.

NICOLAU, V. D. P. A Importância da Curva de Queima em Fornos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial** v. 17, n. 2, p. 2–5, 2014.

PASCHOAL, J.A.A. **Estudos de parâmetros de qualidade para a cerâmica estrutural vermelha. 2004. 188 p.** Tese de Doutorado. Dissertação

(Mestrado). Programa de Pós graduação em Construção Civil da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

PETERSON, M. et al. Estudo da incorporação de cinza proveniente da queima de lenha de eucalipto na formulação de massa de uma indústria cerâmica estrutural do sul-catarinense. **Revista da UNIFEBE**, v. 1, n. 15, p. 9-17, 2016.

QUINTANA, L. M. H. Avaliação de Matérias-Primas e Produtos Cerâmicos da Região de Bagé (RS). Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2000.

ZANIN, T. L.; KLITZKE, W.; LUZ JR., L. F. L. Estudo da influência da adição de cinzas de carvão mineral nas propriedades da cerâmica vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 59, n. 350, p. 231-234, Junho 2013.

ESTABILIDADE E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE POLPA DE CUPUAÇU (*THEOBROMA GRANDIFLORUM*) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E TEMPERATURAS

Data de submissão: 12/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Simara Ferreira Borges

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
São Luís – MA
<http://lattes.cnpq.br/4823064487456553>

Harvey Alexander Villa Velez

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
São Luís – MA
<http://lattes.cnpq.br/9207609617198847>

Romildo Martins Sampaio

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
São Luís – MA
<http://lattes.cnpq.br/0196794551426360>

Valkerline Pinto Pires

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
São Luís – MA
<http://lattes.cnpq.br/2340190320639864>

Audirene Amorim Santana

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Engenharia Química
São Luís – MA
<http://lattes.cnpq.br/7431678688628387>

RESUMO: O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) é uma fruta com alta demanda comercial nas Regiões Norte de Nordeste do Brasil. No entanto, sua industrialização é recente e pouco se conhece sobre as características físicas da polpa e de seus coprodutos. Assim, este trabalho de pesquisa tem como objetivo estudar o comportamento reológico da polpa de cupuaçu em função do teor de sólidos solúveis totais (2, 6 e 12 °Brix) e temperatura (10, 35 e 60 °C). As medidas experimentais foram realizadas em viscosímetro Brookfield e o modelo reológico de Ostwald-de-Waelle foi ajustado aos dados experimentais de viscosidade aparente e taxa de deformação. O modelo utilizado teve um bom ajuste aos dados experimentais. A polpa de cupuaçu apresentou tendência de diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, comportando-se como fluido não-newtoniano com caráter pseudoplástico. Além disso, analisou-se ainda a energia de ativação comprovando-se que a equação de Arrhenius pode ser utilizada no estudo da influência da temperatura da polpa em questão. Finalmente, fez-se o estudo de estabilidade da polpa *in natura*, observando-se que a turbidez é diretamente proporcional a velocidade de homogeneização da mesma.

PALAVRAS-CHAVE: Energia de ativação. Polpa de Cupuaçu. Propriedades Reológicas. Viscosidade aparente.

STABILITY AND REOLOGICAL BEHAVIOR OF CUPUAÇU PULP (*THEOBROMA GRANDINFLOSUM*) IN DIFFERENT CONCENTRATIONS AND TEMPERATURES

ABSTRACT: Cupuaçu (*Theobroma grandiniflorum*) is a fruit with high commercial demand in the Northeast of Brazil. However, its industrialization is recent, and little is known about the physical characteristics of the pulp and its co-products. Thus, this research work aims to study the rheological behavior of cupuaçu pulp as a function of total soluble solids content (2, 6 and 12 ° Brix) and temperature (10, 35 and 60 ° C). Experimental measurements were performed using a Brookfield viscometer and the Ostwald-de-Waele rheological model was adjusted to the experimental data of apparent viscosity and strain rate. The model used had a good fit to the experimental data. Cupuaçu pulp tended to decrease apparent viscosity with increasing strain rate, behaving as non-Newtonian fluid with pseudoplastic character. In addition, the activation energy was analyzed, proving that the Arrhenius equation can be used to study the influence of the pulp temperature in question. Finally, the *in natura* pulp stability study was made, observing that the turbidity is directly proportional to the speed of homogenization.

KEYWORDS: Activation energy. Cupuaçu pulp. Rheological properties. Viscosity apparent.

1 | INTRODUÇÃO

As frutas tropicais vêm trazendo grande destaque na indústria de alimentos, em grande parte, pelas características de sabor, aroma e possibilidades de utilização doméstica e agroindustrial da sua polpa.

A produção de frutas tropicais da Mata Atlântica e da Amazônia cresceu e se expandiu nos últimos anos, isso se deve ao grande número de variedades de frutas com sabores exóticos e palatáveis que foram comercializadas, contribuindo para o desenvolvimento dessas regiões (SILVA et al., 2013). Nesse contexto, o cupuaçuzeiro (*theobroma grandiniflorum*), que tem como fruto o cupuaçu, nativo da Amazônia Oriental, tem sido destaque dentre tais frutas (GODIM et al., 2001).

Com o aumento da produção dessas frutas surgiu a necessidade de se obter produtos que pudessem ser armazenados devido a perecibilidade e sazonalidade desses alimentos. Isso tornou a produção de polpas de frutas congeladas um importante segmento da cadeia produtiva, favorecendo o uso pleno de frutas mesmo na entressafra (SANTOS e BARROS, 2012; SANTOS et al., 2014).

A reologia estuda a resposta de um material à aplicação de uma tensão ou deformação externa. Logo, fica claro que em relação ao processamento dessas frutas, o conhecimento de suas propriedades físico-químicas, estabilidade e propriedades reológicas é fundamental para o dimensionamento de tubulações e sistemas de bombeamento, agitação e mistura, entre outros, a fim de permitir a otimização do processo (CABRAL et al., 2007).

A importância da polpa de cupuaçu como uma das principais formas de consumo do fruto evidencia a necessidade de conhecer ainda mais sobre suas propriedades reológicas, contribuindo para melhorias no seu processamento. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a estabilidade da polpa de cupuaçu (*theobroma grandiniflorum*) e o seu comportamento reológico com diferentes teores de sólidos solúveis totais (2, 6 e 12 °Brix) e temperaturas (10, 35 e 60 °C), ajustando matematicamente o modelo que melhor explica o comportamento da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria prima e preparação das amostras

Na pesquisa foi utilizada polpa de cupuaçu adquirida em um mercado local da cidade de São Luís – MA, observando como critério de seleção o grau de maturação, o tamanho e a forma típica dos frutos. Após a aquisição, os frutos foram descascados manualmente até a remoção completa da casca. Como o cupuaçu é uma fruta sazonal, a polpa foi removida, colocada em sacos plásticos de polietileno com capacidade para 100 g e armazenados em freezer a -20 °C. A polpa *in natura*, sem adição de água ou de conservantes, teve sua concentração de sólidos solúveis (12°Brix) medida inicialmente com um refratômetro. A partir desse valor definiu-se a diluição a ser aplicada na polpa *in natura* para se alcançar um teor de sólidos solúveis totais de 2 e 6 °Brix.

2.2 Estudo reológico e modelagem matemática

A polpa de cupuaçu em diferentes concentrações de sólidos solúveis totais (2, 6 e 10 oBrix) foi submetida a análise do seu comportamento reológico nas temperaturas de 10, 35 e 60 °C, e taxas de deformação variando na faixa de 0,333 a 3,333 s⁻¹. Os experimentos foram conduzidos com um viscosímetro Brookfield (modelo DV-II + Pro, Brookfield, USA) acoplado a um banho termostático (modelo ALB 250 C, Tecnal, Brasil).

Os reogramas obtidos foram ajustados empregando-se o modelo matemático de Ostwald-de-Waele (Lei da Potência), de acordo com a Eq. (1), junto à viscosidade para fluidos não newtonianos (Eq. 2).

$$\tau = k\dot{\gamma}^{\eta} \quad (1)$$

$$\mu = k\dot{\gamma}^{\eta-1} \quad (2)$$

onde, τ é a tensão de cisalhamento (Pa), μ é a viscosidade dinâmica (Pa.s), η é o índice de comportamento (adimensional), $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s⁻¹) e k é o

índice de consistência (Pa.s) (GENOVESE et al., 2007).

O modelo foi ajustado aos valores experimentais de viscosidade aparente em função da taxa de deformação com o auxílio do software MATLAB, utilizando-se para a simulação dos dados experimentais as funções “nlinfit” e “nlparci” considerando a alternativa “robust” de análise. A função nlinfit utiliza o algoritmo Gauss-Newton com modificações de Levenberg-Marquardt para mensurar a iterativamente dos valores da resposta e recalculando o ajuste com base nos mínimos quadrados para um modelo não linear, enquanto a função nlparci estima os intervalos de confiança dos parâmetros do ajuste ($\alpha = 95\%$).

Utilizou-se como critério de avaliação do melhor ajuste do modelo aos dados experimentais o coeficiente de determinação (R^2) e o Erro Relativo Médio (MRE, %) Eq.(3).

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^m \frac{|Y_i - Y_i^*|}{Y_i} \quad (3)$$

onde, Y_i e Y_i^* representam os valores experimentais e calculados, respectivamente, e m é o número de valores experimentais.

Para a avaliação do efeito da temperatura sobre os valores da viscosidade aparente da polpa de cupuaçu foi utilizada a equação de Arrhenius:

$$\kappa = \kappa_0 \exp\left(\frac{E_a}{R(T + 273.15)}\right) \quad (4)$$

onde κ_0 é uma constante empírica, κ é o índice de consistência (Pa.s), E_a é a energia de ativação (J / mol), R é a constante universal dos gases (8,314 J / mol K) e T é a temperatura (oC).

2.3 Estabilidade física

A turbidez da polpa de cupuaçu foi estudada para avaliar a estabilidade das fibras da polpa quando submetidas à redução do tamanho das partículas. A polpa de cupuaçu foi diluída em água na proporção de 1:4 e homogeneizada a 25 °C em homogeneizador Ultra Turrtec (modelo TE-102, Tecnal, Brasil), usando rotações de 0, 1000 e 2000 min^{-1} por 10 minutos. Em seguida, foi submetida à centrifugação durante 10 min. A absorvância do sobrenadante foi determinada a 660 nm utilizando um espectrofotômetro. A turbidez foi determinada pela quantidade de luz absorvida pelas partículas suspensas. Assim, maiores leituras de absorvância correspondem a uma maior turbidez (OKOTH et al., 2000, SILVA et al., 2012).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Reologia da polpa

A tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros do modelo reológico de Ostwald-de-Waelle, ajustados aos dados experimentais, para diferentes teores de sólidos solúveis totais (2, 6 e 12 °Brix) e temperaturas (10, 35 e 60 °C). O ajuste do modelo reológico aos dados experimentais gerou valores de $R^2 \geq 0,988$ e $MRE < 10\%$, indicando que o modelo pode ser utilizado para estimar os dados reológicos da polpa de cupuaçu nas condições estudadas. Ao fazer a análise reológica da polpa de cupuaçu com taxas de deformação de 0,3 a 100 min^{-1} e temperaturas de 20 a 70 °C, Ferreira et al. (2008) constataram que o modelo de Ostwald-de-Waelle foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando valores de $R^2 > 0,94$.

Concentração	T (oC)	K (Pa.s)	η	R2	MRE (%)
2 °Brix	10	83,7	0,245	0,991	4,539
	35	69,3	0,221	0,990	5,068
	60	75,3	0,158	0,988	8,032
6 °Brix	10	1151,4	0,270	0,993	3,301
	35	1250,9	0,130	0,998	3,078
	60	874,57	0,318	0,993	4,313
12 °Brix	10	7343,3	0,306	0,999	1,137
	35	6614,1	0,217	0,999	1,882
	60	4825,7	0,192	0,999	1,940

Tabela 1 – Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waelle para polpa de Cupuaçu

O índice de comportamento (η) mostrou valores de $0,12 < \eta < 0,32$, caracterizando à polpa como fluido pseudoplástico. Ferreira et al. (2008) encontraram valores de η entre 0,23 e 0,42, para polpa de cupuaçu integral submetidas à taxas de deformação de 0,3 a 300 s^{-1} e temperaturas de 10 a 60 °C. Cabral et al. (2002), ao estudarem o comportamento reológico da polpa de cupuaçu peneirada, também obtiveram comportamento não-newtoniano de caráter pseudoplástico.

O índice de consistência k variou com a concentração de sólidos solúveis totais e com a temperatura. Os valores de k diminuíram com o aumento da temperatura e aumentaram para as maiores concentrações de sólidos, comportamento esperado. Sousa et al. (2014) também verificaram a mesma tendência na análise reológica da polpa de pequi a 6, 8, 10 e 12 °Brix, e 25, 30, 35, 40, 45 e 50 °C.

Para todas as temperaturas e concentrações houve um decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de deformação, como demonstrado nas figuras 1, 2 e 3. Estes resultados podem ser atribuídos ao maior alinhamento das partículas na direção da tensão aplicada que tornam a resistência ao movimento cada vez menor. Além disso, percebeu-se ainda uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura e um aumento da viscosidade com o aumento no teor de sólidos solúveis totais. Reduções da viscosidade com o aumento da temperatura também foram relatadas por

Guimarães e Mascigrande (2011), em polpas congeladas de açaí e juçara a diferentes temperaturas de estudo, e por Torres et al. (2003), com polpa de umbucujá (*Spondias* spp.), a temperaturas de 10 a 60 °C.

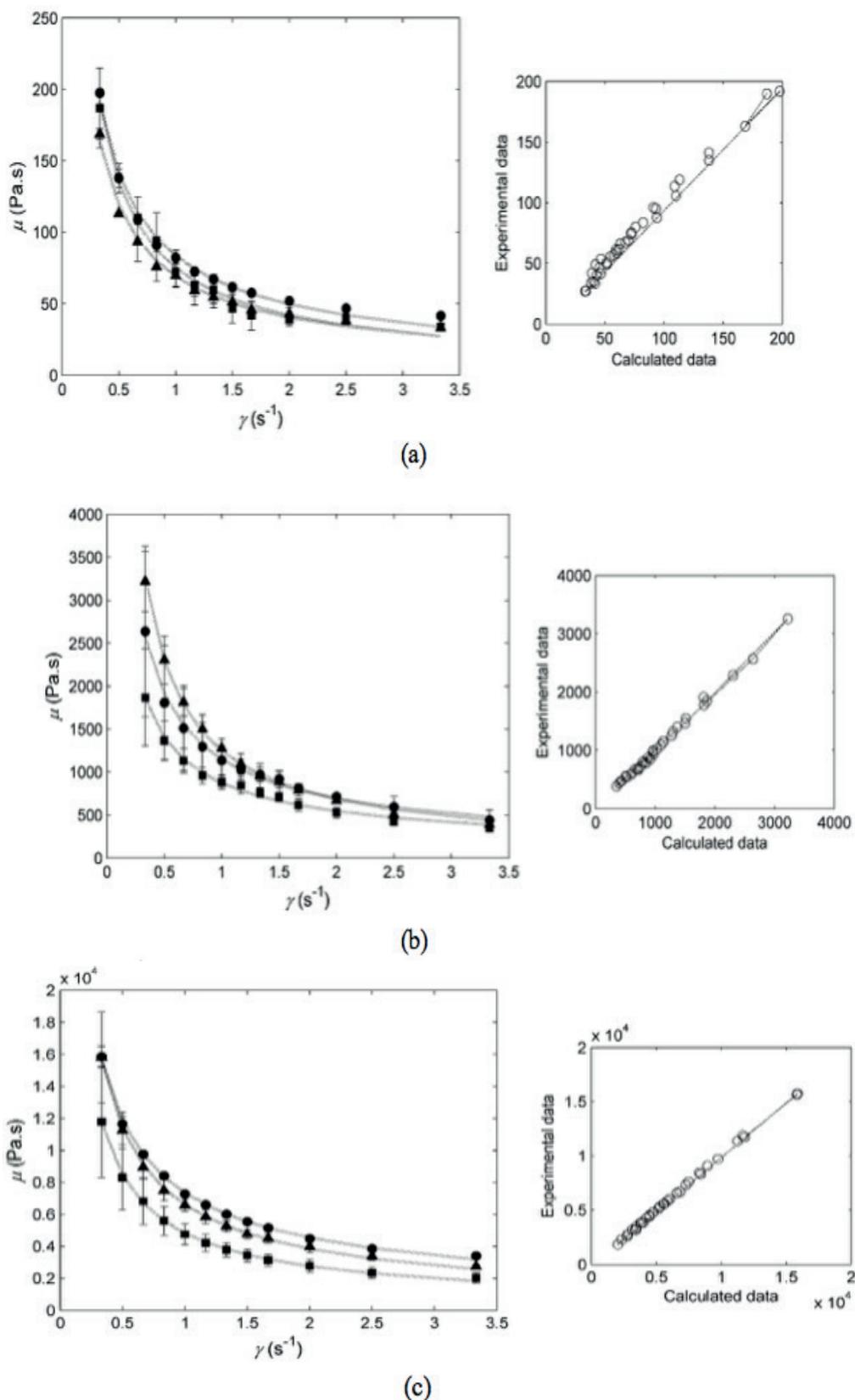


Figura 1 – Resultados experimentais da viscosidade aparente em função da taxa de deformação, para as temperaturas de 10°C (●), 35°C (■) e 60°C (▲) e concentração 2 °Brix (a), 6 °Brix (b) e 12 °Brix (c). Linhas (---) indicam valores calculados pelo modelo Lei da Potência.

3.2 Efeito da temperatura e cálculo da Energia de Ativação

De acordo com Bezerra et al. (2009) os valores da energia de ativação (E_a) indicam a sensibilidade da viscosidade aparente com a variação da temperatura. Dessa forma, altos valores de energia de ativação mostram uma grande variação da viscosidade aparente com a temperatura.

A energia de ativação é a energia necessária para que uma reação ocorra. Quanto maior a energia de ativação mais energia deve ser aplicada a fim de promover a reação desejada. Para a reologia, a energia de ativação afeta na viscosidade aparente do fluido através do aumento ou diminuição da temperatura. Assim, havendo um aumento da temperatura a energia de ativação também aumenta e, portanto, a viscosidade aparente do fluido diminui e o escoamento tende a ser mais rápido (PEREIRA; QUEIROZ; FIGUEIREDO, 2003). As energias de ativação mostraram tendência de aumento com o aumento dos sólidos solúveis totais como mostrado na Tabela (2). Os valores de energia de ativação aqui encontrados foram similares aos descritos na literatura para estudos com polpas de frutas. Alexandre (2002), ao analisar o comportamento reológico da polpa de açaí integral, obteve $E_a = 6,28$ kJ/mol. Ferreira et al. (2002) estudaram o comportamento reológico da polpa de goiaba integral e obtiveram um valor de 6,11 kJ/mol. Por sua vez, Pereira et al. (2008) alcançaram uma energia de ativação de 6,15 kJ/mol, trabalhando com polpa de umbu.

°Brix	E_a (kJ/mol)	R^2
2	2393,49	0,980
6	24374,21	0,970
12	3772,19	0,990

Tabela 2 - Energias de ativação para a polpa de cupuaçu.

3.3 Análise de turbidez

A Figura 4 mostra a relação da turbidez com a velocidade de homogeneização. A turbidez variou de 0,3 a 1.3 de absorvância. Os resultados indicaram que a turbidez é diretamente proporcional à velocidade de homogeneização da polpa de cupuaçu, nas condições estudadas. Tal comportamento pode ser atribuído à maceração do tecido vegetal no processo de homogeneização, o que enfraquece as ligações de hidrogênio existentes entre os polissacarídeos ainda presentes nas partículas. Assim, o gel péctico da parede celular é parcialmente destruído, com a consequente perda de adesividade intercelular na lamela medial. Este efeito é acompanhado por um aumento na solubilidade dos polissacarídeos pécticos, provavelmente devido a sua degradação e distribuição de íons na superfície das partículas (BINNER et al., 2000, NG e WALDRON, 1997). Como resultado, há uma perda de integridade estrutural da parede celular e da lamela medial (STOLLE-SMITS et al., 1997), resultando em conexões fracas entre os resíduos celulares restantes. Assim, a desintegração mecânica das

partículas por aplicação de agitação a alta velocidade causa um aumento na turbidez da polpa de cupuaçu. Os valores de turbidez encontrados neste estudo foram próximos aos descritos por Amstalden (1992) para suco concentrado de laranja.

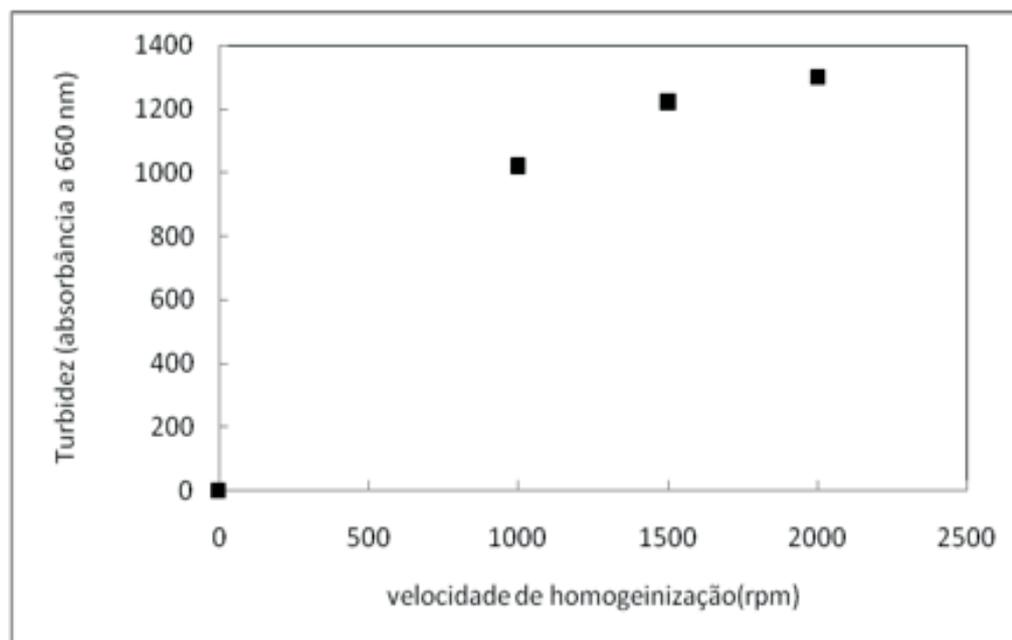


Figura 4- Turbidez versus velocidade de homogeneização para polpa de cupuaçu

4 | CONCLUSÃO

De forma geral, a polpa de cupuaçu mostrou um decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de deformação em todas as temperaturas e concentrações avaliadas, apresentando assim um comportamento reológico do tipo pseudoplástico. O modelo de Ostwald-de-Waele ajustou bem os dados experimentais em todas as condições estudadas, exibindo altos valores de R² e baixos valores de MRE, indicando que o modelo em questão pode ser utilizado para estimar os dados reológicos da polpa de cupuaçu. A equação de Arrhenius se mostrou adequada para expressar a influência da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de cupuaçu, apresentando R² ≥ 0,970. O estudo da estabilidade foi realizado por meio dos testes de turbidez. Os resultados demonstraram que a turbidez aumentou com o aumento da velocidade de homogeneização.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, D. **Conservação da polpa de açaí através da tecnologia de obstáculos e caracterização reológica**. 149f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentação) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2002.

AMSTALDEN, L.C. **Estudo sobre a ação da pectinesterase em suco de laranja**. 200f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP,

Campinas, 1992.

BEZERRA, J. R. M. V.; RIGO, M.; DEMCZUK JUNIOR, B.; CÓRDOVA, K. R. V. **Estudo do Efeito da Temperatura nas Propriedades Reológicas da Polpa de Morango (*Fragaria ananassa*)**. Revista *Ambiência*, Guarapuava, v. 5, n. 1, p. 37-47, 2009.

BINNER, S.; JARDINE W.G.; RENARD, C.M.C.G.; JARVIS, M.C. **Cell wall modifications during cooking os potatoes and sweet potatoes**. *Journal of Science of Food na Agriculture*, v.80, n.2, p.216-218, 2000.

CABRAL, M.F.P.; QUEIROZ, A.J.M. FIGUEIRÊDO, R.M.F. **Comportamento reológico da polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum schum.*) peneirada**. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v.4, n.1, p.37-40, 2002.

CABRAL, R.A.F., ORREGO-ALZATE, C.E., GABAS, A.L., TELIS-ROMERO, J., **Rheological and thermophysical properties of blackberry juice**, *Food. Sci. Technol.*, 27, 589-595; 2007.

FERREIRA, G. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; MAIA, M. C. A. **Efeito da Temperatura e Taxa de Cisalhamento nas Propriedades de Escoamento da Polpa de Cupuaçu (*T.grandiflorum Schum*) integral**. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal, v. 30, n. 2, p. 385-389, 2008.

FERREIRA, G.M.; QUEIROZ, A.J.M.; CONCEIÇÃO, R.S.; GASPARETTO, C.A. **Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba**. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, v. 4, p.175-184, 2002.

GENOVESE, D.B.; LOZANO, J.E.; RAO, M.A. **The rheology of colloidal and noncolloidal fo- od dispersions**. [s.n]. v. 72. *Journal of Food Science*, p. 11-20, 2007.

GODIM, T.M. S; TOMAZINI, M.J; CAVALCANTE, M.J. B; SOUZA, J.M.L. **Aspectos da produção de cupuaçu**. Embrapa, Rio Branco, dezembro, 2001.

GUIMARAES, D.H.P., MASCIGRANDE, D.D., **Polpas de jussara e açaí: diferenças reológicas em função da temperatura e teor de sólidos suspensos**, *Rev. Pesq. Apli. Agrotec.*, 4, 169-181, 2011.

HOLDSWORTH, S. D. **Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review**. *Trans. I. Chem. E., Part. C*, p.139-78, 1993.

NG, A., WALDRON, K.W., **Effect of Steaming on Cell Wall Chemistry of Potatoes (*Solanum tuberosum* Cv. Bintje) in Relation to Firmness**, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 3411-3418, 1997.

OKOTH, M.W. KAAHWA, A.R. IMUNGI, J.K. **The effect of homogenization, stabilizer and amylase on cloudiness of passion fruit juice**. [s.n] v. 11, *FoodControl*, 2000, p. 305-311. Oscillatory shear behavior of umbu pulp. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.12, n.1, p.87-90, 2008.

PEREIRA, E.A.; BRANDÃO, E.M.; BORGES, S.V.; MAIA, M.C.A. **Influence of concentration on the steady and oscillatory shear behavior of umbu pulp**. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.12, n.1, p.87-90, 2008.

PEREIRA, E.A.; QUEIROZ, A.J.M.; FIGUEIREDO, R.M.F. **Comportamento reológico de mel da abelha urucu (*Melipona scutellaris*, L.)**. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, [sn] n.2, v.5, 2003.

STOLLE-SMITS, T., BEEKHUIZEN, J.G., RE COURT, K., VORAGEN, A.G.J., VAN DIJK, C., **Changes in Pectic and Hemicellulosic Polymers of Green Beans (*Phaseolus vulgaris* L.) during Industrial Processing**, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 4790-4799, 1997.

SANTOS, D.P., BARROS, B.C.V., **Hygienic health profile of pulp fruit produced in rural community**

and offered a school lunch, Rev. Bras. Tecnol. Ind., 6, 747-756, 2012.

SANTOS, J.S.d., SANTOS, M.L.P.d., AZEVEDO, A.d.S., **Validação de um método para determinação simultânea de quatro ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta eficiência em polpas de frutas congeladas**, Quím. Nova, 37, 540-544, 2014.

SILVA, L.M.R., Maia, G.A., Sousa, P.A.H., Afonso, M.R.A., Gonzaga, M.L.C., and Carmo, J.S.C., **The effect of temperature on rheological behavior of cashew apple, mango and acerola mixed nectars**, "Rev. Acad: Ciênc. Anim.", 11, 85-93, 2013.

SOUSA, E. P.; QUEIROZ, A.J.M.; FIGUEIRÊDO, R.M. F. LEMOS D.M. **Comportamento reológico e efeito da temperatura da polpa de pequi em diferentes concentrações**. Braz. J. Food Technol., Campinas, v. 17, n. 3, p. 226-235, jul./set, 2014.

TORRES, L.B.V., Queiroz, A.J.M., FIGUERÊDO, R.M.F. **Viscosidades aparentes de polpas de umbu-cajá, concentrada a 10 °C**, Rev. Bras. Prod. Agro., 5, 161-168, 2003.

ESTIMATIVA DE VARIÁVEIS DE ESTADO EM MODELO DE HIDRÓLISE DE MATÉRIAS GRAXAS

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Camila Santana Dias

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química (PPGEQ)

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/2323233702721580>

Leandro Santos Monteiro

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ)

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/1473089897349088>

Bruno Marques Viegas

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos (PPGEP)

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/1196600058247902>

Diego Cardoso Estumano

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos (PPGEP)

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/5521162828533153>

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química

Belém – Pará

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

RESUMO: A hidrólise de matérias graxas, constitui importante etapa no processo de obtenção de biocombustíveis via rota de hidroesterificação. A fim de contribuir para a abrangência de suas potenciais aplicações, este trabalho avalia a cinética de reação utilizando o filtro de partícula SIR, com objetivo de obter estimativas de parâmetros e variáveis de estado. As análises foram executadas variando-se o número de partículas utilizadas e as incertezas atribuídas ao modelo e às medidas. A análise de tais variações mostraram não ser interessante atribuir valores muito baixos, como 5%, para incerteza de modelo, a fim de que o fenômeno de empobrecimento da amostra seja evitado. O erro RMS, aponta o filtro de partícula SIR como eficaz para análise da cinética química de hidrólise de matérias graxas e que o modelo empregado foi capaz representar o fenômeno físico mesmo em cenários em que não haviam medidas para todas as variáveis de estado ou eram elevadas as incertezas atribuídas a elas.

PALAVRAS-CHAVE: Filtro de Partícula, SIR, Hidrólise de matérias graxas

ESTIMATION OF STATE VARIABLES IN FATTY MATTER HYDROLYSIS

ABSTRACT: The hydrolysis of fatty materials is an important step in the process of obtaining biofuels via the hydroesterification route. To

contribute to the scope of its potential applications, this work evaluates the reaction kinetics using the SIR particle filter, with the objective of obtaining parameter and state variable estimates. The analyses were performed by varying the number of particles used and the uncertainties attributed to the model and measurements. The analysis of such variations showed that it was not interesting to assign very low values, such as 5%, to model uncertainty, so that the phenomenon of sample impoverishment could be avoided. The RMS error points out the SIR particle filter as effective for analysis of chemical kinetics of fatty matter hydrolysis and that the model employed was able to represent the physical phenomenon even in scenarios where there were no measurements for all state variables or were elevated. uncertainties attributed to them.

KEYWORDS: Particle filter, SIR, hydrolysis of fatty materials.

1 | INTRODUÇÃO

O interesse em processos que possuam etapas mais eficientes e baratas para obtenção de biocombustíveis engajam a demanda por constantes pesquisas nessa área. A hidroesterificação, é um processo considerado recente dentro deste contexto, e vem se estabelecendo como uma forma de contornar problemas relacionados aos métodos convencionais de produção de biocombustíveis a partir de óleos e gorduras.

A etapa de hidrólise dentro da rota de hidroesterificação possibilita o uso de qualquer material graxo, independente da acidez e umidade que possuam, permitindo a utilização tanto de insumos com algum grau de refino como rejeitos. Desta forma, há um grande diferencial ao se comparar a hidroesterificação a outros processos convencionais, como a transesterificação, que exige matérias primas semi-refinadas, além de apresentar dificuldades de separação entre biodiesel e glicerina (TAPANES et al., 2013).

A glicerina, por sua vez pode ser aplicada em muitos processos e produtos, tais como: produção de biogás, indústria médico farmacêutica, indústria de cosmético (emoliente), indústria química na produção de emulsificantes, solventes para tintas e vernizes, lubrificante, compósitos (plásticos biodegradáveis) e substrato para processos biotecnológicos. Além destas aplicações, a glicerina é também uma matéria prima potencial para a produção de hidrogênio (H₂) e gás de síntese (BATISTELLA et al., 2011).

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo aplicar o filtro de partícula SIR no processo de estimativa de posterioris das variáveis de estado (VE) de um modelo que visa representar cinética da reação de hidrólise de matérias graxas a fim de contribuir para a abrangência de suas potenciais aplicações.

2 | HIDRÓLISE DE MATÉRIAS GRAXAS

A hidrólise é geralmente descrita na literatura como uma sequência de reações reversíveis, onde o triglicerídeo é hidrolisado a diglicerídeo, este a monoglicerídeo e então ao glicerol, formando ácidos graxos em todas as etapas. Alguns pesquisadores (PINTO e LANÇAS, 2006; PATIL et al., 1988) concordam em afirmar que trata-se de uma reação homogênea de primeira ordem que ocorre na fase oleosa. O estudo de Moquim e Temelli (2007) detalha essa reação em etapas reversíveis, conforme as Equações (2.1)-(2.4):



Com TAG, DAG, MAG, FFA e GLY, representando triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres e glicerol, respectivamente. A reação (2.4) pode ocorrer em altas temperaturas na mistura de óleos. Baseado nas Equações (2.1) – (2.4) a taxa de transformação para cada um dos componentes pode então ser descrita pelas seguintes equações diferenciais

$$\frac{d[TAG]}{dt} = -k_5[TAG][MAG] + k_6[DAG]^2 - k_7[TAG][H_2O] + k_8[DAG][FFA] \quad (2.5)$$

$$\frac{d[DAG]}{dt} = k_5[TAG][MAG] - k_6[DAG]^2 + k_7[TAG][H_2O] - k_8[DAG][FFA] - k_9[DAG][H_2O] + k_{10}[MAG][FFA] \quad (2.6)$$

$$\frac{d[MAG]}{dt} = -k_5[TAG][MAG] + k_6[DAG]^2 + k_9[DAG][H_2O] - k_{10}[MAG][FFA] - k_{11}[H_2O][MAG] - k_{12}[GLY][FFA] \quad (2.7)$$

$$\frac{d[FFA]}{dt} = k_7[TAG][H_2O] - k_8[DAG][FFA] + k_9[DAG][H_2O] - k_{10}[MAG][FFA] + k_{11}[H_2O][MAG] - k_{12}[GLY][FFA] \quad (2.8)$$

$$\frac{d[GLY]}{dt} = k_{11}[H_2O][MAG] - k_{12}[GLY][FFA] \quad (2.9)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -k_7[TAG][H_2O] + k_8[DAG][FFA] - k_9[DAG][H_2O] + k_{10}[MAG][FFA] - k_{11}[H_2O][MAG] + k_{12}[GLY][FFA] \quad (2.10)$$

O modelo cinético descrito nas Equações (2.5)-(2.10), conforme descrito por Moquim e Temelli (2007), foi utilizado neste trabalho sob o ponto de vista da inferência bayesiana, de modo a inferir sobre as variáveis de estado.

3 | PROBLEMA INVERSO

A solução de um problema inverso consiste na determinação de causas desconhecidas baseada na observação de seus efeitos. Em contraste com o correspondente problema direto, cuja solução envolve encontrar efeitos baseando-se numa completa descrição de suas causas (ALIFANOV, 1994; HADAMARD, 1923).

Por ter abrangência interdisciplinar, os estudos na área de problemas inversos têm construído ao longo dos anos, um relevante número de aplicações e metodologias capazes de fazer correspondência entre um modelo matemático e seus dados experimentais. Seu uso faz parte de um novo paradigma de pesquisa, em que as simulações computacionais e dados experimentais não são realizadas isoladamente, mas sim de forma interativa, a fim de que o máximo de informações sobre o problema físico em questão seja obtido com as duas análises (SILVA NETO e MOURA NETO, 2013; OZISIK e ORLANDE, 2000).

4 | INFERÊNCIA BAYESIANA

Para que um determinado sistema ou processo possa ser analisado é necessário que se tenham informações a seu respeito, por exemplo, valores de quantidades físicas capazes de se autodescrever e descrever seus ambientes. Nesse sentido, dois tipos

de fontes de informação estão disponíveis: o conhecimento a priori e conhecimento empírico. Este último é o conhecimento obtido pela observação. Já o conhecimento *a priori* é o conhecimento que se tinha antes de uma dada observação se tornar disponível (isto não implica que o conhecimento a priori seja obtido sem qualquer observação). A combinação destes, por sua vez, leva ao conhecimento da posteriori. A *posteriori* traz informações mais precisas e completas se comparada ao conhecimento empírico sozinho. Uma vez que nem sempre o que se observa em um sistema, pode ser representado de maneira explícita, tornando a medida direta de seus sinais pouco acessíveis ou mesmo ineficientes (HEIJDEN et al., 2004). A abordagem sob a ótica Bayesiana permite a combinação dessas duas fontes de informações: *a priori* e o que pode ser medido experimentalmente, a fim de obter inferências na forma de distribuição de probabilidade a posteriori a respeito dos parâmetros do modelo que se considera descrever o sistema analisado (GELMAN et al., 2004). Conforme mostrado pelo teorema de Bayes representado pela Equação (4.1)

$$\pi(\mathbf{P} | \mathbf{Y}) = \frac{\pi(\mathbf{Y} | \mathbf{P})\pi(\mathbf{P})}{\pi(\mathbf{Y})} \quad (4.1)$$

O denominador $\pi(\mathbf{Y})$ funciona como uma constante de normalização. Assim a distribuição de probabilidade *a posteriori* $\pi(\mathbf{P} | \mathbf{Y})$ é dado pelo produto de probabilidades entre *priori* $\pi(\mathbf{P})$ e a verossimilhança (TURNER e ZANDT, 2012). Conforme mostra a Equação (4.2)

$$\pi(\mathbf{P} | \mathbf{Y}) \propto \pi(\mathbf{Y} | \mathbf{P})\pi(\mathbf{P}) \quad (4.2)$$

5 | FILTRO DE PARTÍCULAS

O Método de Monte Carlo Sequencial (Sequential Monte Carlo Methods – SMC) ou filtro de partículas é uma técnica cuja ideia básica é obter uma representação da densidade de probabilidade *a posteriori* por um conjunto de amostras aleatórias (ou partículas), e obter estimativas baseadas nessas amostras (ARULAMPALAM e RISTIC, 2000).

Há diversos filtros de partículas que foram desenvolvidos, sendo todos baseados no filtro SIS (Sequential Importance Sampling - SIS). Entre eles está o filtro amostragem por importância e reamostragem sequencial (SIR) (RISTIC et al., 2004).

O filtro amostragem por importância e reamostragem sequencial (Sequential Importance Resampling - SIR) foi desenvolvido a fim de evitar o problema da degeneração de partículas do filtro SIS. O fenômeno da degeneração, ocorre quando após algumas iterações do filtro de partícula padrão, todas, exceto uma partícula, terão peso insignificante. Esta degeneração implica em um grande esforço computacional

para atualização de partículas cuja contribuição é quase zero (ARULAMPALAM et al., 2002).

Em outras palavras, as partículas com pesos pequenos precisam ser avançadas no tempo da mesma forma que as partículas de peso grande. Este problema pode ser resolvido aumentando o número de partículas ou, de forma mais eficiente, selecionando as melhores partículas através de uma técnica de reamostragem (ESTUMANO, 2016). A Figura 1 traz um esquema das etapas do filtro SIR.

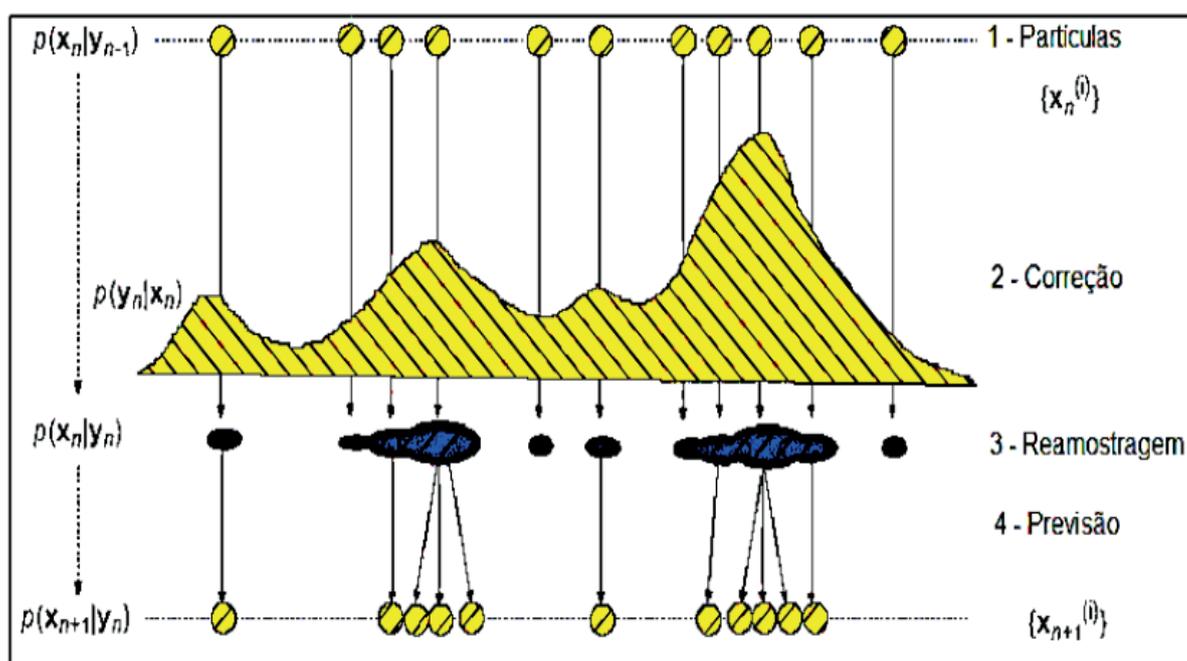


Figura 1: Etapas do filtro de partícula SIR.

Fonte: RUSLAN et al. 2012.

A Figura 1 apresenta um esquema do processo sequencial do filtro SIR. Onde primeiro as amostras iniciais são geradas, segundo os pesos da amostra é verificado usando a probabilidade da distribuição observada. Terceiro, a reamostragem é realizada para resolver o problema da degeneração, com as amostras sendo centralizadas em uma região específica. Quarto, um processo de atualização de tempo é executado. Então estas etapas são repetidas até que nenhuma outra observação seja encontrada.

6 | METODOLOGIA

O algoritmo utilizado na aplicação do filtro de partícula SIR, foi o de Ristic (2004) e seguiu a mesma sequência adaptada por Estumano (2016), conforme a sequência a seguir

1. Início

1.1 Tome um conjunto de partículas de distribuição inicial $\pi(x_0)$ e obtenha

$$\{(X_0^i, w_0^i); i = 1, \dots, N\}$$

Fazer $t = 1$

2 Avaliação dos Pesos:

Avançar os estados no tempo $t-1$ para o tempo t utilizando o modelo de evolução do estado

2.1 Calcular novos pesos:

$$w_t^i = \pi(z_t | x_{t-1}^i)$$

2.2 Normalizar os pesos: $\hat{w}_t^i = \frac{w_t^i}{\sum_{j=1}^N w_t^j}$

3. Reamostragem

3.1 Construir a soma dos pesos acumulativos, sendo computada por $c_j = c_{j-1} + w_t^j$ para $j = 2, \dots, N$, com $c_1 = 0$

3.1.2 Assumir $i=1$ e gerar u_1 de uma distribuição uniforme $U[0, N^{-1}]$

3.1.3 Para $j = 1, \dots, N$ fazer

$$u_j = u_1 + N^{-1}(j-1)$$

Enquanto $u_j > c_i$ fazer $i = i+1$

Designar as partículas $x_t^j = x_t^i$

Designar os pesos para $w_k^j = N^{-1}$

4. Cálculo da estimativa do estado atual

$$\pi(x_t | z_t) \approx \sum_{i=1}^N x_t^i \hat{w}_t^i$$

Fazer $t = t + 1$, se $t = f_{\text{final}} + 1$, parar.

Com as novas partículas, retornar ao passo 2.

7 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra as variações feitas para análise do processo de estimativa.

Nº de Partículas	50	100	500	1000
σ_{med}	5%	10%	15%	-
σ_{mod}	5%	10%	15%	-

Tabela 1: Variações para o processo de estimativa

Em seu estudo sobre detecção e fechamento de válvulas em gasodutos, Lucumi (2015), ressaltou a importância de avaliar o número de partículas necessário para representar adequadamente as distribuições a posteriori das variáveis de estado.

Análise semelhante foi realizada neste trabalho e a Figura 2 compara os resultados da estimativa da posteriori para a variável de estado monoglicerídeo (MAG) utilizando 50, 100, 500 e 1000 partículas.

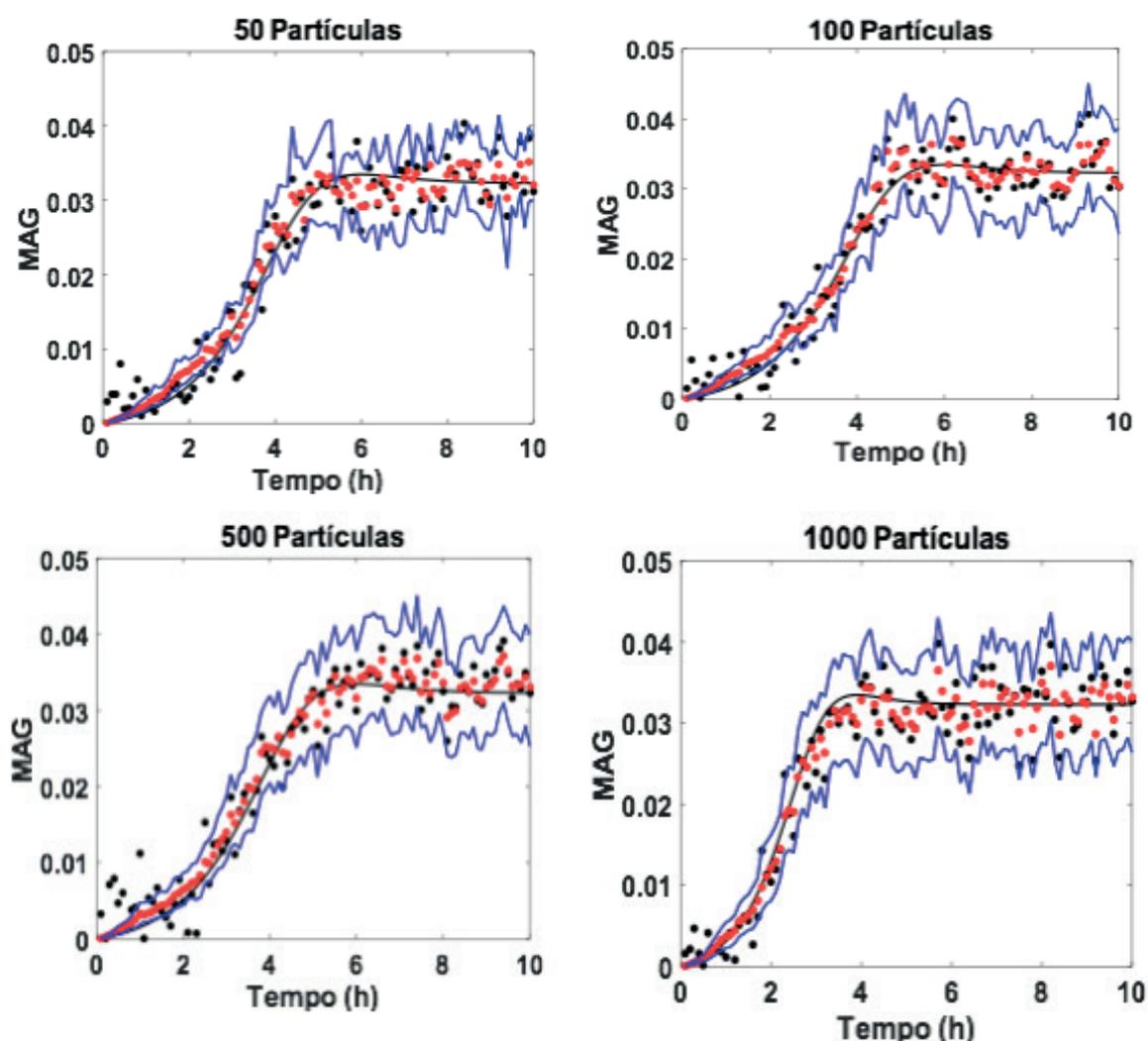


Figura 2: Estimativa da variável de estado MAG (marcador vermelho), solução do modelo direto (linha sólida preta), medidas simuladas (marcador preto) e intervalo de credibilidade (linha sólida azul) com $\sigma_{mod} = 10\%$, $\sigma_{med} = 10\%$ para 50, 100, 500 e 1000 partículas.

O aumento do número de partículas contribuiu para que os perfis da solução do modelo direto, medidas simuladas e estimativas ficassem melhor compreendidos dentro do intervalo de credibilidade. Este comportamento foi análogo às demais variáveis de estado.

Ao manter o desvio de modelo constante em 10% e aumentar o nível de incerteza nas medidas, observou-se conforme mostrado pela Figura 3, que a estimativa da posteriori da variável de estado foi recuperada mesmo para o maior nível de incerteza

admitido.

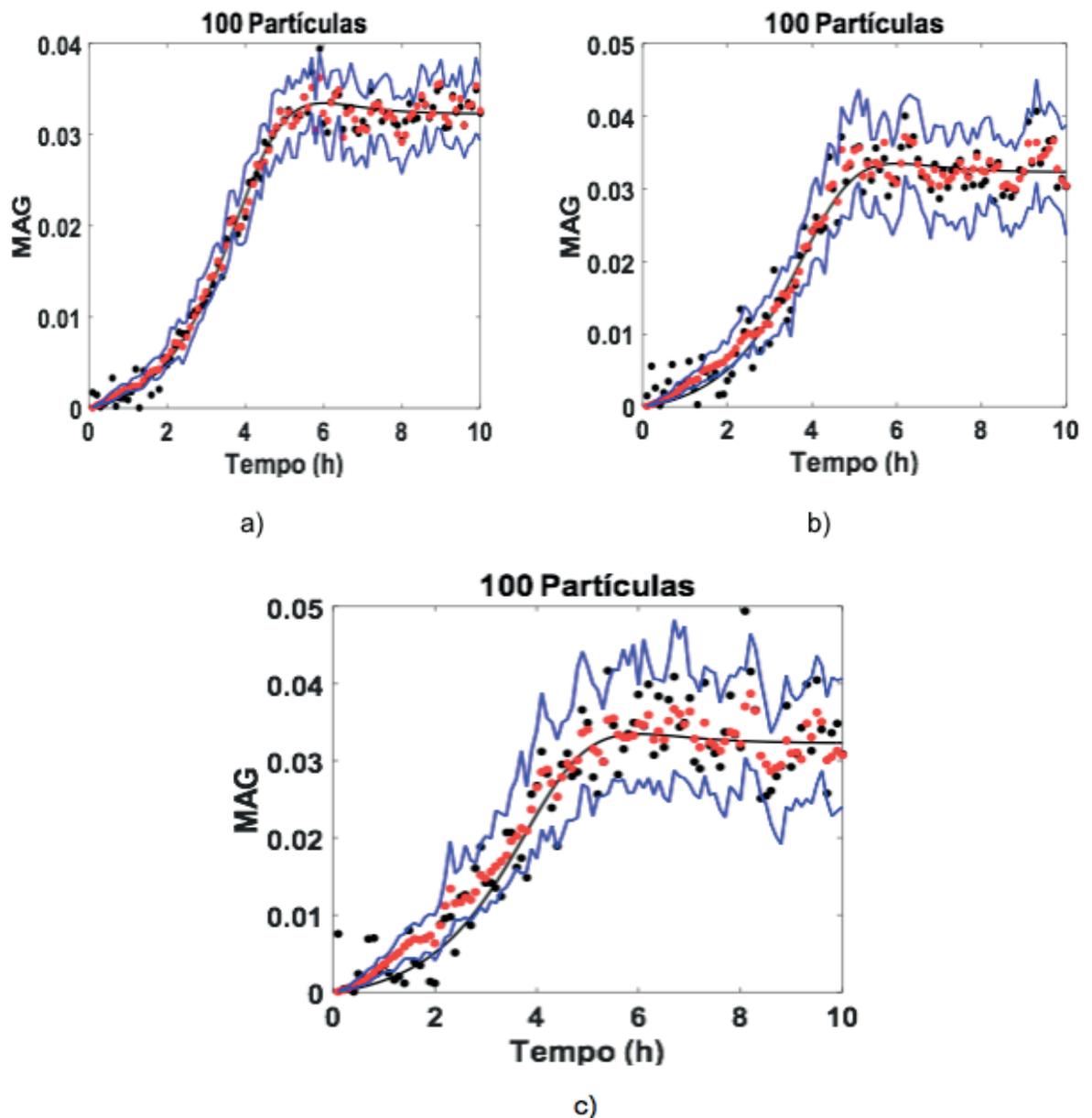


Figura 3 Estimativa da variável de estado MAG (marcador vermelho), solução do modelo direto (linha sólida preta), medidas simuladas (marcador preto) e intervalo de credibilidade (linha sólida azul) com $\sigma_{\text{mod}} = 10\%$, 100 partículas, $\sigma_{\text{med}} = 5\%$ (a), 10% (b) e 15% (c).

Na Figura 3 a) considerou-se um baixo nível de incerteza para as medidas simuladas e observou-se que o perfil destas, bem como as estimativas, ficaram próximos à solução do modelo direto. Assim como para níveis mais elevados de incerteza ocorreu maior dispersão no comportamento das medidas, conforme mostrado na Figura 3 c), estando compreendidas pelo intervalo de credibilidade em todos os cenários analisados.

Na Figura 4 estão apresentadas as estimativas assumindo-se constante em 15% a incerteza das medidas e variando-se a incerteza atribuída ao modelo.

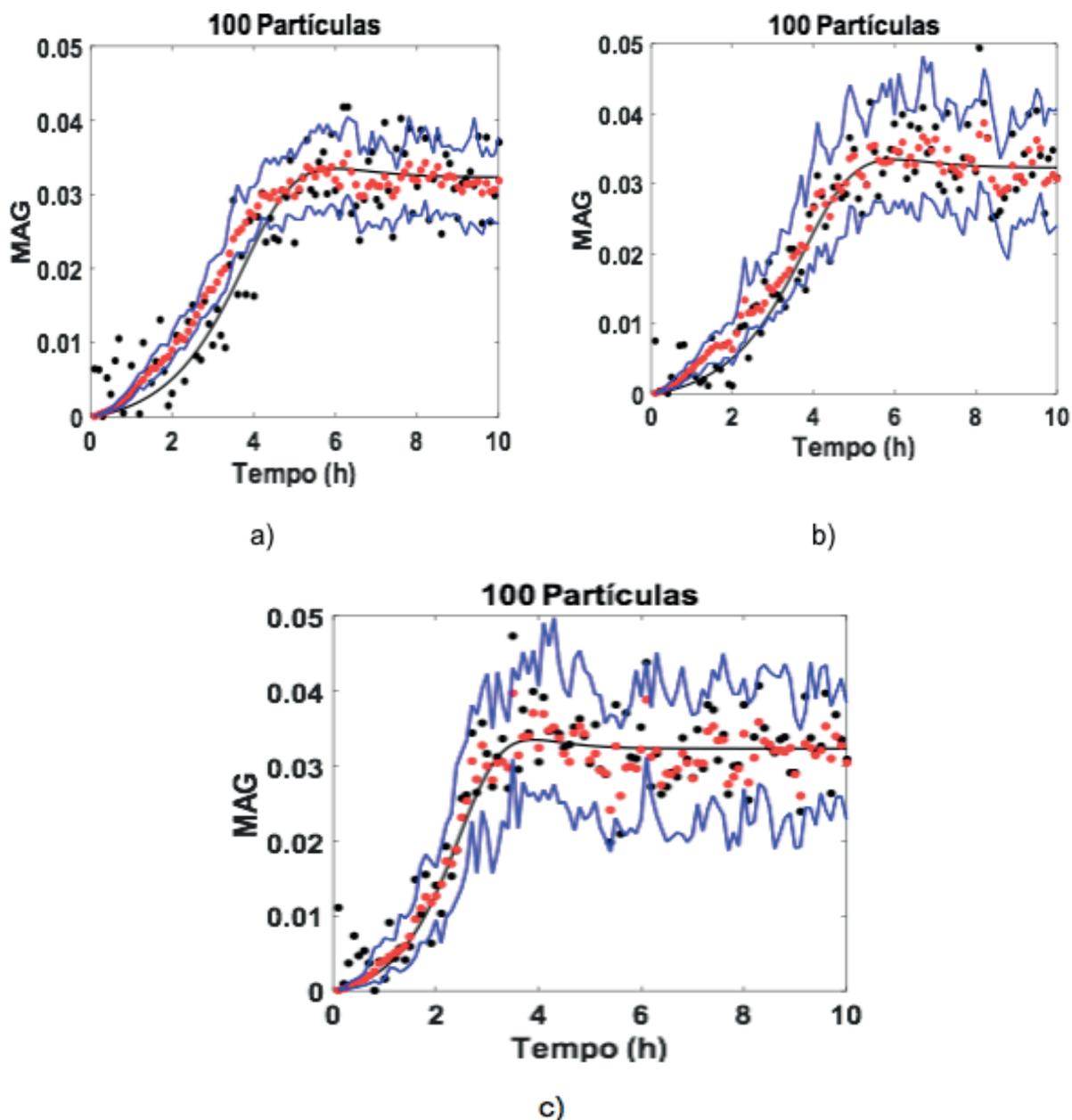


Figura 4 Estimativa da variável de estado MAG (marcador vermelho), solução do modelo direto (linha sólida preta), medidas simuladas (marcador preto) e intervalo de credibilidade (linha sólida azul) com $\sigma_{\text{med}} = 15\%$, 100 partículas, $\sigma_{\text{mod}} = 5\%$ a), 10% b) e 15% c).

O intuito desta análise foi observar se o modelo seria capaz de recuperar resultados mesmo considerando um nível elevado de incerteza para as medidas.

A Figura 4 a) mostra que para um nível relativamente baixo de incerteza do modelo, parte da curva exata obtida da solução do problema direto está fora do intervalo de credibilidade.

Este comportamento pode ser justificado, segundo alguns autores (PITT e SHEPHARD, 1999; LUCUMI, 2015) como um fenômeno de empobrecimento da amostra, em que ocorre perda de diversidade e no processo de reamostragem a amostra resultante pode conter elevada quantidade de partículas repetidas. Podendo gerar consequências negativas nas estimativas em que se tenham pequenos ruídos no modelo de evolução de estado.

Na Figura 4 b) e c) as estimativas para variável de estado, bem como as medidas e

a solução do modelo direto encontram-se compreendidas no intervalo de credibilidade, apresentando, porém, maior dispersão já que a incerteza do modelo foi aumentada e a das medidas manteve-se em 15%.

Ao retirar informações dos intermediários MAG e DAG durante a reação, simulou-se um ambiente experimental onde a coleta de informação de um ou mais componentes fosse limitada. Mesmo considerando-se não possuir medida direta em MAG, a Figura 5 mostra que foi possível obter estimativas para esta variável de estado, com 10% de incerteza tanto para o modelo utilizado quanto para as medidas.

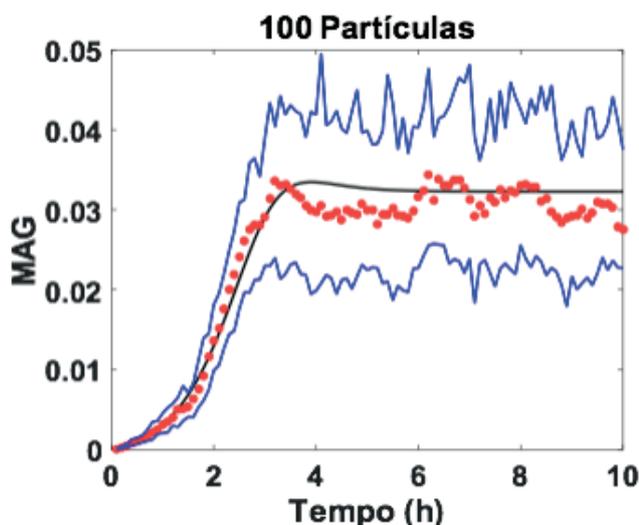


Figura 5: Estimativa da variável de estado MAG (marcador vermelho), solução do modelo direto (linha sólida preta) e intervalo de credibilidade (linha sólida azul) com $\sigma_{\text{med}} = 10\%$, 100 partículas, $\sigma_{\text{mod}} = 10\%$.

Em uma perspectiva mais complexa, considerou desconhecer informações de duas variáveis de estado, MAG e DAG, simultaneamente, obtendo-se os perfis destas, conforme a Figura 6. O filtro de partícula SIR demonstrou eficácia no processo de estimativa e o modelo foi capaz de representar o comportamento reacional em todos os cenários.

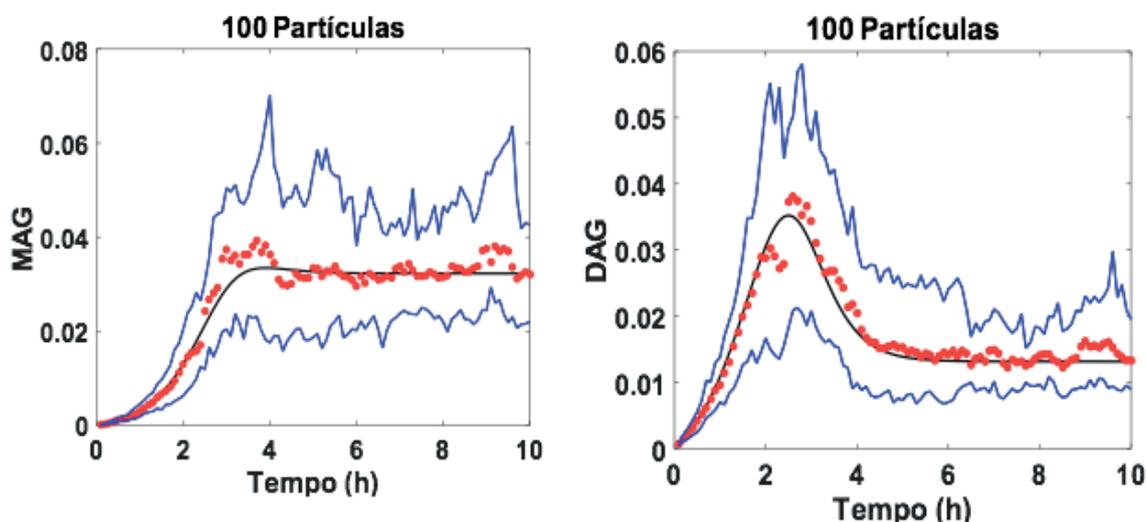


Figura 6: Estimativa das variáveis de estado MAG e DAG (marcador vermelho), solução do modelo direto (linha sólida preta) e intervalo de credibilidade (linha sólida azul) com $\sigma_{med} = 10\%$, 100 partículas, $\sigma_{mod} = 10\%$.

O erro médio quadrado ou RMS, é uma medida que representa o desvio padrão das diferenças entre os valores estimados e os valores reais observados, sendo uma boa medida de exatidão, pois mede a diferença entre dois conjuntos de dados e amplifica os grandes resíduos (FERNANDEZ, 2017). Conforme mostrado na Equação (7.1), foi utilizado a fim de comparar os cenários avaliados

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (Y^{Est} - Y^{Exato})^2} \quad (7.1)$$

Onde m é a quantidade de observações realizadas na simulação, Y^{Est} são os valores estimados pelo filtro para as variáveis de estado e Y^{Exato} os valores exatos.

A Tabela 2 resume os valores de RMS obtidos ao avaliar a quantidade de partículas utilizadas no filtro de partícula SIR e as incertezas atribuídas ao modelo e às medidas.

A análise do RMS mostrou com maior clareza a influência exercida ao considerar diferentes níveis de incerteza agregados ao modelo que visa representar o fenômeno físico analisado, bem como àquelas que geralmente são intrínsecos ao processo de medição.

Verificou-se também, uma característica da ferramenta utilizada para obtenção das estimativas, o número de partículas.

			RMS				
Part.	σ_{mod}	σ_{med}	MAG	DAG	TAG	FFA	GLY
50	10%	10%	0,0042	0,0647	0,0666	1,6250	0,1662
100	10%	10%	0,0092	0,0425	0,0834	1,5733	0,1724
500	10%	10%	0,0041	0,0357	0,0738	1,5918	0,1656
1000	10%	10%	0,0049	0,0926	0,0503	1,8239	0,02138
100	5%	15%	0,0108	0,0420	0,0420	1,6699	0,1793
100	10%	15%	0,0013	0,0423	0,0709	1,5962	0,1658
100	15%	15%	0,0024	0,0926	0,0621	1,7832	0,2038
100	10%	5%	0,0036	0,0393	0,0775	1,5565	0,1605
100	10%	10%	0,0092	0,0425	0,0834	1,5733	0,1724
100	10%	15%	0,0013	0,0423	0,0709	1,5962	0,1658
Ausência de medida em MAG							
100	10%	10%	0,0052	0,0965	0,0499	1,8712	0,2049
Ausência de medida em MAG e DAG							
100	10%	10%	0,0076	0,0876	0,0623	1,8135	0,2093

Tabela 2: RMS da influência do número de partículas e incertezas atribuídas às medidas e modelo.

A Figura 2 mostrou que aumentando-se o número de partículas obtinham-se melhores aproximações para a variável de estado. Entretanto, o RMS mostrou que essa melhora é pequena comparando-se entre 100, 500 e 1000 partículas, constatou-se que não seriam necessárias elevadas quantidades das mesmas para que estimativas relativamente boas pudessem ser obtidas. Dessa forma, optou-se por analisar a maioria dos casos com o número de 100 como o mínimo necessário para representar adequadamente as posteriores das variáveis de estado.

Variou-se em 5, 10 e 15% o nível de incerteza do modelo e manteve-se a das medidas constante em 15%, a fim de verificar se em um cenário cujas medidas não sejam tão boas, ainda assim seriam possíveis aproximações para VE. Constatou-se na Figura 4 a) que parte do valor exato não ficou compreendido pelo intervalo de credibilidade, conforme ratifica o RMS quando $\sigma_{\text{mod}} = 5\%$, a aproximação não é tão boa para a variável de estado MAG, logo cenários como este, devem ser evitados, principalmente se a VE for a de maior interesse para análise.

Analisou-se diferentes níveis de incerteza atribuídos às medidas, 10% ao modelo e a influência destes no processo de estimativas. Obtendo-se boas aproximações para a variável de estado e pequena diferença para os valores de RMS. Nos cenários onde considerou-se desconhecer as informações de medidas nas substâncias intermediárias da reação de hidrólise, obteve-se um ligeiro aumento no RMS, ainda assim, pode-se considerar boas as estimativas obtidas e todas compreendidas pelo intervalo de credibilidade.

8 | CONCLUSÃO

A análise do erro RMS, apontara o filtro de partícula SIR como eficaz para análise da cinética química de hidrólise de matérias graxas e que o modelo empregado foi capaz representar o fenômeno físico mesmo em cenários onde não havia medidas para todas as variáveis de estado ou eram elevadas as incertezas atribuídas a elas. De modo geral, a observação das estimativas, deve-se evitar valores muito baixos, como 5%, para incerteza de modelo, a fim de evitar o fenômeno de empobrecimento da amostra.

REFERÊNCIAS

ALIFANOV, O. M. **Inverse Heat Transfer Problems**. Springer-Verlag, New York, 1994.

ARULAMPARAM, S. RISTIC, B. **Comparison of the Particle Filter with Range-Parameterised and Modified Polar EKFs for Angle-Only Tracking**. Signal and Data Processing of Small Targets. v. 4048. pp. 288-299, 2000.

ARULAMPALAM, M.S., MASKELL, S., GORDON, N., CLAPP, T., **A Tutorial on Particle Filters for Online Nonlinear/Non-Gaussian Bayesian Tracking**. IEE Transactions on Signal Processing, v. 50.

pp.174-188, 2002.

BATISTELLA, C.B., WOLF, M.R., SILVA, N. de L. da, MACIEL FILHO, R. **Processo de purificação de glicerina residual proveniente de reações de transesterificação e hidrólise**. BR Pat. PI0906818-0, 18 dez. 2009, 16 ago. 2011.

ESTUMANO, D.C. **Estimativa de Parâmetros e Variáveis de Estado de Modelos Aplicados a Neurônios Citomegálicos Utilizando Dados Experimentais do Protocolo de Tensão Fixa**. Doutorado em Engenharia Mecânica. Rio de Janeiro, 2016.

FERNANDEZ, L.; E.; O. **Método genérico para estimação e modelagem do erro RMS em dados de profundidade de sensores para visão 3D**. Mestrado em ciências. Natal, 2017.

GELMAN, A.; CARLIN, J.B.; RUDIN, D.B. **Bayesian data analysis**. 2 ed. Nova York: CRC, 2004.

HADAMARD, J. **Lectures on Cauchy Problems in Linear. PDE**. 1923.

HEIJDEN, F. van der; DUIN, R.P.W.; RIDDER, D. de; TAX, D.M.J. **Classification, parameter estimation and state estimation. An engineering approach using MATLAB**. John Wiley & Sons Ltd. 1 ed. England, 2004.

LUO, H., XUE, K., FAN, W., CHUAN, L., GUOZHI, N. ZHAOMIN, L. **Hydrolysis of Vegetable Oils to Fatty Acids Using Brønsted Acidic Ionic Liquids as Catalysts**. *Ind. Eng. Chem. Res.*,53 (29), pp. 11653–11658, 2014.

LUCUMI, M. A. R. **Comparação dos Algoritmos de Filtros de Partículas Sir e Asir na Detecção de Fechamento de Válvulas em Gasodutos**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

METZGER, J.O., BORNSCHEUER, U. **Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification**. *Appl Microbiol Biotechnol*. pp 13-22, 2006.

MOQUIM, P.H.L., TEMELLI, F. SOVOVÁ, H. SALDAÑA, M.D.A. **Kinetic modeling of glycerolysis–hydrolysis of canola oil in supercritical carbon dioxide media using equilibrium dat**. *Journal of Supercritical Fluids*. v. 37. pp. 417-424, 2006.

ÖZISIK, M.N., ORLANDE, H.R.B., **Inverse Heat Transfer**, New York: Taylor & Francis, 2000.

PATIL, T. A., BUTALA, D. N., RAGHUNATHAN, T. S., SHANKAR, H. S. **Thermal hydrolysis of vegetable oils and fats. 1. Reaction kinetics**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*”. v. 27. pp. 727-735, 1988.

PINTO, J.S.S; LANÇAS, F.M. **Hydrolysis of Canola Oil Using Subcritical Water**. *J. Braz. Chem. Soc*. v. 17. n. 1. pp. 85-89.

PITT, M.K., SHEPHARD, N. **Filtering via Simulation: Auxiliary Particle Filters**. *Journal of the American Statistical Association*. v. 94. pp. 590-599, 1999.

RISTIC, B., S. ARULAMPALAM, N., GORDON, N., **Beyond the Kalman Filter. Particle Filters for Tracking Applications**. Artech House, Boston, 2004.

RUSLAN, F.A., ADNAN, R., SAMAD, A.M., Md ZAIN, Z. **Parameters Effect in Sampling Importance Resampling (SIR) Particle Filter Prediction and Tracking of Flood Water Level Performance**. *International Conference on Control, Automation and Systems*. Jeju Island, 2012

SILVA NETO, A.J. da.; MOURA NETO, F.D. **Problemas Inversos: conceitos fundamentais e aplicações**. EdUERJ, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

TAPANES, N. de la C. O, ARANDA, D. A. G., PEREZ, R. S., CRUZ, Y. R. **Biodiesel no Brasil: matérias primas e tecnologias de produção**. Acta Scientiae e Technicae, v. 1, n. 1, p. 119-125, 2013.

TURNER, B.M., ZANDT, T.V. **A tutorial on approximate Bayesian computation**. Journal of Mathematical Psychology. v. 56. pp. 69-85, 2011.

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV PARA ESTIMATIVA DE PARAMETROS DE MODELOS DE BALANÇO POPULACIONAL PARA SISTEMAS PARTICULADOS

Data de submissão: 03/12/2019
Data de aceite: 16/03/2020

Carlos Henrique Rodrigues de Moura

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/3965235559226123>

Diego Cardoso Estumano

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/5521162828533153>

João Nazareno Nonato Quaresma

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/7826389991864785>

Emanuel Negrão Macêdo

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/8718370108324505>

Bruno Marques Viegas

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/1196600058247902>

Leandro Santos Monteiro

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

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/1473089897349088>

Diego Sousa Lopes

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/5921071838518219>

RESUMO: Modelos de balanço populacional incorporam dentro de sua estrutura coeficientes de quebra, aglomeração e crescimento que representam os mecanismos presentes na formação de partículas em sistemas particulados. Muitas vezes, tais coeficientes são difíceis de estimar devido a sua natureza não linear. Nesse trabalho foi aplicada a metodologia de obter a estimativa desses parâmetros a partir da técnica bayesiana de Monte Carlo via cadeia de Markov. Assim sendo, foram estimados os parâmetros de modelos propostos por Gelbard e Seinfeld (1978) que descrevem o comportamento de sistemas particulados. Utilizando medida simulada, a técnica foi aplicada nos parâmetros dos modelos propostos e obteve-se boas estimativas, gerando resultados satisfatórios e mostrando que a técnica teve boa aplicabilidade nos parâmetros dos modelos em estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Problemas Inversos, Monte Carlo via Cadeia de Markov, Balanço Populacional, Sistemas Particulados

APPLICATION OF MARKOV CHAIN MONTE CARLO TECHNIQUE FOR ESTIMATION OF POPULATION BALANCE MODEL PARAMETERS IN PARTICULATE SYSTEMS

ABSTRACT: Population balance models incorporate within their framework rupture, agglomeration and growth coefficients that represent the mechanisms present in particle formation in particulate systems. Often, such coefficients are difficult to estimate because of their nonlinear nature. In this paper, we applied the methodology of obtaining the estimation of these parameters from the Monte Carlo Markov chain Bayesian technique. Thus, the model parameters proposed by Gelbard and Seinfeld (1978) that describe the behavior of particulate systems were estimated. Using simulated measurement, the technique was applied to the parameters of the proposed models and good estimates were obtained, generating satisfactory results and showing that the technique had good applicability in the parameters of the models under study.

KEYWORDS: Inverse Problems, Markov Chain Monte Carlo, Population Balance, Particulate Systems.

1 | INTRODUÇÃO

Processos particulados nas últimas décadas ganharam grande destaque na Engenharia Química, principalmente por que se tornaram economicamente vantajosos e tecnicamente atraentes para algumas unidades de bens de produção (Duarte e Batista, 2008; Gunawan, 2004). Hulburt e Katz (1964) forneceram uma estrutura para a análise de sistemas particulados, apresentando uma equação que veio a ser conhecida como a equação do balanço populacional. A equação de balanço populacional busca entender a mudança ao longo do tempo de uma propriedade dentro da população para determinadas condições do processo. Para tanto, torna-se impreterível o conhecimento dos fenômenos que possam modificar a distribuição de partículas no tempo, como nucleação, crescimento, quebra e aglomeração de partículas (Ramkrishna, 2000).

Esses mecanismos dentro da estrutura do balanço populacional são expressos por coeficientes que contem parâmetros que precisam ser estimados para avaliar a cinética das partículas. O método mais direto para essa observação é a observação individuais para determinar seu comportamento (Chakraborty, 2015). Entretanto, a observação de partículas específicas pode ser difícil num cenário contendo várias partículas onde deseja-se monitorar suas interações para observar os efeitos que as mesmas possuem na distribuição do tamanho de partículas (Ramkrishna, 2000). Dessa forma, problemas inversos surgem quando a solução para a equação governante é conhecida, mas taxas fenomenológicas (como, agregação, crescimento e quebra) do modelo não são.

O presente trabalho introduz a técnica Bayesiana de Monte Carlo via Cadeia de Markov para estimar os parâmetros dos modelos propostos por Gelbard e Seinfeld (1978) que regem a dinâmica de sistemas particulados. Tal técnica tem como mote

obter uma amostra da distribuição a posteriori e calcular estimativas amostrais das características desta distribuição. Com isso, visa obter inferências acerca dos parâmetros que regem o mecanismo do processo e se obter conclusões sobre esses mecanismos.

2 | MODELOS DIRETOS

Um sistema particulado é determinado pela influência de diversos fenômenos tais como: nucleação, crescimento, aglomeração e quebra. A formulação matemática da dinâmica desses sistemas pode ser expressa pela equação geral do balanço populacional (Ramabhadran et al., 1976; Gelbard e Seinfeld, 1978; Peterson et al., 1978):

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = - \underbrace{\frac{\partial [I_v(v,t)n(v,t)]}{\partial v}}_{(I)} + \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^{v/2} \beta_v(v-\bar{v},\bar{v},t)n(v-\bar{v},t)n(\bar{v},t)d\bar{v}}_{(II)} - \underbrace{\int_0^\infty \beta_v(v,\bar{v},t)n(v,t)n(\bar{v},t)d\bar{v}}_{(III)} + \underbrace{S_v[n(v,t),v,t]}_{(IV)} \quad (1)$$

onde, $I_v(v, t)$ é a taxa de mudança de volume v pela transferência de massa entre partículas e fase fluida, $\beta_v(v, \bar{v})$ é o coeficiente de coagulação da partícula para volumes v e \bar{v} , e S_v é a taxa líquida de adição de partículas novas no sistema. As condições inicial e de contorno requeridas para a Equação (1) são geralmente fornecidas como

$$n(v, 0) = \frac{N_0}{v_0} e^{-v/v_0} \quad (2)$$

$$n(0, t) = 0 \quad (3)$$

Na Equação (2), inicialmente considera-se uma distribuição de volume inicial exponencial, onde N_0 é o número de partículas inicial total e v_0 é o volume inicial. A condição de contorno da Equação (3) indica que não há partículas de tamanho zero.

O termo (I) está relacionado à taxa de crescimento de partículas por transferência de massa para uma única partícula, o termo (II) representa o nascimento de partículas pela colisão de uma partícula de tamanho $v - \bar{v}$ com outra partícula de tamanho \bar{v} para formar uma partícula de volume v (assumindo conservação de volume durante a coagulação), o termo (III) representa a taxa de morte de partículas pela colisão com outras partículas, e o termo (IV) pode representar a taxa de adição ou remoção de partículas no sistema (Ramabhadran et al., 1976; Gelbard e Seinfeld, 1978; Peterson et al., 1978).

A partir dessa equação, e dada a grande variedade de contextos ao qual está inserida, Gelbard e Seinfeld (1978) propuseram 4 modelos os quais serão detalhados

nos tópicos seguintes.

2.1 Modelo 1 - Aglomeração pura com coeficiente de aglomeração constante

O Modelo 1 considera um sistema particulado submetido apenas por aglomeração pura com coeficiente de aglomeração constante, assumindo que no processo de aglomeração de partículas o tamanho das partículas não é levado em consideração e que o coeficiente é independente do tamanho, o que implica que as partículas possuem uma probabilidade igual de formar um aglomerado permanente, independente do seu tamanho (Kapul e Fuerstenau, 1969). Dessa forma, o modelo de balanço populacional assume a forma (Scoot, 1968; Ramabhadran et al., 1976; Gelbard e Seinfeld, 1978; Peterson et al., 1978)

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = \frac{\beta_0}{2} \int_0^v n(v-\bar{v},t)n(\bar{v},t)d\bar{v} - \beta_0 \int_0^\infty n(v,t)n(\bar{v},t)d\bar{v} \quad (4)$$

onde $\beta_0(t)$ representa o coeficiente de aglomeração constante. Com o coeficiente de aglomeração constante, Scoot (1968) apresentou uma solução analítica para a Equação (4) utilizando a transformada de Laplace e a mesma é apresentada a seguir

$$n(v,t) = \frac{4 \binom{N_0/v_0}{v}}{(2 + \beta_0 N_0 t)^2} \exp\left[-\frac{2}{(2 + \beta_0 N_0 t)} \frac{v}{v_0}\right] \quad (5)$$

2.2 Modelo 2 - Aglomeração pura com coeficiente de aglomeração variável

O Modelo 2 considera um sistema particulado submetido apenas por aglomeração pura com coeficiente de aglomeração variável, levando em consideração o tamanho das partículas. Esse coeficiente expressa que partículas maiores tem aglomeração mais favorável que partículas menores, que estão quase sempre presentes no meio (Salman, Hounslow e Seville, 2007). Este coeficiente de aglomeração pode ser explicado a partir da difusão turbulenta no meio (Golovin, 1963; Hidy e Brock, 1970). Dessa forma, o modelo de balanço populacional assume a forma (Scoot, 1968; Ramabhadran et al., 1976; Gelbard e Seinfeld, 1978; Peterson et al., 1978)

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = \frac{\beta_1}{2} \int_0^v (v+\bar{v})n(v-\bar{v},t)n(\bar{v},t)d\bar{v} - \beta_1 n(v,t) \int_0^\infty (v+\bar{v})n(\bar{v},t)d\bar{v} \quad (6)$$

onde $\beta_1(v+\bar{v})$ representa o coeficiente de aglomeração dependente do tamanho das partículas. Para o fenômeno de aglomeração pura, com coeficiente de aglomeração variável, Golovin (1963) e Scoot (1968) obtiveram como solução analítica

$$n(v,t) = -\frac{N_0(1-T)}{v\sqrt{T}} \exp\left[-\frac{(1+T)v}{v_0}\right] I_1\left[2\sqrt{T}\frac{v}{v_0}\right] \quad (7)$$

onde $T = 1 - \exp(-\tau)$ e $\tau = \beta_1 N_0 v_0 t$. I_1 é uma função de Bessel modificada de primeira ordem.

2.3 Modelo 3 - Aglomeração pura com coeficiente de aglomeração variável e taxa de remoção de partículas

O Modelo 3 considera um sistema particulado submetido por aglomeração pura com coeficiente de aglomeração variável e taxa de remoção de partículas, representado por R_0 . Essa taxa de remoção representa a quantidade de partículas removidas por procesos como sedimentação e difusão (Slama et al., 2014). Dessa forma, o modelo de balanço populacional assume a forma (Gelbard e Seinfeld, 1978; Peterson et al., 1978)

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = \frac{\beta_1}{2} \int_0^v (v+\bar{v}) n(v-\bar{v},t) n(\bar{v},t) d\bar{v} - \beta_1 n(v,t) \int_0^\infty (v+\bar{v}) n(\bar{v},t) d\bar{v} - R_0 n(v,t) \quad (8)$$

O modelo matemático dado pela equação integro-diferencial parcial (8) admite solução analítica na forma (Peterson et al., 1978; Gelbard e Seinfeld, 1978)

$$n(v,t) = -\frac{\tilde{T} N_0 \exp\left(\frac{(\tilde{T}-1)}{\theta}\right)}{v\sqrt{\tilde{g}}} \exp\left[-\left(1+\tilde{g}\right)\frac{v}{v_0}\right] I_1\left[2\sqrt{\tilde{g}}\frac{v}{v_0}\right] \quad (9)$$

onde, $\tilde{T} = \exp(-\theta\tau)$; $\tau = \beta_1 N_0 v_0 t$; $\tilde{g} = 1 - \exp\left(\frac{\tilde{T}-1}{\theta}\right)$, $\theta = \frac{R_0}{\beta_1 N_0 v_0}$ e I_1 é uma função de Bessel modificada de primeira ordem.

2.2 Modelo 4 - Aglomeração pura com coeficiente de aglomeração constante e taxa de crescimento de partículas

O Modelo 4 considera um sistema particulado submetido apenas por aglomeração pura com coeficiente de aglomeração constante e taxa de crescimento de partícula por condensação heterogênea, ou seja, a deposição de massa em fase vapor diretamente em partículas já existente (Hidy and Brock, 1970; Ramabhadran et al., 1976; Peterson et al., 1978). Dessa maneira, o modelo de balanço populacional assume a forma (Hidy and Brock, 1970; Ramabhadran et al., 1976; Peterson et al., 1978)

$$\frac{\partial n(v,t)}{\partial t} = -\sigma \frac{\partial [vn(v,t)]}{\partial v} + \frac{\beta_0}{2} \int_0^{v/2} n(v-\bar{v},t) n(\bar{v},t) d\bar{v} - \beta_0 n(v,t) \int_0^\infty n(\bar{v},t) d\bar{v} \quad (10)$$

onde σ representa a diferença na concentração das espécies difusoras no ambiente e na superfície da partícula para uma taxa de crescimento controlada pela reação química no meio. A solução analítica da Equação (10) é (Ramabhadran et al., 1976):

$$n(v,t) = \frac{4\left(\frac{N_0}{v_0}\right)}{(2+\tau)^2} \exp\left[-\frac{2v}{(2+\tau)v_0} \exp(-\Lambda\tau) - \Lambda\tau\right] \quad (11)$$

onde $\Lambda = \frac{\sigma}{\beta_0 N_0}$.

3 | MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV

O método de Monte Carlo via Cadeia de Markov é uma versão iterativa dos métodos de Monte Carlo tradicionais. A ideia é obter uma amostra da distribuição a posteriori e calcular estimativas amostrais das características desta distribuição usando técnicas de simulação iterativa, baseadas em Cadeias de Markov (Ehlers, 2007).

No presente trabalho foi utilizado o algoritmo de Metropolis-Hastings para a implementação do método de Monte Carlo com cadeias de Markov. Este algoritmo é baseado no método de aceitação-rejeição, onde são gerados valores candidatos θ^* que pertencem a uma distribuição proposta $p(\theta^*|\theta)$. O algoritmo de Metropolis-Hastings é descrito a seguir (Kaipio e Somersalo, 2004):

1. Inicializa-se o contador de iterações $i=0$ e especifica-se um valor inicial θ_0 .
2. Gera-se um valor candidato θ^* da distribuição $p(\theta^*|\theta)$:

$$\theta^* = \theta(1+w\varepsilon) \quad (12)$$

onde ε é uma variável $N(0,1)$ e w é o passo de procura.

3. Calcula-se a probabilidade de aceitação $\alpha(\theta, \theta^*)$ do valor candidato na forma:

$$\alpha(\theta, \theta^*) = \min\left[1, \frac{p(\theta^*|Y)q(\theta^*|\theta)}{p(\theta|Y)q(\theta|\theta^*)}\right] \quad (13)$$

4. Gera-se uma amostra aleatória auxiliar de uma distribuição uniforme: $u \sim U(0,1)$
5. Se $u \leq \alpha$ então aceita-se o novo valor e faz-se $\theta_{i+1} = \theta^*$, caso contrário rejeita-se e faz-se $\theta_{i+1} = \theta_i$.
6. Incrementa-se o contador de i para $i+1$ e volta-se para o passo 2.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aplicou-se o método MCMC com algoritmo de Metropolis-Hastings para estimar os parâmetros dos modelos propostos por Gelbard e Seinfeld (1978) para sistemas particulados. Neste trabalho foram utilizadas medidas simuladas com o objetivo de fazer as verificações dos códigos desenvolvidos.

As estimativas realizadas foram consideradas distribuições gaussianas para as distribuições de probabilidade a priori dos parâmetros. Para as estimativas dos parâmetros dos modelos de Gelbard e Seinfeld (1978) foram utilizadas as seguintes condições iniciais para a variável de estado : $n(D, t): N_0 = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ e $D_0 = 1 \text{ }\mu\text{m}$. Foi considerado a análise do processo para o tempo de 2 segundos. Em relação aos parâmetros adotados como referência, estes são apresentados na Tabela 1

Parâmetros	Modelo	Valores (Unidades)
$\beta_0 (\times 10^{-10})$	1 e 4	1.2 (cm ³ /s)
$\beta_1 (\times 10^{-10})$	2 e 3	1.8 (cm ³ /s)
R_0	3	1 (cm ³ /s)
σ	4	1 (cm ³ /s)

Tabela 1: Parâmetros de referência para os modelos propostos por Gelbard e Seinfeld

Antes da aplicação do algoritmo MCMC foi realizada uma análise de sensibilidade para verificar quais parâmetros podem ser estimados simultaneamente dos modelos 3 e 4, dado que os modelos 1 e 2 possuem apenas um parâmetro e esses parâmetros possuem magnitude considerável em relação a variável de estado medida. Para os parâmetros dos modelos 3 e 4, é necessário que os coeficientes de sensibilidade dos mesmos apresentem considerável magnitude em relação a variável de estado medida e sejam linearmente dependentes.

O modelo 3 é composto por 2 parâmetros, o coeficiente de aglomeração β_1 e a taxa de remoção de partículas R_0 . São apresentados os coeficientes de sensibilidade na faixa de tempo e diâmetro para os dois parâmetros para verificar a dependência linear e sua magnitude. Estes coeficientes são mostrados a seguir na Figura 1 para os diâmetros e tempos analisados.

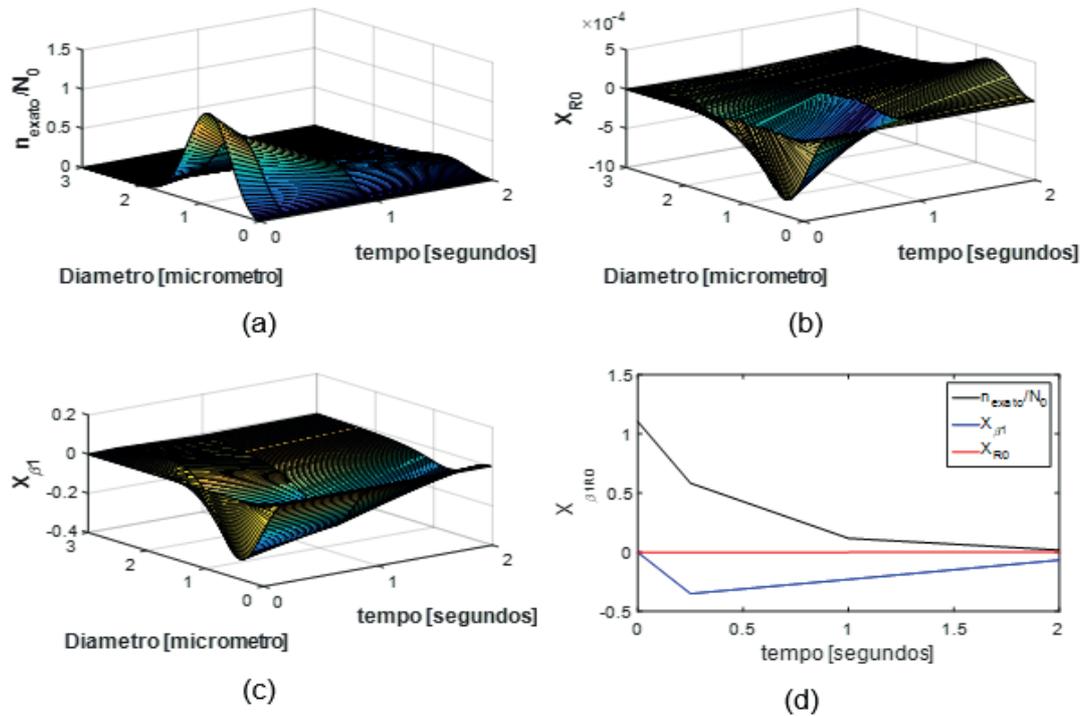


Figura 1– Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido para os parâmetros do modelo 3

A análise do coeficiente de sensibilidade reduzido na faixa de diâmetro da partícula para os parâmetros do modelo 3 mostrada nas Figuras 1(a)-(c) conclui que os parâmetros β_1 e R_0 apresentam considerável magnitude na faixa de 1 μm , logo as análises do comportamento temporal dos parâmetros e da variável de estado dos modelos serão consideradas nesse diâmetro de partícula. Contudo, ao analisar a Figura 1(d) é verificado que os coeficientes reduzidos do parâmetro β_1 apresenta considerável magnitude em relação a variável de estado analisada e, portanto, pode ser estimado. Em relação ao parâmetro R_0 este apresenta magnitude praticamente nula em relação a variável de estado analisada e, portanto, não será estimado.

O modelo 4 é composto por 2 parâmetros, o coeficiente de aglomeração (β_0) e a taxa de crescimento por coagulação (σ). Primeiramente, a análise do coeficiente de sensibilidade é análoga ao modelo 3 e está presente na Figuras 2.

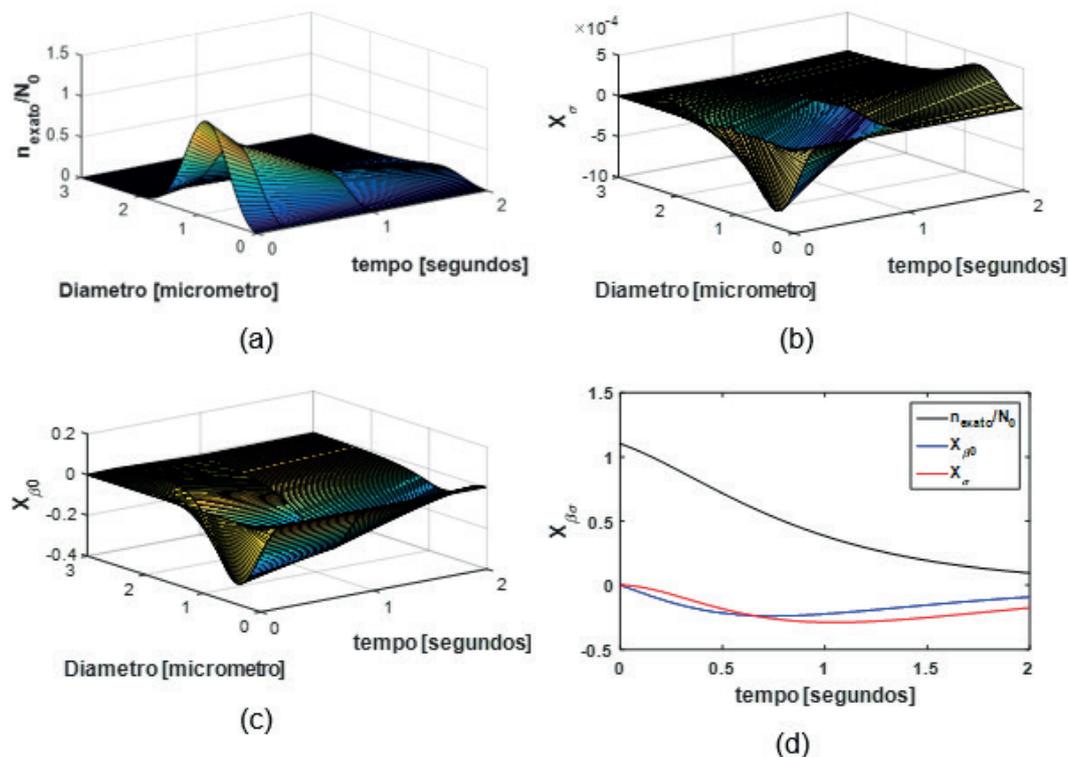


Figura 2– Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido para os parâmetros do modelo 4

Pelas Figuras 2.(a)-(c), a análise do coeficiente de sensibilidade reduzido na faixa de diâmetro da partícula para os parâmetros do modelo 4 é análoga ao modelo 3. Ao analisar a Figura 2.(d) é verificado que os coeficientes reduzidos dos parâmetros β_0 e σ são linearmente independentes e apresentam considerável magnitude em relação a variável de estado analisada. Assim sendo, é inferido a partir das análises que estes parâmetros podem ser estimados simultaneamente.

As estimativas de parâmetros realizadas com a Técnica de Monte Carlo via Cadeia de Markov foram realizadas para estimar os parâmetros do modelo 1 (β_0), do modelo 2 (β_1), do modelo 3 (β_1 e R_0) e do modelo 4 (β_0 e σ). A geração de parâmetros candidatos foi realizada por meio de um passeio aleatório com distribuição Gaussiana com média igual ao parâmetro do estado anterior e desvio padrão igual ao passo de procura, w , vezes o parâmetro do estado anterior.

A análise da influência do passo de procura foi realizada na estimativa do parâmetro β_0 do primeiro modelo. Esta análise foi realizada com três valores: 1×10^{-3} , 3×10^{-3} e 5×10^{-3} . Considerando uma distribuição de probabilidade a priori gaussiana, com a média é igual ao valor exato do parâmetro e desvio-padrão igual a 10% do valor do parâmetro de referência e incerteza de medida de 1% da variável de estado.

As análises da influência do passo de procura foram baseadas em: evolução das cadeias de Markov e taxa de aceitação. A seguir são mostradas na Figura 3 a evolução das cadeias de Markov para o parâmetro do modelo 1 com os passos de procura.

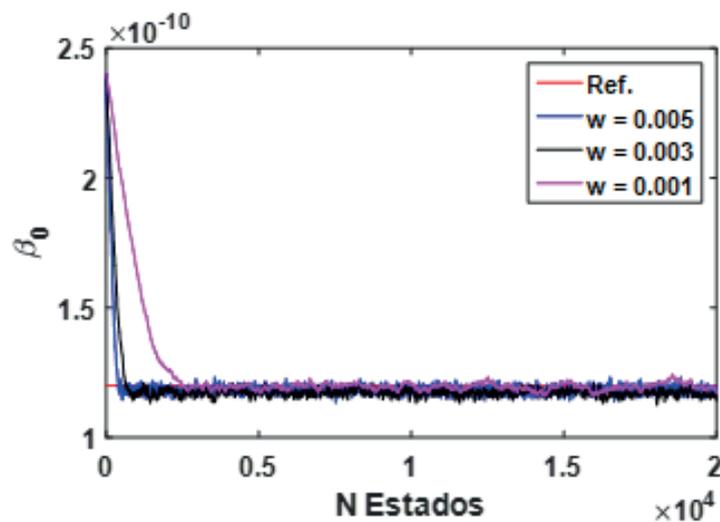


Figura 3: Evolução das cadeias de Markov para diferentes passos de procura para o parâmetro β_0

A análise da Figura 3 permite inferir que para todos os passos de procura analisados as estimativas alcançadas foram boas, uma vez que as cadeias convergiram no valor de referência do parâmetro. Verificou-se também que para o parâmetro ser estimado são necessários mais estados de aquecimento da cadeia para valores menores de passo de procura, como pode ser visto na Tabela 2 a seguir.

Passo de procura	Estados de Aquecimento
1×10^{-3}	2500
3×10^{-3}	600
5×10^{-3}	400

Tabela 2: Influência do passo de procura nos estados de aquecimento.

Esta análise do passo de procura é importante para reduzir a quantidade de estados na cadeia. Isto é interessante, pois há redução de custo computacional. Por este ponto de vista, seria conveniente usar passos de procura com altos valores. Porém, ao fazer isso reduz-se a taxa de aceitação conforme apresentado na Figura 4.

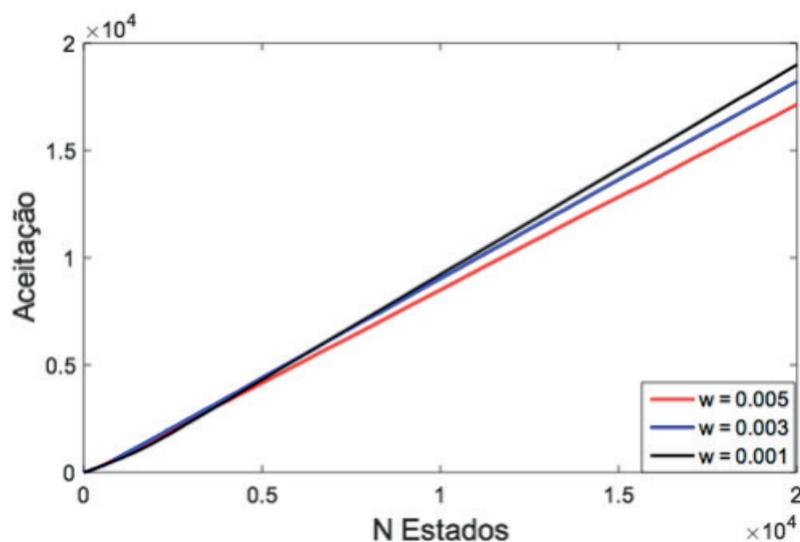


Figura 4: Taxa de aceitação para diferentes passos de procura

Além da análise da influência do passo de procura, foram realizadas a avaliação da média e intervalo de credibilidade das distribuições a posteriori dos parâmetros estimados. Considerando como distribuição de probabilidade a priori uma distribuição gaussiana, com média igual ao valor do parâmetro de referência e desvio-padrão igual a 30% do parâmetro de referência, um valor considerado relativamente alto. O desvio de medida é igual a 5% da variável de estado e o passo de procura utilizado para essa análise foi o de 5×10^{-3} . As informações acerca das estimativas dos parâmetros (distribuição de probabilidade a posteriori) dos 4 modelos são apresentadas na Tabela 3

θ	Exato	M1	M2	M3	M4
β_0 ($\times 10^{-10}$)	1.2	1.22 (1.08; 1.38)	-	-	1.39 (1.06; 1.65)
β_1 ($\times 10^{-10}$)	1.8	-	1.80 (1.72; 1.89)	1.77 (1.67; 1.90)	-
σ	1	-	-	-	0.91 (0.74; 1.15)

Tabela 3 - Estimativa dos Parâmetros (média e intervalo de credibilidade 99%)

A Tabela 3 mostra que em todos os casos analisados, os parâmetros tiveram excelentes estimativas. O algoritmo apresentou precisão, uma vez que a medida das estimativas se apresentaram muito próximas dos valores exatos. Como os intervalos de credibilidade de 99% apresentam faixa (limites máximo e mínimo) consideravelmente pequena, isso mostra que houve acurácia nas estimativas.

Para finalizar a análise da verificação do algoritmo MCMC é apresentado o gráfico das estimativas da variável de estado para o modelo 1, contendo a média, a medida simulada e os intervalos de credibilidade. Esse gráfico é apresentado na Figura 5.

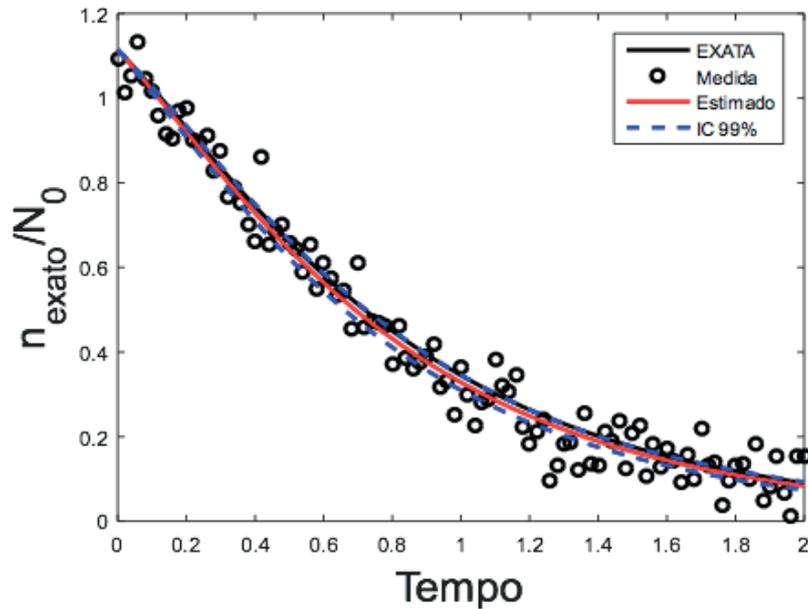


Figura 5: Gráfico das estimativas da variável de estado para o modelo 1

Ao analisar a figura acima, observa-se que os resultados foram bem satisfatórios, uma vez que os valores estimados, medidos e do intervalo de credibilidade tiveram boa concordância com as medidas simuladas e o intervalo de credibilidade. Fisicamente, nota-se que a função densidade de distribuição de tamanho diminui quando o tempo aumenta, isso ocorre devido a colisão entre partículas, para formar corpos maiores.

5 | CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou a utilização da técnica bayesiana de Monte Carlo via Cadeia de Markov para estimativa dos parâmetros dos modelos de balanço populacional propostos por Gelbard e Seinfeld (1978) para sistemas particulados. Inicialmente foi realizada a análise dos coeficientes de sensibilidade reduzido, onde constatou-se que os parâmetro β_0 (modelo 1 e modelo 4), β_1 (modelo 2 e modelo 3) e σ (modelo 4) poderiam ser estimados. Ao analisar os casos estudados com o MCMC, constatou-se que o passo de procura, w , influencia no aquecimento da cadeia de Markov e quanto maior for o passo de procura menos estados serão requeridos para o aquecimento da cadeia. Desta maneira, mostrou-se que a técnica de Monte Carlo via Cadeia de Markov é capaz de estimar os parâmetros dos modelos de balanço populacional estudado neste trabalho.

Agradecimento às agências de fomento FAPESPA, CAPES e CNPq que financiaram esse trabalho.

6 | NOMENCLATURA

D	Diâmetro da partícula, μm
$n(D, t)$	Densidade de tamanho de partículas, $\mu\text{m}^{-3}\cdot\text{cm}^{-3}$
N_0	Numero total de partículas no tempo zero, cm^{-3}
R_0	Taxa de remoção de partículas, cm^3/s

6.1 LETRAS GREGAS

β_0	Coeficiente de coagulação constante, cm^3/s
β_1	Coeficiente de coagulação variável, cm^3/s
σ_0	Condensação constante para crescimento uniforme, cm^3/s

REFERÊNCIAS

- CHAKRABORTY, J., KUMAR, J., SINGH, M., MAHONEY, A., & RAMKRISHNA, D. **Inverse Problems in Population Balances. Determination of Aggregation Kernel by Weighted Residuals.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(42), 10530–10538. (2015)
- DUARTE, B., BAPTISTA, C. **Moving Finite Elements Method Applied to Dynamic Population Balance Equations.** *AIChE Journal*. vol.54, p.673-692. 2008
- EHLERS, R.S. **Introdução à Inferência Bayesiana, Departamento de Estatística, Universidade Federal do Paraná.** 2007
- GELBARD, F., SEINFELD, J. H. **Numerical solution of the dynamic equation for particulate systems.** *Journal of Computational Physics*, 28(3), 357–375. 1978
- GOLOVIN, A. M. **The Solution of the Coagulation Equation for Raindrops. Taking Condensation into Account.** *Soviet Physics Doklady*, Vol. 8, p.191. 1963
- GUNAWAN, R., FUSMAN, I., & BRAATZ, R. D. **High resolution algorithms for multidimensional population balance equations.** *AIChE Journal*, 50(11), 2738–2749. 2004
- HIDY, G. M. & BROCK, J. R. **The Dynamics of Aerocolloidal Systems.** Pergamon, Oxford. 1970
- HULBURT, H. M., & KATZ, S. **Some problems in particle technology. A statistical mechanical formulation.** *Chemical Engineering Science*, 19(8), 555–574. 1964
- KAPIO, J.P., SOMERSALO, E. **Computational and Statistical Methods for Inverse Problems,** Springer, Berlin. 2004
- KAPUR, P.C., FUERSTENAU, D.W. **A coalescence model for granulation.** *I & C Process Design and Development*, 56-62. 1969
- PETERSON, T. W., GELBARD, F., & SEINFELD, J. H. **Dynamics of source-reinforced, coagulating, and condensing aerosols.** *Journal of Colloid And Interface Science*, 63(3), 426–445. 1978
- RAMABHADRAN, T. E., PETERSON, T. W., & SEINFELD, J. H. **Dynamics of aerosol coagulation and condensation.** *AIChE Journal*, 22(5), 840–851. 1976
- RAMKRISHNA, D. **Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering.** New York: Academic. 2000

SALMAN, A.D., HOUNSLOW, M.J., SEVILLE, J.P.K. **Handbook of Powder Technology Vol.11 Granulation.** 2007

SCOTT, W. T. **Analytical Studies of Cloud Droplet Coalescence.** *Journal of the Atmospheric Sciences* 1968

SLAMA, M., SHAKER, M. O., ALY, R., & SIRWAH, M. **Applications of aerosol model in the reactor containment.** *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(4), 499–505. 2014

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV PARA ESTIMATIVA DE PARAMETROS EM MODELO DE BALANÇO POPULACIONAL DE CRISTALIZAÇÃO DE GIBBSITA COM CINÉTICA CONSTANTE

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Carlos Henrique Rodrigues de Moura

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/3965235559226123>

Diego Cardoso Estumano

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/5521162828533153>

João Nazareno Nonato Quaresma

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/7826389991864785>

Emanuel Negrão Macêdo

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/8718370108324505>

Bruno Marques Viegas

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/1196600058247902>

Leandro Santos Monteiro

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Química

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/1473089897349088>

Diego Sousa Lopes

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Belém – Pará
<http://lattes.cnpq.br/5921071838518219>

RESUMO: Cristalização a partir da solução representa uma operação unitária que é importante na produção de alumina via processo Bayer. Uma estrutura matemática adequada para modelagem de tais sistemas, acoplada com balanço de massa e energia, pode ser descrita pela equação de balanço populacional. Frequentemente, a equação de balanço populacional possui coeficientes que expressam os mecanismos de formação, crescimento e mortes de cristais e esses coeficientes contem parâmetros que precisam ser estimados a partir de dados experimentais. Neste trabalho, foi aplicada a técnica Bayesiana de Monte Carlo via Cadeia de Markov para estimar os parâmetros de um modelo unidimensional de cristalização de gibbsita com cinética constante. A abordagem aplicada mostrou-se capaz de estimar os parâmetros do modelo, obtendo-se boas concordâncias entre as estimativas e os valores de referência dos parâmetros. Além disso, observou-se que houve boa concordância

entre as variáveis de estado estimadas e medidas.

PALAVRAS-CHAVE: Problemas Inversos, Monte Carlo via Cadeia de Markov, Balanço Populacional, Cristalização

APPLICATION OF MARKOV CHAIN MONTE CARLO TECHNIQUE FOR PARAMETER ESTIMATION OF POPULATION BALANCE MODEL FOR GIBBSITE CRYSTALLIZATION WITH CONSTANT KINETICS

ABSTRACT: Crystallization from solution represents a unit operation that is important in the production of alumina via Bayer process. A suitable mathematical framework for modeling such systems, coupled with mass and energy balance, can be described by the population balance equation. Frequently, the population balance equation has coefficients that express the mechanisms of crystal formation, growth, and death, and these coefficients contain parameters that need to be estimated from experimental data. In this paper, the Bayesian technique of Markov Chain Monte Carlo was applied to estimate the parameters of a one-dimensional crystallization model with constant gibbsite kinetics. The applied approach was able to estimate the model parameters, obtaining good agreement between the estimates and the reference values of the parameters. In addition, it was observed that there was good agreement between the estimated and measured state variables.

KEYWORDS: Inverse Problems, Markov Chain Monte Carlo, Population Balance, Crystallization

1 | INTRODUÇÃO

A cristalização é uma das operações unitárias industriais amplamente utilizadas e ocorre a partir dos mecanismos de nucleação, crescimento e aglomeração (Georgieva, 2003). Dentro do processo de cristalização, a precipitação de cristais é um fenômeno que vem atraindo a atenção de muitos pesquisadores interessados nessa linha de pesquisa. Como o processo é rápido, com mistura em várias escalas, desempenha um importante papel na determinação da distribuição de tamanho do cristal final (CSD) e na morfologia dos cristais (Marchisio, 2002). Na maioria dos casos, a distribuição do tamanho de cristais (CSD) afeta significativamente a qualidade do produto e a produtividade do processo sendo assim foco da modelagem do processo de cristalização (Bekker e Livk, 2011).

Para modelagem dessa distribuição de cristais em tantos sistemas, as equações de balanço populacional (PBE) são amplamente aceitas para fins de predição, controle e otimização (Besenhard, 2015). Elas representam equações de transporte dinâmico que descrevem a evolução temporal da densidade populacional, como resultado de quatro mecanismos particulados: nucleação, crescimento, agregação e ruptura, bem como o transporte devido ao fluxo convectivo (Batista, 2011).

Nestes modelos há parâmetros que não podem ser determinados diretamente, e, portanto, precisam ser estimados. A utilização de métodos para estimar parâmetros em processos de cristalização modelados por equações de balanço populacional vem se manifestando com frequência nos últimos anos, permitindo uma melhor otimização dos termos para dar o melhor ajuste de dados experimentais, ressaltando a necessidade do uso de metodologias efetivas de estimação de parâmetros (PE) para a representação precisa dos processos de cristalização através de PBEs (Besenhard, 2015).

2 | MODELO DIRETO

O modelo de cristalização dinâmico unidimensional abaixo descreve a distribuição de cristais de gibbsita por tamanho em um cristizador misturado homogeneamente com batelada isotérmica. Para a cristalização da gibbsita, o crescimento do cristal é independente do tamanho do cristal e da densidade da suspensão, e as expressões cinéticas empíricas da lei da potência podem ser usadas para descrever as taxas de crescimento e nucleação secundária da gibbsita (Bekker e Livk, 2011). Segundo Bekker e Livk (2011), um modelo dinâmico que agrupa as equações de balanço da população e da supersaturação através do crescimento e da cinética de nucleação secundária pode ser declarado como

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n(L,t)}{\partial t} + G_0 \frac{\partial n(L,t)}{\partial L} &= 0, \quad L \in (L_{\min}, L_{\max}), t \in (0, t_{\text{end}}) \\
 \frac{ds(t)}{dt} &= -aB_0 - bG_0\mu_2(t), \quad \mu_2(t) = \int_{L_{\min}}^{L_{\max}} L^2 n(L,t) dL \\
 n(L,t)|_{L=L_{\min}} &= \frac{B_0}{G_0}, \quad \frac{\partial n(L,t)}{\partial t} \Big|_{L=L_{\max}} = 0 \\
 n(L,t)|_{t=0} &= n_{in}(L) = n_0 \exp\left(-\frac{L-L_{\min}}{L_0}\right), \quad s(t)|_{t=0} = s_0
 \end{aligned} \tag{1.a,g}$$

onde n é a densidade de cristal, n_{in} é a densidade numérica inicial de semente, t é o tempo e L é o tamanho do cristal. Na equação do balanço de massa do soluto, G é a taxa de crescimento de cristal linear, Bu é a taxa de nucleação secundária, s é a supersaturação relativa e μ_2 é o segundo momento da distribuição do tamanho do cristal. As últimas duas linhas contêm equações de contorno correspondente e condições iniciais.

Bekker e Livk (2011) obtiveram uma solução analítica do problema de cristalização (Equação 1) para o caso de cinética de cristalização constante. Um caso de cinética constante é válido para um sistema de cristalização hipotético com taxas constantes de crescimento e nucleação. As soluções analíticas para as variáveis de estado analisadas são obtidas como

$$L_{medio} = L_{min} + G_0 t \quad (2)$$

$$n(L, t) = \begin{cases} L < L_{medio} : \frac{B_0}{G_0} \\ L \geq L_{medio} : n_0 \exp\left(-\frac{L - L_{min} - G_0 t}{L_0}\right) \end{cases} \quad (3)$$

$$s(t) = s_0 - aB_0 t + \frac{b}{3} B_0 L_{min}^3 t - \frac{b}{12} \frac{B_0}{G_0} L_{medio} - bn_0 L_0^4 \left\{ \frac{1}{3} \left(\frac{L_{medio}}{L_0}\right)^3 + \left(\frac{L_{medio}}{L_0}\right)^2 + 2 \frac{L_{medio}}{L_0} - \left[\left(\frac{L_{medio}}{L_0}\right)^2 + 2 \frac{L_{max}}{L_0} + 2 \right] \exp\left(-\frac{L_{max} - L_{medio}}{L_0}\right) \right\} \quad (4)$$

$$\mu_2(t) = \frac{1}{3} \frac{B_0}{G_0} (L_{medio}^3 - L_{min}^3) + n_0 L_0^3 \left\{ \left(\frac{L_{medio}}{L_0}\right)^2 + 2 \frac{L_{medio}}{L_0} + 2 - \left[\left(\frac{L_{max}}{L_0}\right)^2 + 2 \frac{L_{max}}{L_0} + 2 \right] \times \exp\left(-\frac{L_{max} - L_{medio}}{L_0}\right) \right\} \quad (5)$$

3 | MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV

Em muitos casos dentro da inferência Bayesiana, a distribuição de probabilidade a priori para os parâmetros não possibilita um tratamento analítico para a distribuição posteriori. Nesses casos, métodos de Monte Carlo com cadeias de Markov (MCMC) são usados em processos de amostragem dos possíveis parâmetros de modo que a inferência sobre a densidade posterior é obtida através de inferência sobre as amostras (Orlande, et al.,2011; Kaipio e Sommersalo, 2004; Tan et al.,2006).

O MCMC combina propriedades de Monte-Carlo e a cadeia de Markov. O primeiro é a prática de estimar as propriedades de uma distribuição examinando amostras aleatórias da distribuição. Já o segundo se baseia na ideia de que as amostras aleatórias são geradas por um processo sequencial especial. Cada amostra aleatória é usada como um degrau para gerar a próxima amostra aleatória. Uma propriedade especial da cadeia é que, embora cada nova amostra dependa da anterior, novas amostras não dependem de nenhuma amostra antes da priori (Ravenswaaij, 2018).

Um dos algoritmos mais utilizados para a implementação do método de Monte Carlo com cadeias de Markov é o de Metropolis-Hastings. Uma etapa do algoritmo de Metropolis-Hasting de distribuição invariante $P(\theta|Y)$ e distribuição proposta envolve amostragem de um parâmetro candidato θ^* dado o seu valor atual θ de acordo com $q(\theta^*|\theta)$. A cadeia de Markov então se move para θ^* com probabilidade de aceitação

$$\alpha(\theta, \theta^*) = \min \left[1, \frac{p(\theta^*|Y)q(\theta^*|\theta)}{p(\theta|Y)q(\theta|\theta^*)} \right] \quad (9)$$

O algoritmo de Metropolis-Hastings é descrito a seguir (Kaipio e Somersalo, 2004):

1. Inicializa-se o contador de iterações $i=0$ e especifica-se um valor inicial θ_0 .
2. Gera-se um valor candidato θ^* da distribuição $q(\theta^*|\theta)$.
3. Calcula-se a probabilidade de aceitação $\alpha(\theta, \theta^*)$ e gera-se uma amostra aleatória auxiliar de uma distribuição uniforme: $u \sim U(0,1)$.
4. Se $u \leq \alpha$ então aceita-se o novo valor e faz-se $\theta_{i+1} = \theta^*$, caso contrário rejeita-se e faz-se $\theta_{i+1} = \theta_i$.
5. Incrementa-se o contador de i para $i+1$ e volta-se para o passo 2.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aplicou-se o método MCMC com algoritmo de Metropolis-Hastings para estimação de parâmetros do sistema de cristalização de gibbsita com cinética constante. Neste trabalho foram utilizadas medidas simuladas com o objetivo de fazer as verificações dos códigos desenvolvidos. A geração de medidas simuladas foi realizada ao adicionar ruídos gaussianos, com média zero e desvio padrão constante, na variável de estado em que supostamente é possível obter medidas. As medidas simuladas foram geradas da seguinte forma:

$$Y_{med} = Y_{exato} + \sigma_{med} \xi \quad (10)$$

onde Y_{exato} é obtida na solução do problema direto com parâmetros conhecidos, σ_{med} é o desvio padrão das medidas e ξ é uma variável aleatória com distribuição $N(0,1)$.

As estimativas realizadas foram consideradas distribuições gaussianas para as distribuições de probabilidade a priori para os parâmetros. Para as estimativas de parâmetros do modelo de Bekker e Livk (2011) foram utilizadas as seguintes condições iniciais para as variáveis de estado $n(L, t), \mu_2(t), s(t)$: $n_0 = 5 \times 10^{16} \text{ m}^{-4}$, $L_0 = 10^{-6} \text{ m}$ e $s_0 = 1$. Foi considerado a análise do processo para um tempo de 50 h e os parâmetros de referência adotados são apresentados na Tabela 1

Parâmetros	Descrição	Valores (Unidades)
G_0	Taxa de crescimento constante	5×10^{-10} (m/s)
B_0	Taxa de nucleação constante	$1,25 \times 10^6$ (m ³ .s ⁻¹)
a	Coeficiente do balanço de massa	$3,20 \times 10^{-17}$ (m ³)
b	Coeficiente do balanço de massa	35,2

Tabela 1: Parâmetros de referência para os modelos propostos por Bekker e Livk (2011)

Antes da aplicação do algoritmo MCMC, foi realizada uma análise de sensibilidade para verificar quais parâmetros podem ser estimados simultaneamente. Para tanto, é necessário que os coeficientes de sensibilidade apresentem considerável magnitude em relação a variável de estado medida e sejam linearmente dependentes. O modelo proposto é composto de 4 parâmetros $\theta^T = [G_0, B_0, a, b]$ e 3 variáveis de estado $Y^T = [n(L, t), \mu_2(t) \text{ e } s(t)]$. Uma vez que para um sistema de cristalização com cinética constante consegue-se ter medida apenas da variável de estado $s(t)$, a análise de sensibilidade é realizada apenas em relação a ela. O coeficiente de sensibilidade reduzido (X_{ij}) é apresentado a seguir na Figura 1 para cada um dos parâmetros e como eles afetam a variável de estado que possui medida.

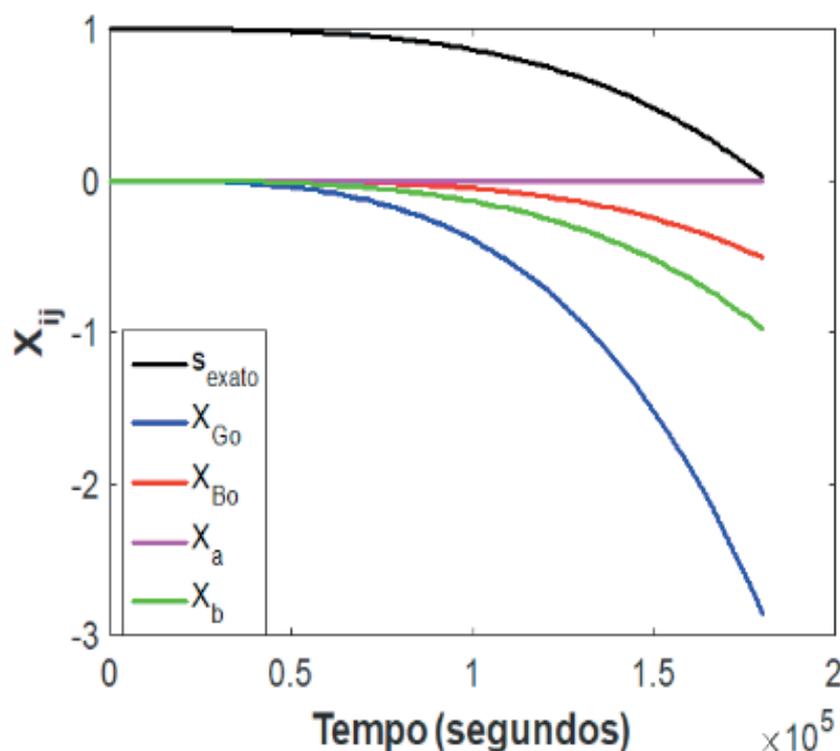


Figura 1: Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido

Ao analisar a Figura 1 verifica-se que os coeficientes reduzidos referentes aos

parâmetros G_0 , B_0 e b apresentam independência linear e considerável magnitude em relação a S_{exato} , enquanto que o coeficiente de sensibilidade do parâmetro a , X_a , apresenta magnitude quase nula. Desta forma, espera-se estimar os parâmetros G_0 , B_0 e b simultaneamente.

As estimativas do modelo proposto por Bekker e Livk com a Técnica de Monte Carlo via Cadeia de Markov (MCMC) foram realizadas ao estimar os parâmetros G_0 , B_0 e b . A geração de parâmetros candidatos foi realizada por meio de um passeio aleatório com distribuição Gaussiana com média igual ao parâmetro do estado anterior e desvio padrão igual ao passo do procura, $w = 8 \times 10^{-3}$, vezes o parâmetro do estado anterior.

A análise da influência da incerteza nas medidas foi realizada com 3 valores: 1%, 5% e 10% da variável de estado Y . Em relação a distribuição de probabilidade a priori considerou-se uma distribuição Gaussiana com média igual ao valor do parâmetro de referência e desvio padrão igual a 10% do valor do parâmetro. A seguir são mostradas na Figura 2 as evoluções das cadeias de Markov para os parâmetros do modelo.

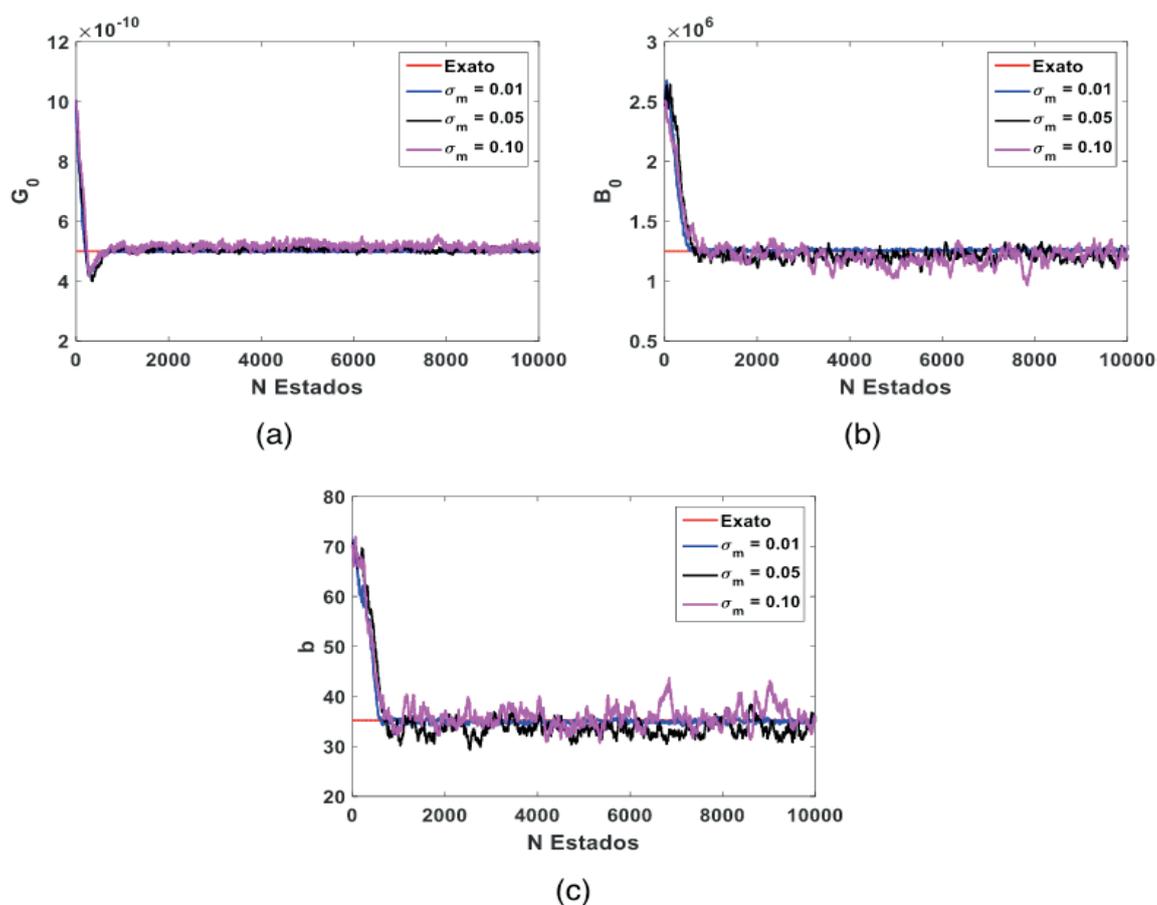


Figura 2: Evolução das cadeias de Markov para diferentes desvios de medida para os parâmetros (a) G_0 , (b) B_0 e (c) b .

Ao analisar a Figura 2 pode-se inferir que houve boas estimativas para todos os desvios de medida analisados, visto que a convergência das cadeias ocorre em valores muito próximos aos valores de referência. Verificou-se também que para os

três parâmetros estimados os estados de aquecimento da cadeia permanecem os mesmos para cada desvio, chegando-se a conclusão que as incertezas na medida não afetam os estados de aquecimento da cadeia.

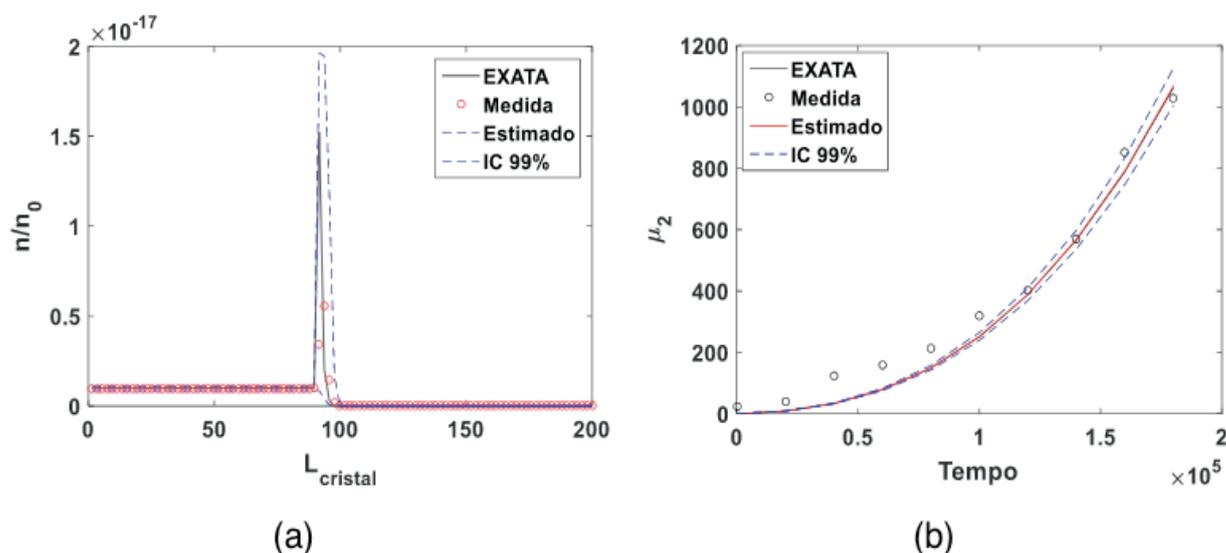
Outra análise a ser feita quanto a influência da incerteza das medidas nas estimativas é a avaliação da média e intervalo de credibilidade das distribuições a posteriori dos parâmetros estimados. Na Tabela 2, analisou-se essa influência para um desvio de medida de 1%, 5% e 10%

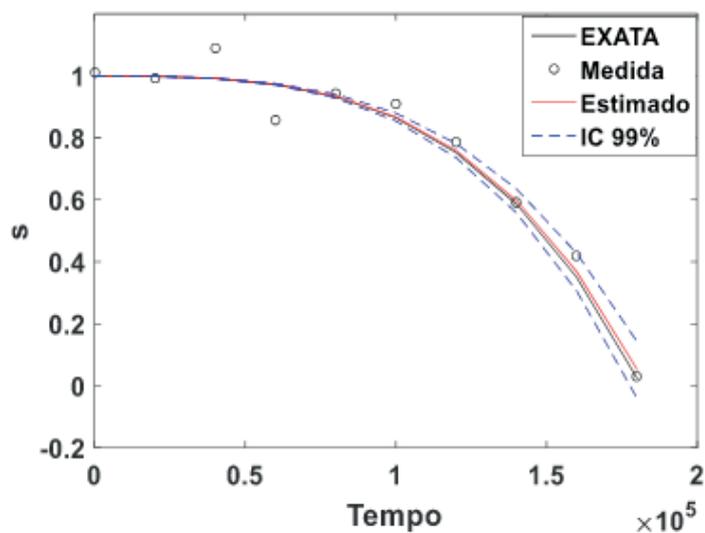
θ^T	Valor Exato (Unidade)	$\sigma_m = 1\% \times Y$	$\sigma_m = 5\% \times Y$	$\sigma_m = 10\% \times Y$
G_0 ($\times 10^{-10}$)	5 (m/s)	4,99 (4,96 , 5,02)	5,05 (4,90 , 5,21)	5,17 (4,91 , 5,46)
B_0 ($\times 10^6$)	1,25 ($m^{-3} \cdot s^{-1}$)	1,26 (1,24 , 1,28)	1,21 (1,11 , 1,31)	1,20 (1,01 , 1,34)
b	35,2	34,94 (34,11 , 35,88)	33,59 (30,30 , 37,81)	35,91 (31,41 , 42,26)

Tabela 2: Análise da influência das incertezas das medidas nas estimativas de parâmetros para, $\sigma_m = 1\% \times Y$, $\sigma_m = 5\% \times Y$ e $\sigma_m = 10\% \times Y$

A Tabela 2 mostra que para os 3 desvios de medida analisados houve excelente estimativas, uma vez que os valores estimados se apresentam muito próximos dos valores exatos. Além disso, os intervalos de credibilidade de 99% são pequenos, reforçando que as estimativas foram muito boas.

A última análise a ser feita é quanto a influência da incerteza das medidas para as estimativas das variáveis de estado do modelo, comparando as medidas com as soluções estimadas e os intervalos de credibilidade. Os gráficos com as estimativas da variável de estado $n(L, t)$, $\mu_2(t)$, e $s(t)$ para o caso de incerteza na medida de 5% são apresentado na Figura 3.





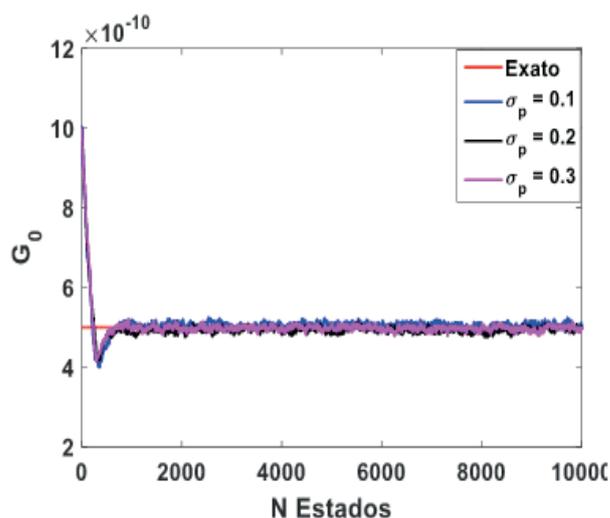
(c)

Figura 3: Gráfico da influência de s nas estimativas das variáveis de estado para (a) , (b) e (c)

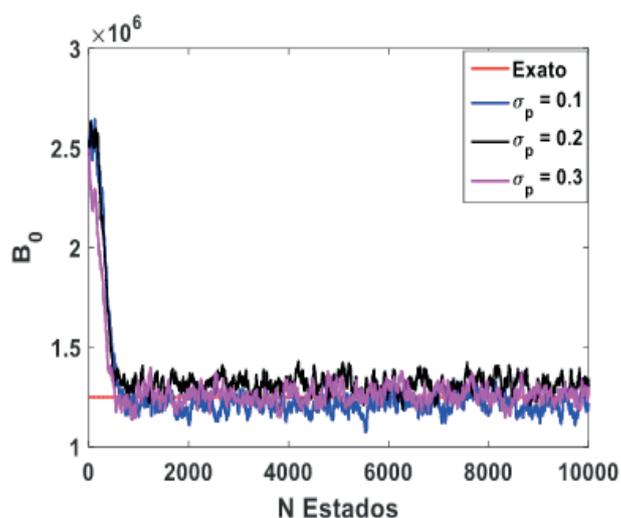
Nota-se graficamente que para os casos analisados os resultados foram bem satisfatórios, visto que os valores das variáveis de estado estimadas tiveram boa concordância com as medidas simuladas e o intervalo de credibilidade.

Outra análise realizada para verificação do mesmo modelo pela técnica MCMC foi a influência do desvio padrão nas estimativas. Essa análise foi realizada para 3 valores: 10% , 20% e 30%. Considerou-se uma distribuição Gaussiana com média igual ao valor do parâmetro e desvio da medida igual a 5% do valor da variável de estado.

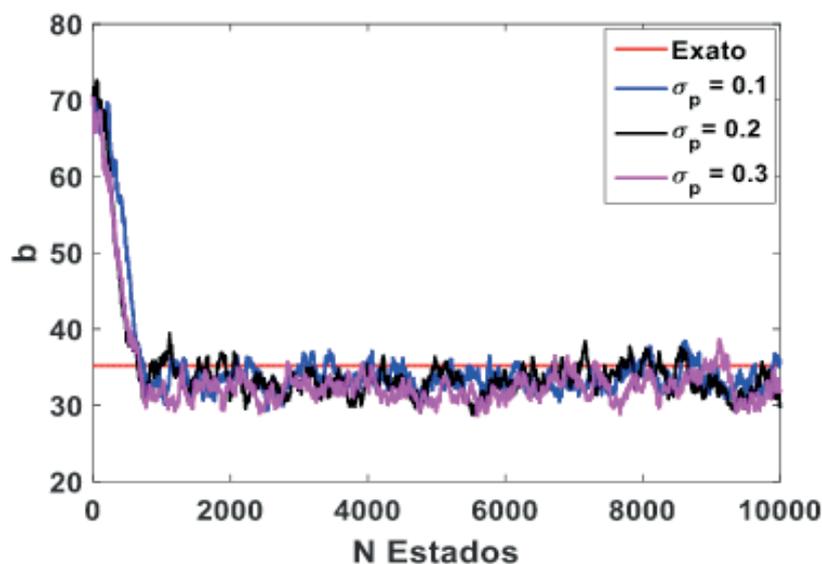
A seguir são mostradas na Figura 4 as evoluções das cadeias de Markov.



(a)



(b)



(c)

Figura 4: Evolução das cadeias de Markov para diferentes desvios-padrões para os parâmetros (a) G_0 , (b) B_0 e (c) b .

Ao analisar a Figura 6 pode-se inferir que houve boas estimativas para todos os desvios de medida analisados, visto que a convergência das cadeias ocorre em valores muito próximos aos valores de referência. Foi também analisada a influência da incerteza do desvio-padrão nas estimativas. Na Tabela 5, analisou-se essa influência para um desvio padrão de 10%, 20% e 30%

θ^T	Valor Exato (Unidade)	$\sigma_p = 10\%$	$\sigma_p = 20\%$	$\sigma_p = 30\%$
G_0 ($\times 10^{-10}$)	5 (m/s)	5,06 (4,90 , 5,21)	4,93 (4,77 , 5,10)	4,98 (4,82 , 5,12)
B_0 ($\times 10^6$)	1,25 ($m^{-3} \cdot s^{-1}$)	1,21 (1,11 , 1,32)	1,31 (1,22 , 1,41)	1,26 (1,16 , 1,37)
b	35,2	33,58 (30,30 , 37,81)	33,23 (29,16 , 37,74)	32,21 (29,11 , 37,22)

Tabela 3: Análise da influência das incertezas no desvio padrão nas estimativas de parâmetros para $\sigma_p=10\%$

A Tabela 3 mostra que para os desvios padrão analisados houve excelente estimativas, demonstrando precisão, dado que os valores estimados estiveram dentro do intervalo de credibilidade de 99% , e acuracia, uma vez que os valores estimados se apresentam muito próximos dos valores exatos.

Por fim, é realizada a análise das estimativas das variáveis de estado, comparando as medidas com as soluções estimadas e os intervalos de credibilidade. Os gráficos com as estimativas das variáveis de estado , $n(L,t)$, $\mu_2(t)$ e $s(t)$ para um desvio padrão de 10% são apresentados na Figura 5. Observa-se que para os casos analisados os

resultados foram bem satisfatórios, visto que os valores da variável de estado estimativa tiveram boa concordância com as medidas simuladas e o intervalo de credibilidade.

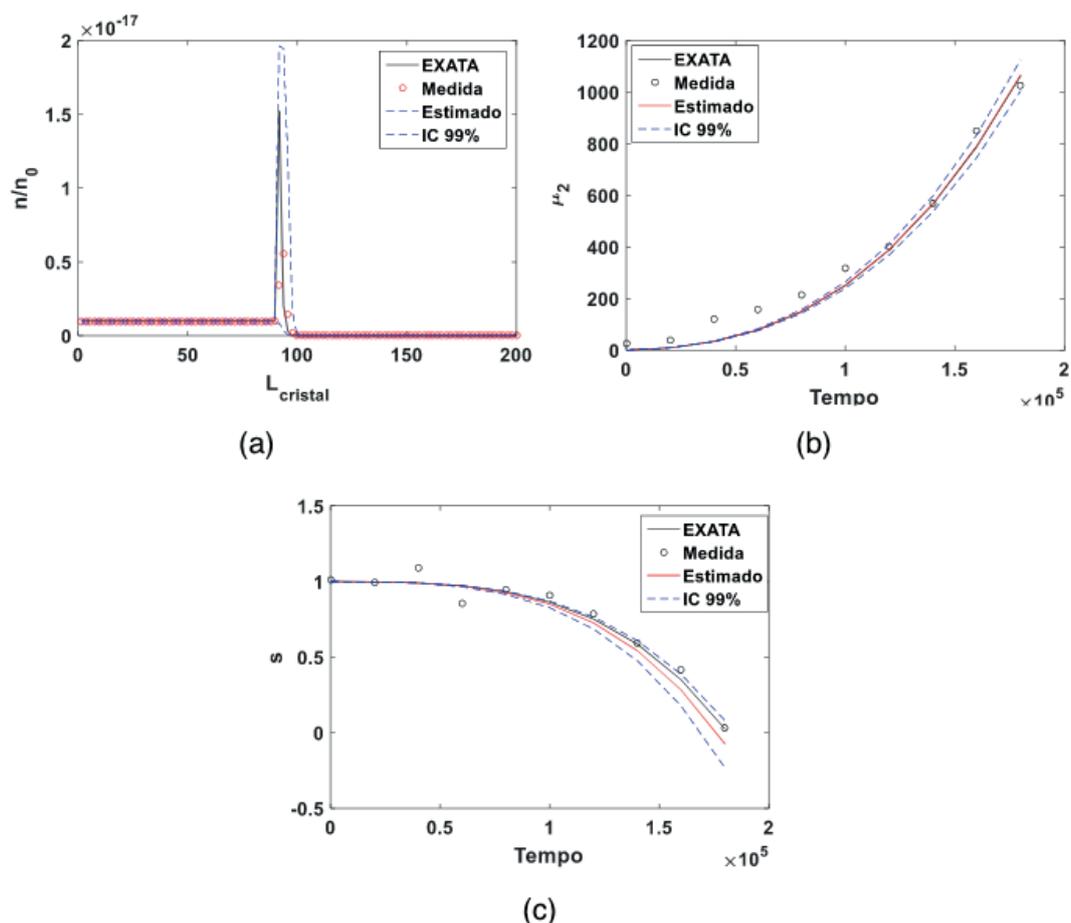


Figura 5: Gráfico da influência de $\sigma_p=10\%$ nas estimativas das variáveis de estado para (a) n/n_0 , (b) $\mu_2(t)$ e (c) $s(t)$

5 | CONCLUSÃO

O trabalho apresentou a aplicação da técnica bayesiana de Monte Carlo via Cadeia de Markov para estimar os parâmetros do modelo de balanço populacional para cristalização de gibbsita. Inicialmente foi realizada a análise do coeficiente de sensibilidade reduzido, onde constatou-se que os parâmetros G_0 , B_0 e b (modelo de Bekker e Livk) poderiam ser estimados. Os casos estudados para aplicação do MCMC foram para analisar a influência da incerteza da medida e do desvio padrão. Verificou-se que em todos os cenários houve precisão e acurácia na estimativa dos parâmetros. Além dos parâmetros, verificou-se que as variáveis de estados estimadas e medidas houve boa concordância. Desta maneira, mostrando que a técnica de Monte Carlo via Cadeia de Markov é capaz de estimar os parâmetros dos modelos de balanço populacional estudado neste trabalho.

Agradecimento às agências de fomento FAPESPA, CAPES e CNPq que financiaram esse trabalho

6 | NOMENCLATURA

a	Coeficiente do balanço de massa, m^3
b	Coeficiente do balanço de massa, adimensional
B_0	Taxa de nucleação constante, $m^{-3}.s^{-1}$
G_0	Taxa de crescimento constante, m/s
$n(L, t)$	Densidade de tamanho de cristais, m^{-4}
n_0	Densidade de tamanho de cristais inicial, m^{-4}
L_0	Comprimento inicial, m
L_{medio}	Comprimento médio, m
L_{min}	Comprimento mínimo do cristal, m
L_{max}	Comprimento máximo do cristal, m
$s(t)$	Supersaturação relativa
t_{end}	Tempo final, s

LETRAS GREGAS

$\mu_2(t)$	Segundo momento de distribuições de tamanho do cristal, $m^2. m^{-3}$
θ	Vetor de parâmetros

REFERÊNCIAS

- BATISTA, C. S. **Solução de equações de balanço populacional usando a técnica da transformada de Laplace e filtro de partículas**. PRODERNA/UFPA - Belém - PA, 220p. (tese de doutorado).2011
- BEKKER, A. V., & LIVK, I. **An implicit FEM solution of a PBE model of gibbsite crystallization with constant and nonlinear kinetics**. Industrial and Engineering Chemistry Research, 50(8), 4641–4652. 2011
- BESENHARD, M. O., CHAUDHURY, A., VETTER, T., RAMACHANDRAN, R., & KHINAST, J. G. **Evaluation of Parameter Estimation Methods for Crystallization Processes Modeled via Population Balance Equations**. Chemical Engineering Research and Design, 94, 275–289. 2015
- EHLERS, R.S **Introdução à Inferência Bayesiana, Departamento de Estatística, Universidade Federal do Paraná.**(2007)
- GEORGIEVA, P., MEIRELES, M. J., & FEYO DE AZEVEDO, S. **Knowledge-based hybrid modelling of a batch crystallisation when accounting for nucleation, growth and agglomeration phenomena**. Chemical Engineering Science, 58(16), 3699–3713.(2003)
- KAPIO, J.P., SOMERSALO, E. Computational and Statistical Methods for Inverse Problems, Springer, Berlin (2004)
- MARCHISIO, D. L., PIKTURNA, J. T., FOX, R. O., VIGIL, R. D., SCIENZA, D., TORINO, P., & DUCA, C. **Quadrature Method of Moments for PBE**. AIChE journal, 49(5), 1266-1276.(2003).
- ORLANDE, H.R.B., COLAÇO, M.J., COTTA, C.P.N., GUIMARÃES, G., BORGES, V.L.B. **Problemas Inversos em Transferência de Calor. Sociedade Brasileira de Matemática Aplicada e Computacional**, São Carlos, vol. 51, Sp, Brasil. 2011.
- RAVENZWAAIJ, D.V. **A simple introduction to Markov Chain Monte–Carlo sampling**. Psychonomic Bulletin & Review, 25, 143-154. (2018)
- TAN, S., FOX, C. & NICHOLLS, G. **Inverse Problems. Course Notes for Physics 707**, University of Auckland, Auckland, NZ. 2006.

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV PARA ESTIMATIVA DE PARÂMETROS EM MODELOS DE CURVAS DE RUPTURA

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

João Paulo de Souza Coutinho

Universidade Federal do Pará, ITEC, Faculdade de Engenharia Química
Belém - Pará

Ianka Cristine Benicio Amador

Universidade Federal do Pará, ITEC, Faculdade de Engenharia Química
Belém - Pará

Bruno Marques Viegas

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

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

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

Diego Cardoso Estumano

Universidade Federal do Pará, ICB, Faculdade de Biotecnologia
Belém – Pará

RESUMO: Na indústria química há diversos processos que tem como principal fenômeno a separação de espécies químicas e um dos processos utilizados é a adsorção em uma coluna de leito fixo. Uma das variáveis importantes a ser analisada é caracterizada

pela curva de ruptura, que descreve a concentração de efluentes variando no tempo e a modelagem matemática desse processo proporciona dados necessários para previsões futuras. Neste cenário, a determinação das variáveis que influenciam a transferência de massa e a cinética de adsorção é uma das principais adversidades do processo. Este trabalho tem por objetivo aplicar uma análise Bayesiana para a estimativa de parâmetros e variáveis de estado dos modelos matemáticos de Thomas e Yoon-Nelson. E para a estimativa de parâmetros de tais modelos do processo de adsorção, foram utilizados os princípios do método de Monte Carlo via Cadeia de Markov, que necessita do cálculo da função de verossimilhança para realizar a avaliação da distribuição de probabilidade. Foram utilizadas medidas simuladas do processo de adsorção, que foram geradas a partir de um modelo matemático proveniente de um balanço de massa em uma coluna de leito fixo, com o intuito de evitar o crime inverso.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, MCMC, Estimativa de Parâmetros.

ABSTRACT: In chemical industry there are several processes whose main phenomenon is the separation of chemical species, and one of this processes used is adsorption in a fixed bed column. One of the important variables to be analyzed is characterized by the breakthrough curve, which describes the effluent concentration varying on time, and the mathematical modeling in this process provides necessary informations to future predictions. In this scenario, determining the variables that influence mass transfer and adsorption kinetics is one of the main adversities in this process. This work aims to apply a Bayesian analysis for parameters and state variables estimation of Thomas and Yoon-Nelson mathematical models. And to estimate the parameters of such adsorption process models, were used Markov Chain Monte Carlo method principles, which requires likelihood function calculation to evaluate the probability distribution. Adsorption process simulated measurements were used, which were generated from a mathematical model derived from a mass balance in a fixed bed column, in order to avoid the inverse crime.

KEYWORDS: Adsorption, MCMC, Parameter Estimation.

1 | INTRODUÇÃO

A contaminação do ecossistema por metais pesados é um problema universal, eles se acumulam em tecidos vivos em toda a cadeia alimentar. Estes poluentes tóxicos podem causar envenenamento, câncer, danos cerebrais e psicológicos, quando entram na corrente sanguínea e se acumulam acima de níveis toleráveis no corpo humano e em outros seres vivos (Abia e Asuquo, 2008). O crescimento da indústria química desencadeou uma série de problemas ambientais, e nos últimos anos, aumentou a conscientização sobre os impactos ambientais que são causados por metais pesados, e dessa maneira, novas tecnologias estão sendo utilizadas no tratamento de efluentes industriais (Abia e Asuquo, 2008; Khitous *et al*, 2016).

A adsorção é uma operação unitária fundamentada nos princípios de transferências de massa, na qual uma solução de adsorbato é exposta a um sólido capaz capturá-lo seletivamente da solução. Contudo, alguns parâmetros influenciam nessa remoção, como as propriedades químicas e físicas do adsorbato e do adsorvente, temperatura do sistema e o pH da solução (Ruthven, 1984).

O desempenho do processo de adsorção em uma coluna de leito fixo pode ser descrito através da curva de ruptura, a qual é determinada ao avaliar a dinâmica da concentração na saída do leito. Com a finalidade de simular a curva de ruptura, há diversos modelos analíticos presentes na literatura, como exemplo os modelos desenvolvidos por Thomas, (1944), Yoon-Nelson, (1984), Clark, (1987), e Wolborska, (1989).

Em tais estimativas dos parâmetros utilizou-se medidas simuladas a partir de

um modelo descrito por uma equação diferencial parcial e na solução do problema inverso, utilizou-se os modelos analítico propostos por Thomas, (1944), Yoon-Nelson, (1984). Esta estratégia foi utilizada no intuito de evitar o crime inverso (Kaipio e Somersalo, 2004). Nos casos de estudo foram avaliados diferentes estimativas iniciais e probabilidade de distribuição a priori dos parâmetros.

2 | ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

O coeficiente de sensibilidade J_{ij} , definido na equação (1), é uma medida da sensibilidade da curva de ruptura em relação às variações do parâmetro. Pequenos valores de magnitude de J_{ij} indicam que grandes variações no parâmetro causam pequenas mudanças na curva de ruptura. Nestes casos, as estimativas dos parâmetros podem ser difíceis, porque o mesmo perfil da curva de ruptura pode ser obtido para uma grande faixa de valores de parâmetros. Além da magnitude grande para o coeficiente de sensibilidade, é necessário analisar quais parâmetros são linearmente dependentes, pois não é possível estimar simultaneamente parâmetros com dependência linear de seus coeficientes de sensibilidade reduzidos, X_{ij} (Beck et al., 1985).

$$J_{ij} = \frac{\partial C_{m,i}}{\partial P_j} \quad (1)$$

$$X_{ij} = J_{ij} \times P_{ij} \quad (2)$$

Em que P_j são os parâmetros dos modelos e $C_{m,i}$ é a variável de estado do modelo.

3 | MODELO DE FORÇA MOTRIZ LINEAR E GERAÇÃO DE MEDIDAS

Nesse trabalho, o modelo matemático de Força Motriz Linear (LDF) proposto por Glueckauf e Coates, (1947) foi utilizado para gerar medidas simuladas. Tais medidas são geradas adicionando incertezas gaussianas com média zero e desvio-padrão de 0,01.

O processo de adsorção em uma coluna de leito fixo é modelado considerando as seguintes hipóteses:

1. As partículas de adsorvente são esféricas e macroporosas.
2. O processo é considerado isotérmico e isobárico.
3. Não ocorrem mudanças nas propriedades do fluido e nem na coluna.
4. Não existe variação de vazão volumétrica e nem de velocidade do líquido.

5. Fluxo unidirecional em z.

A partir de um balanço de massa da espécie química “i” no interior do leito em um elemento diferencial dz , o perfil de concentração do leito pode ser dado pela seguinte equação (Borba et al, 2011; Khitous *et al*, 2016):

$$-D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v_s \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\epsilon_L} \frac{\partial q_e}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

Na qual a o primeiro e o segundo termo representam, respectivamente, a transferência de massa na coluna de leito fixo devido aos efeitos dispersivo e convectivos. O terceiro e o quarto termo representam, respectivamente, as taxas de acúmulo da espécie química “i” nas fases líquida e sólida.

O balanço na fase sólida é dado pelo modelo da Equação (4). Assim, a transferência de massa no interior do adsorvente é dada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial q_e}{\partial t} = -K_s (q_e - q_e^*) \quad (4)$$

Substituindo a Equação (4) na Equação (3), resulta em:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v_s \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{\rho_L}{\epsilon_L} K_s (q_e - q_e^*) = 0 \quad (5)$$

As condições iniciais do modelo matemático são:

$$\text{CI1: } t = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C = 0, \quad q_e = 0$$

As condições de contorno foram propostas por Danckwerts, (1953).

$$\text{CC1: } t > 0, \quad z = 0, \quad D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} = v_s (C(0,t) - C_0)$$

$$\text{CC2: } t > 0, \quad z = L, \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

Em que K_s é o coeficiente geral de transferência de massa no adsorvente, C é a concentração da espécie química “i” no elemento diferencial, a velocidade intersticial do fluido é v_s , ϵ_L é a porosidade do leito adsorvente, ρ_L é a densidade do leito, D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial do leito, q_e é a concentração da espécie química “i” na fase sólida, q_e^* é a concentração da espécie química “i” na fase sólida no estado de equilíbrio, L é o comprimento do leito e C_0 é a concentração de alimentação na entrada da coluna de leito fixo.

No modelo LDF foi utilizado o Método das Linhas para solucioná-lo, seguindo método apresentado por Schiesser e Griffiths, 2009.

4 | MODELO DE THOMAS

O modelo analítico desenvolvido por Thomas considera que a taxa de adsorção é representada pela cinética de Langmuir. O modelo também leva em consideração um parâmetro muito importante para o processo de adsorção, que é a capacidade máxima de remoção de adsorbato pelo adsorvente (Thomas, 1944; El-Naas et al, 2017). O modelo de Thomas é representado pela Equação (6):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{TH}q_e m}{Q} - K_{TH}C_0 t\right)} \quad (6)$$

Em que q_e é a capacidade de remoção da coluna, K_{TH} é o coeficiente cinético, m é a massa de adsorvente no leito e Q é a vazão volumétrica do sistema.

5 | MODELO DE YOON-NELSON

O modelo proposto por Yoon–Nelson, 1984, leva em consideração a afinidade do adsorvente em remover o adsorbato da solução, e foi inicialmente desenvolvido para adsorção de gases, porém também pode ser utilizado para representar dados experimentais e simulados de adsorção em leito fixo de efluentes líquidos, além de ser o modelo mais simples para descrever esse processo (Han et al, 2009; Aksu and Gonen, 2004). A Eq. (7) descreve o modelo desenvolvido por Yoon-Nelson.

$$\frac{C_t}{(C_0 - C_t)} = \exp(K_{YN}t - K_{YN}\tau) \quad (7)$$

Em que τ é o tempo equivalente à metade da curva de ruptura, levando em consideração que o momento em que a concentração efluente se torna constante $C_t/C_0=1$, o adsorvente já está saturado. E K_{YN} é taxa constante do modelo de Yoon-Nelson.

6 | MÉTODO DE MONTE CARLO VIA CADEIA DE MARKOV

A estatística Bayesiana consiste na utilização de todas as informações possíveis

de um determinado fenômeno com o propósito de reduzir a incerteza em problemas de inferência estatística. Ao passo que uma nova informação é gerada, ela é combinada com a informação anterior e essa interação é armazenada em uma base de dados estatísticos. O mecanismo utilizado para combinar a nova informação apontada pela medida com a informação anterior é representado pelo teorema de Bayes (Ozisik e Orlande, 2000). Na estatística Bayesiana, a solução de problemas inversos se dá na análise da densidade de probabilidade a posteriori (Kaipio e Somersalo, 2004). O teorema de Bayes é descrito na Equação (8).

$$\pi_{\text{posterior}}(\mathbf{P}) = \pi(\mathbf{P} | \mathbf{Y}) = \frac{\pi_{\text{prior}}(\mathbf{P})\pi(\mathbf{Y} | \mathbf{P})}{\pi(\mathbf{Y})} \quad (8)$$

Na qual $\pi_{\text{posterior}}(\mathbf{P})$ é a densidade posterior de probabilidade $\pi_{\text{prior}}(\mathbf{P})$, é a densidade de probabilidade a priori dos parâmetros, isto é, a informação codificada para os parâmetros disponível antes das medidas $\pi(\mathbf{Y} | \mathbf{P})$, é a função de verossimilhança e $\pi(\mathbf{Y})$ é a densidade marginal de probabilidade das medidas, que desempenha o papel de uma constante de normalização.

A função de verossimilhança expressa a densidade de probabilidade das medidas \mathbf{C} dados os parâmetros \mathbf{P} . Assumindo que os erros de medidas são gaussianos, com média zero e conhecida a matriz de covariância, a função de verossimilhança é dada pela Equação (9) (Beck e Arnold, 1977).

$$\pi(\mathbf{C} | \mathbf{P}) = (2\pi)^{-1/2} |\mathbf{W}|^{-1/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} [\mathbf{C} - \mathbf{C}(\mathbf{P})]^T \mathbf{W}^{-1} [\mathbf{C} - \mathbf{C}(\mathbf{P})] \right\} \quad (9)$$

Na qual, \mathbf{W} é matriz de covariância, $\mathbf{C}(\mathbf{P})$ é o modelo C_t / C_o em função dos parâmetros, e \mathbf{C} são os dados simulados de C_t / C_o em função do tempo.

O MCMC é uma técnica numérica que pode ser utilizada para estimar a constante de normalização, e uma das formas de aplicar o MCMC é com a utilização do algoritmo de Metropolis-Hastings (Metropolis *et al*, 1953; Hastings, 1970).

1. Inicializa-se o contador de iterações da cadeia $i=0$ e arbitra-se um valor inicial $\mathbf{P}^{(0)}$.
2. Gera-se um candidato \mathbf{P}^* da distribuição $p(\mathbf{P}^* | \mathbf{P}^{i-1})$, sendo que $\mathbf{P}^* = \mathbf{P}^{i-1}(1 + \mathbf{w}\xi)$. Em que \mathbf{w} é o passo de procura e ξ é uma variável aleatória proveniente de $N(0,1)$.
3. Calcula-se a probabilidade de aceitação $\alpha(\mathbf{P}^{i-1} | \mathbf{P}^*)$.
4. Gera-se um número randômico u , com distribuição uniforme.
5. Se $u \leq \alpha(\mathbf{P}^{i-1} | \mathbf{P}^*)$, aceita-se o parâmetro e faz-se $\mathbf{P}^{i+1} = \mathbf{P}^*$, caso contrário faz-se $\mathbf{P}^{i+1} = \mathbf{P}^i$.

6. Incrementa-se o contador de i para $i+1$ e volta-se ao passo 2.

Os parâmetros dos modelos matemáticos propostos por Thomas e Yoon-Nelson foram estimados pelo MCMC.

7 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a solução dos modelos de Força Motriz Linear, Thomas e Yoon-Nelson, é necessário determinar valores para as constantes presentes nesses modelos. A Tabela 1 apresenta os valores das constantes adotadas para a solução de destes modelos.

Constante	Unidade	Priori utilizada
K_s	$cm^3.mg^{-1}.s^{-1}$	5000
v_s	$cm.s^{-1}$	2
ϵ_L	----	0,4
ρ_L	$g.cm^{-3}$	1,2
D_{ax}	$cm^2.s^{-1}$	9×10^{-5}
L	cm	1,2
C_0	$mg.L^{-1}$	30
Q	$mL.min^{-1}$	5,5417
m	g	1
K_{TH}^{ref}	$mL.min^{-1}.mg^{-1}$	18
q_e^{ref}	$mg.g^{-1}$	3,9
K_{YN}^{ref}	min^{-1}	0,5
τ^{ref}	min	23

Tabela 1: constantes utilizadas na solução dos modelos LDF, Thomas e Yoon-Nelson.

Os valores das constantes foram utilizados para a solução do modelo LDF pelo Método das Linhas, para a geração de medidas simuladas e análise do coeficiente

de sensibilidade reduzido. E para explorar melhor o método MCMC, é interessante realizar estudos de casos que permitam avaliar a eficiência da técnica e asseverar se o algoritmo está enviesado.

Na estimativa do parâmetro q_e do modelo de Thomas e τ do modelo de Yoon-Nelson, foi adotada uma distribuição de probabilidade a priori gaussiana para os parâmetros. A seguir apresenta-se na Tabela 2 os estudos de caso realizados nesse trabalho.

Caso	Estimativa inicial	Média do parâmetro	Desvio padrão
1	0,5 P^{ref}	1,0 P^{ref}	0,2 P^{ref}
2	1,5 P^{ref}	1,0 P^{ref}	0,2 P^{ref}
3	2,0 P^{ref}	1,0 P^{ref}	0,2 P^{ref}
4	1,5 P^{ref}	1,0 P^{ref}	0,1 P^{ref}
5	1,5 P^{ref}	1,0 P^{ref}	0,2 P^{ref}
6	1,5 P^{ref}	1,0 P^{ref}	0,4 P^{ref}
7	1,5 P^{ref}	0,5 P^{ref}	0,2 P^{ref}
8	1,5 P^{ref}	1,0 P^{ref}	0,2 P^{ref}
9	1,5 P^{ref}	1,5 P^{ref}	0,2 P^{ref}

Tabela 2: Casos de estudo.

Sendo que o P^{ref} representa o q_e^{ref} para o modelo de Thomas e τ^{ref} para o modelo de Yoon-Nelson.

7.1 Análise de Sensibilidade

No presente trabalho os coeficientes de sensibilidade reduzido foram calculados utilizando a Equação 2 para os parâmetros do modelo de Thomas e Yoon-Nelson.

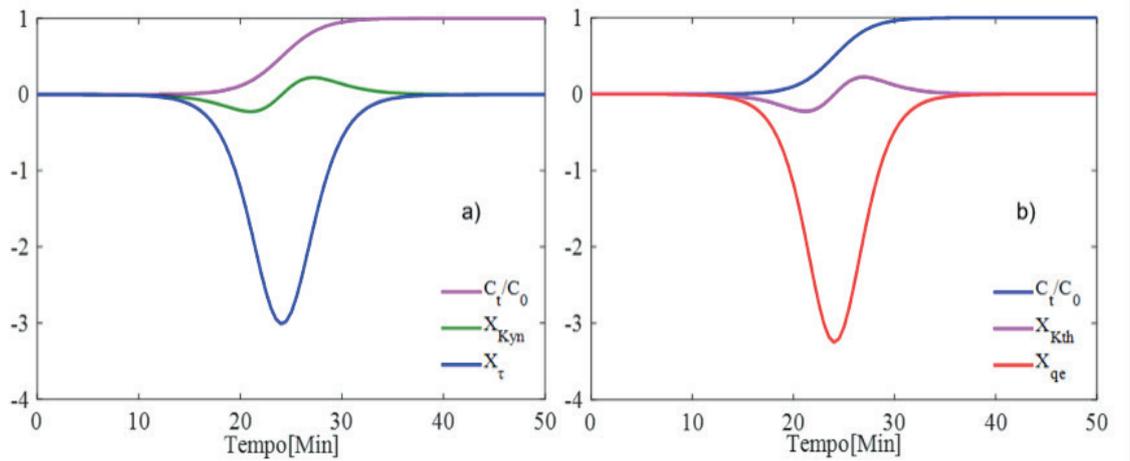


Figura 1: Análise do coeficiente de sensibilidade reduzido. a) Modelo de Yoon-Nelson, b) Modelo de Thomas.

Na Figura 1 é possível avaliar que a magnitude dos parâmetros K_{TH} e K_{YN} foi muito baixa, de modo que os parâmetros não apresentaram influência significativa para a solução do modelo direto. Também é possível notar que não há dependência linear entre os parâmetros, logo ainda é possível estimar o parâmetro K_{TH} do modelo de Thomas e o K_{YN} do modelo de Yoon-Nelson.

Os parâmetros τ e q_e apresentaram elevada magnitude e não mostraram dependência linear, sendo assim possível sua estimativa. Os parâmetros τ e q_e foram utilizados nas estimativas, desse modo é possível evitar a multiplicidade de soluções e assim satisfazer o critério de unicidade das estimativas a seguir.

7.2 Análise da Média da Priori

No estudo dos casos 7, 8 e 9 é avaliado o efeito que a média da distribuição a priori dos parâmetros τ e q_e . O objetivo do estudo é avaliar se as Cadeias de Markov convergem para valores aproximados alterando a distribuição a priori dos parâmetros. A seguir, são apresentadas na Figura 2 as Cadeias de Markov para estes casos de estudo.

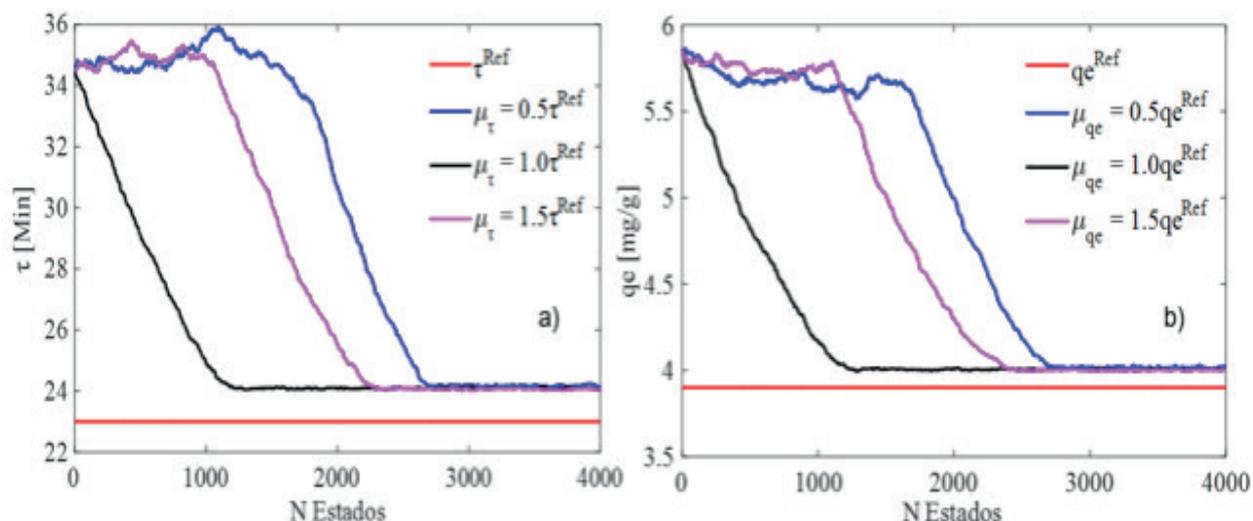


Figura 2: Efeito da média da priori nas Cadeias de Markov. a) Modelo de Yoon-Nelson, b) Modelo de Thomas.

Ao analisar os resultados apresentados na Figura 2, observa-se que apesar de usar diferentes médias para a distribuição de probabilidade a priori dos parâmetros, a distribuição de probabilidade a posteriori tem médias bem próximas. Desta maneira, assegura-se que apesar de informações a priori diferentes, a informação atualizada com o teorema de Bayes leva para a mesma distribuição de probabilidade e isso ocorre devido a informação dos dados simulados, o qual é inserido a incerteza na função de verossimilhança.

Caso	μ (Média)	q_e^{ref} (mg/g)	q_e^{est} (mg/g)	τ^{ref} (min)	τ^{est} (min)
7	0,5	3,9	4,0166 (4,0053; 4,0305)	23	24,1698 (24,0999; 24,2431)
8	1,0	3,9	4,0052 (3,9966; 4,0140)	23	24,0902 (24,0446; 24,1481)
9	1,5	3,9	4,0013 (3,9942; 4,0065)	23	24,0652 (24,0208; 24,1162)

Tabela 3: Análise da média da priori.

Em todos os casos, os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que os parâmetros convergiram para um valor médio de $q_e = 4,007$ [mg/g] e $\tau = 24,1084$ [min]. Ao comparar com o valor de referência, verifica-se que os desvios das estimativas foram baixos e ao analisar o intervalo de credibilidade de 99% observa-se que houve um baixo nível de incerteza nas estimativas, com isso, conclui-se que a estimativa teve exatidão, uma vez que houve acurácia e precisão.

7.3 Análise da Estimativa Inicial da Priori

Análogo ao estudo dos casos anteriores, foram realizadas estimativas do parâmetro, contudo dessa vez a estimativa inicial que foi avaliada.

Caso	Estimativa Inicial	q_e^{ref} (mg/g)	q_e^{est} (mg/g)	τ^{ref} (min)	τ^{est} (min)
1	0,5	3,9	4,0050 (3,9981; 4,0162)	23	24,0958 (24,0522; 24,1627)
2	1,5	3,9	4,0047 (3,9922; 4,0178)	23	24,0955 (24,0463; 24,1446)
3	2	3,9	4,0047 (3,9976; 4,0142)	23	24,0898 (24,0386; 24,1363)

Tabela 4: Análise da estimativa inicial da priori.

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que mesmo com diferentes estimativas iniciais, a distribuição a posteriori convergiu para valores próximos, com um valor médio de $q_e = 4,0048$ [mg/g] e $\tau = 24,0937$ [min].

Na Figura 4 é apresentado o parâmetro de referência e a influência da estimativa inicial da priori nas Cadeias de Markov para a estimativa do parâmetro, como foi feito no estudo dos casos 1, 2 e 3.

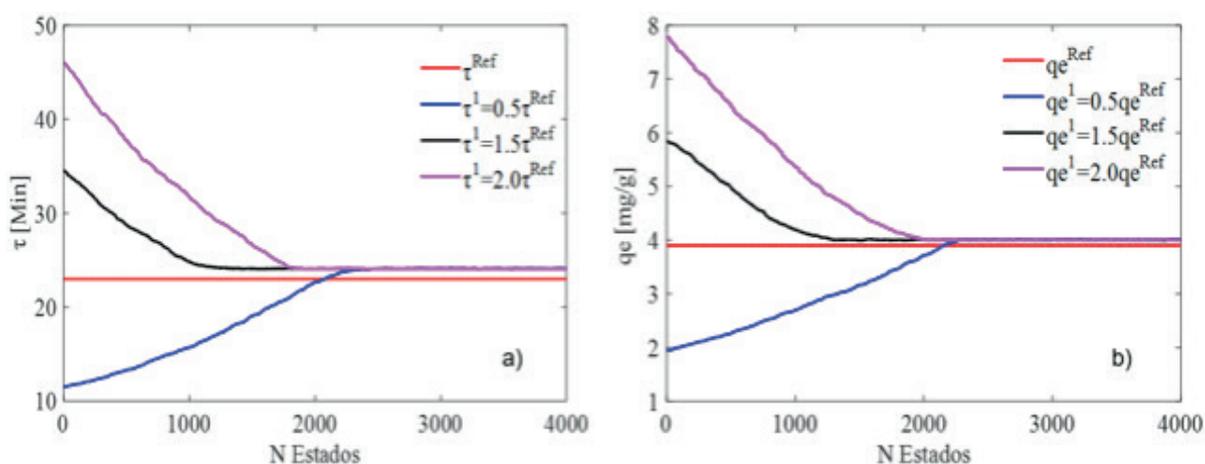


Figura 4: Efeito da estimativa inicial da priori nas Cadeias de Markov. a) Modelo de Yoon-Nelson, b) Modelo de Thomas.

A partir da observação dos resultados da Figura 4 e da Tabela 4, é possível concluir que o valor da estimativa inicial possui bastante influência sobre o período de aquecimento das Cadeias de Markov, indo de 1300 a 2300 estados de aquecimento da cadeia para o parâmetros q_e , e de 980 até 2200 estados de aquecimento para o parâmetro τ , não interferindo, contudo, na distribuição de equilíbrio a posteriori.

7.4 Análise do Desvio Padrão da Priori

Também foi realizado um estudo para avaliar o desvio padrão da priori adotada nas estimativas, como mostrado na Tabela 2.

Caso	σ (Desvio padrão)	q_e^{ref} (mg/g)	q_e^{est} (mg/g)	τ^{ref} (min)	τ^{est} (min)
4	0,1	3,9	4,0040 (3,9935; 4,0134)	23	24,0922 (24,0353; 24,1520)
5	0,2	3,9	4,0044 (3,9943; 4,0134)	23	24,0900 (24,0412; 24,1587)
6	0,4	3,9	4,0049 (3,9927; 4,0147)	23	24,0901 (24,0165; 24,1360)

Tabela 5: Análise do desvio padrão da priori.

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que mesmo com diferentes valores de desvio padrão adotados, a distribuição a posteriori convergiu para valores próximos, com um valor médio de $q_e = 4,0044$ [mg/g] e $\tau = 24,0908$ [min].

Na Figura 5 é apresentado o parâmetro de referência e a influência do desvio padrão da priori nas Cadeias de Markov para a estimativa dos parâmetros.

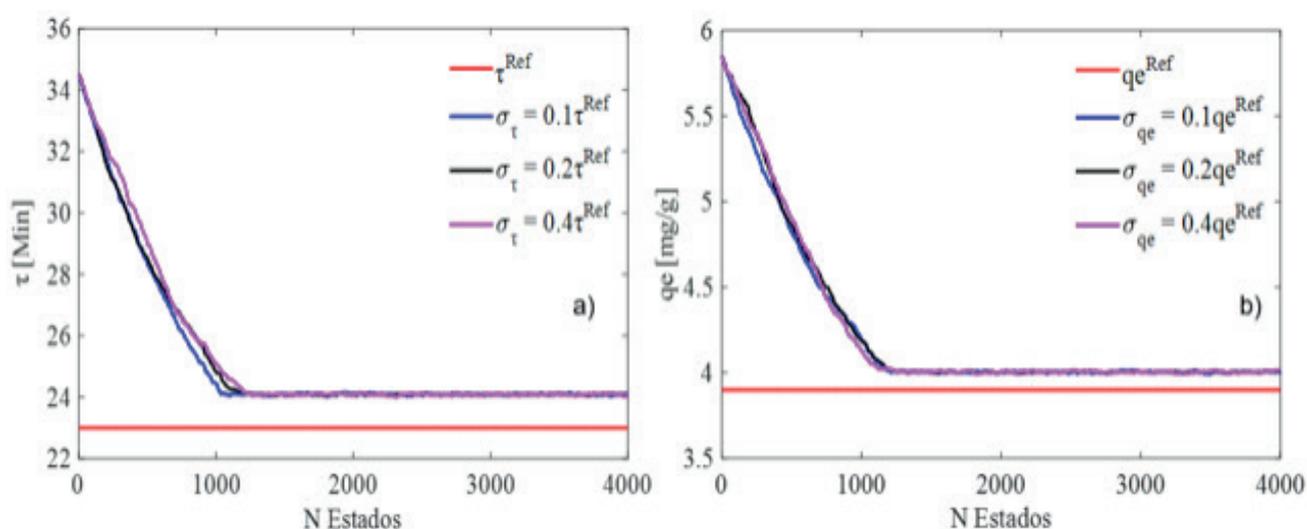


Figura 5: Efeito do desvio padrão da priori nas Cadeias de Markov. a) Modelo de Yoon-Nelson, b) Modelo de Thomas.

De acordo com observação dos resultados apresentado na Figura 5 e da Tabela 5, é possível inferir que o valor do desvio padrão não possui influência sobre o período de aquecimento das Cadeias de Markov, cerca de 1300 estados de aquecimento para q_e e τ . Também é possível notar que o desvio padrão não interferiu na distribuição de equilíbrio a posteriori.

Para o caso 5, a curva de ruptura com o valor estimado q_e^{est} do modelo de Thomas e τ^{est} do modelo de Yoon-Nelson são apresentadas na Figura 6, juntamente das medidas simuladas geradas a partir do modelo LDF com desvio de 1%.

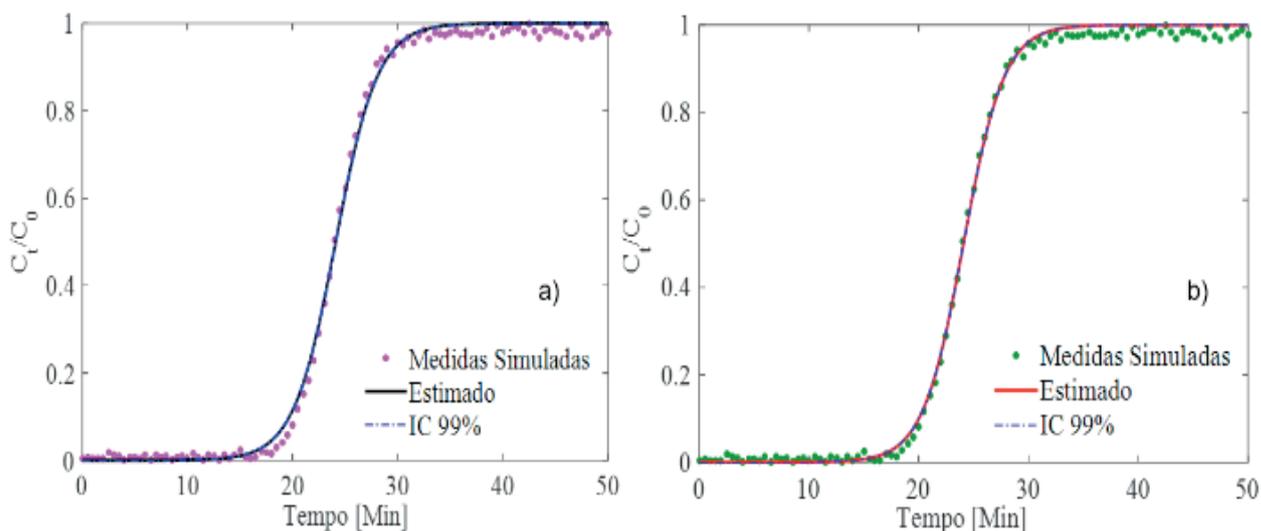


Figura 6: Curva de ruptura. a) Modelo de Yoon-Nelson, b) Modelo de Thomas.

Os resultados apresentados na curva de ruptura mostram que os modelos de Thomas e Yoon-Nelson são adequados para a representar dados simulados do modelo LDF. De acordo com a Figura 6 da curva de ruptura e condições apresentadas na Tabela 1, a quantidade máxima que poderia ser adsorvida nos poros do adsorvente é de aproximadamente $q_e = 3,9$ [mg/g]. sendo assim, para todos os casos, os valores de q_e^{est} condizem com o fenômeno físico de adsorção em leito fixo. Também é possível notar que o tempo final foi de aproximadamente 50 min, e o valor médio estimado para o parâmetro τ foi de aproximadamente $\tau = 24,1$ [min]. Desse modo, para todos os casos estudados, os valores de τ^{est} condizem com o fenômeno de um processo de adsorção em leito fixo nessas condições.

8 | CONCLUSÃO

O método de Monte Carlo via Cadeia de Markov foi explorado no presente trabalho para estimar parâmetros de modelos matemáticos que se ajustam à dados simulados de adsorção de uma espécie química “i” em uma coluna de leito fixo.

Com base no que foi apresentado, os resultados estimados dos parâmetros do modelos de Thomas e Yoon-Nelson pelo MCMC foram satisfatórios e congruentes.

9 | AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, ao NACEMP - Núcleo Amazônico de Catálise e Modelagem de Processos e a CAPES pelo projeto Procad Amazônia 2018 número de processo 88881.200618/2018-01.

REFERÊNCIAS

- ABIA, A. A., ASUQUO, E. D. **Sorption of Pb(II) and Cd(II) Ions onto Chemically Unmodified and Modified Oil Palm Fruit Fibre Adsorbent: Analysis of Pseudo Second Order Kinetic Models**, Indian Journal of Chemical Technology, Vol. 15, p. 341-348, 2008.
- AKSU, Z., GONEN, F. **Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves**, Process Biochem., p. 1-16, 2003.
- BECK, J. V., ARNOLD, K. J. **Parameter Estimation in Engineering and Science**. Wiley-Interscience, New York, 1977.
- BORBA, C. E., SILVA, E. A., SPOHR, S., SANTOS, G. H. F., GUIRARDELLO, R. **Application of the Mass Action Law to Describe Ion Exchange Equilibrium in a Fixed-Bed Column**, Chemical Engineering Journal, Vol. 172 p. 312– 320, 2011.
- CLARK, R. M. **Evaluating The Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems**, Environ. Sci, Technol., Vol. 21, p. 573–580, 1987.
- DANCKWERTS, P. V. **Continuous Flow Systems: Distribution of Residence Times**, Chemical Engineering Science, Vol. 2, p. 1-13, 1953.
- EL-NAAS, M. H., ALHAIJA, M. A., AL-ZUHAIR, S. **Evaluation of an Activated Carbon Packed Bed For the Adsorption of Phenols From Petroleum Refinery Wastewater**, Environmental Science and Pollution Research, Vol. 24 p. 7511–7520, 2017.
- GLUECKAUF, E., COATES, J. J. **Theory of Chromatography Part Iv: The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatograms and on the Effectiveness of Separation**, Journal of the Chemical Society, p. 1315-1321, 1947.
- HAN, R., WANG, Y., ZHAO, X., WANG, Y., XIE, F., CHENG, J., TANG, M. **Adsorption of Methylene Blue by Phoenix Tree Leaf Powder in a Fixed-Bed Column: Experiments and Prediction of Breakthrough Curves**, Desalination, Vol. 245, p. 284–297, 2009.
- HASTINGS, W.K. **Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications**, Biometrika, Vol. 57 p. 97-109, 1970.
- KAPIO, J. P., SOMERSALO, E. **Computational and Statistical Methods for Inverse Problems**, Springer, Berlin, 2004.
- KHITOUS, M., SALEM, Z., HALLICHE, D. **Sorption of Cr (VI) by MgAl-NO₃ Hydrotalcite In Fixed-Bed Column: Experiments and Prediction of Breakthrough Curves**, Korean J. Chem. Eng., Vol. 33, p. 638-648, 2016.
- METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., TELLER, E. **Equation of State Calculations by Fast Computing Machines**, Journal of Chemical Physics. Vol. 21, p. 1087–1091, 1953.
- ÖZISIK, M. N., ORLANDE, H. R. B. **Inverse Heat Transfer**, Taylor & Francis, New York, 2000.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption And Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, Ltd, New York, 1984.
- SCHIESSER, W. E., GRIFFITHS, G. W. **A Compendium of Partial Differential Equation Models: Method of Lines Analysis With Matlab**, Cambridge University Press, New York, 2009.
- THOMAS, H. C. **Heterogeneous Ion Exchange In A Flowing System**, J. Am. Chem. Soc., Vol. 66, p.

1664–1466, 1944.

WOLBORSKA, A. **Adsorption on Activated Carbon of P-Nitrophenol from Aqueous Solution**, Water Res., Vol. 23 p. 85–91, 1989.

YOON, Y. H., NELSON, J. H. **Application of Gas Adsorption Kinetics. I. A Theoretical Model For Respirator Cartridge Service Time**, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., Vol. 45, p.509–516, 1984.

DESCRIÇÃO FÍSICA DE FIBRAS DE COCO (*Coco nucifera L.*) SUBMETIDAS A TRATAMENTO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE MACERAÇÃO

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Belém-Pará

<http://lattes.cnpq.br/2567350507262727>

Nayara Maria Monteiro da Silva

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

<http://lattes.cnpq.br/2680635671980135>

Carla Arnaud de Azevedo

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

<http://lattes.cnpq.br/7518555853707307>

Alefhe Bernard Cordovil Mascarenhas

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

<http://lattes.cnpq.br/2722544557058675>

Raíssa Cristine Santos de Araújo

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

<http://lattes.cnpq.br/1250724063011567>

Gabriela Nascimento Vasconcelos

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

<http://lattes.cnpq.br/4975125770960859>

Rafael Maia de Oliveira

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Química Industrial

Elza Brandão Santana

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

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

Lênio José Guerreiro de Faria

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

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

RESUMO: O Coco (*Coco nucifera L.*) é o fruto proveniente de uma palmeira da família das *Arecaceae*, abundante em regiões litorâneas e/ou com clima tropical. O objetivo deste trabalho é obter fibras de coco empregando três tipos diferentes de macerações: a natural ou biológica espontânea, a biológica induzida e a alcalina. Verificar a influência dos métodos e do tempo em suas propriedades mecânicas. As metodologias para obter os parâmetros da fibra em questão foram porosidade, *regain*, massa específica e micrografia por índice de Runkel. Para análise dos dados experimentais e teste das diferenças existentes entre os tratamentos de maceração, foi empregado o método de análise de variâncias (ANOVA). Para a amostra *in natura*, os resultados para porosidade e *regain* ($778,2850 \pm 158,9580$, $26,666 \pm 2,1641$) e massa

específica e micrografia ($0,2329 \pm 0,0019$ e $1,2199$, respectivamente), observou-se que em relação à massa específica, os tratamentos dos tanques 2 e 3 apresentaram diferenças significativas, mas em relação ao diâmetro, estes mesmos tratamentos não apresentaram diferenças significativas. Posteriormente foram estudados os resultados das 3 diferentes macerações e suas características em relação ao produto natural, podendo assim verificar a sua aplicabilidade na indústria de materiais têxteis como material fibroso.

PALAVRA-CHAVE: *Coco nucifera* L, Fibras vegetais, Maceração, Caracterização de fibras

PHYSICAL DESCRIPTION OF COCONUT FIBERS (*Coco nucifera* L.) SUBMITTED FOR TREATMENT AT DIFFERENT MACERATION CONDITIONS

ABSTRACT: Coconut (*Coco nucifera* L.) is the fruit from a palm family (Arecaceae), abundant in coastal regions and/or tropical climate. The main purpose of this paper is to obtain coconut fibers from the use of three different types of maceration - natural or spontaneous biological, induced biological and alkaline – and check the influence of those conditions time on their mechanical properties. The properties analyzed to obtain the parameters of the fiber were porosity, regain, specific mass and Runkel index. Furthermore, in order to analysis of the experimental data and to test the differences between the different treatments, the analysis of variance (ANOVA) method was applied. From the previous results of porosity and regain to the *in natural* material (778.2850 ± 158.9580 , 26.666 ± 2.1641) and specific mass and micrograph (0.2329 ± 0.0019 and 1.2199 , respectively), it was observed that when it comes to specific mass, the treatments of tanks 2 and 3 showed significant differences, but in relation to the diameter, these same treatments presented no significant differences at all. Posteriorly, it was also study the results of the three different macerations and their characteristics in relation to the natural product, being able to verify its applicability in the textile industry as fibrous material.

KEYWORDS: *Coco nucifera* L, Plant fibers, Maceration, Fibers Characterization

1 | INTRODUÇÃO

O Coco (*Coco nucifera* L.) é o fruto oriundo de uma palmeira da família das *Arecaceae*, espécie do gênero *Cocos*. No mundo, os maiores produtos estão distribuídos na Ásia, como exemplo na Indonésia e Filipinas. No Brasil, sua cultura é bem expandida no nordeste do país. (Fontenele, 2005). A estrutura do fruto pode ser dividida em: epicarpo, mesocarpo, endocarpo e albúmen, representando das partes mais externas (casca e massa fibrosa) às mais internas (polpa e água de coco). Seus principais produtos provêm do albúmen sólido (coco ralado e óleo de coco) e do albúmen líquido (água de coco). Os resíduos oriundos dessa produção equivalem

entre 80 e 85 % do peso bruto do fruto, levando cerca de 8 anos para decomposição total na natureza (Corradini et. al., 2009), sendo importante o reaproveitamento dos mesmos. Dentre os constituintes presentes no rejeito estão as fibras vegetais, definidas como estruturas alongadas com seção transversal arredondadas e vazadas, sendo encontradas dispostas por todo o vegetal. O beneficiamento desse constituinte pode produzir tapetes, esteiras e tecidos. (Fontenele, 2005).

Os processos para separação das fibras de outros constituintes como ligninas, pectinas, corantes e substâncias cerosas podem ocorrer por maceração ou desfibramento mecânico. A maceração é o processo onde o mesocarpo é imerso em água ou outro fluido até que ocorra a decomposição dos constituintes não fibrosos (Fagury, 2005) e diversos ensaios físicos são realizados para a caracterização e estudo das fibras como indicativo para aplicação em diversas indústrias (Leão, 2012; Cardoso e Gonzalez, 2016).

À vista disto, o objetivo deste trabalho é investigar a influência do processo de maceração nas propriedades físicas da fibra de coco. Para tanto, três tipos de maceração foram empregados: a natural ou biológica espontânea, com água; a biológica induzida com adição de insumos, no caso, utilizou-se féculas de mandioca; e, a maceração alcalina, com solução de hidróxido de sódio 0,5M. Posteriormente, analisou-se influência dos métodos e do tempo em suas propriedades mecânicas através da determinação a porosidade, regain, massa específica e índice de Runkel.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processo de maceração

O processo de maceração foi realizado em tanques de maceração, com uma proporção de 200 g de fibras para 2 L de solução. As fibras de coco foram expostas à três condições de maceração: natural (água), biológica (adição de agente orgânico) e química (meio alcalino). O agente orgânico utilizado na maceração biológica foi raspas de mandioca e maceração química foi empregada uma solução de NaOH (0,5 M). A coleta de dados foi realizada no 1º e 16º dia, com a finalidade de averiguar a influência dos processos de maceração. Em um intervalo de 48 h, durante 16 dias, uma amostra foi retirada, submetida a lavagem com água destilada em abundância e seca por 24 h em estufa com circulação de ar forçado e, posteriormente, armazenada em tubos do tipo falcon.

2.2 Caracterização das fibras

As análises de caracterização foram realizadas em três alíquotas extraídas nas fibras *in natura*, no 8º (oitavo) dia e no 16º (décimo sexto) dia. As fibras foram caracterizadas quanto a porosidade (%) (Morton e Hearle, 1975) e o Regain (%), sob

a norma ISO 139, EN20139 e DIN 53802, Massa específica (Webb e Orr,1997) e micrografia por índice de Runkel.

2.2.1 Porosidade

A determinação da porosidade (Equação 1) foi realizada utilizando-se 0,05 g de fibras de coco, submetidas à secagem em estufa a uma temperatura de 105 °C por 1 hora. Posteriormente, foram retiradas da estufa e acondicionadas em um dessecador por 5 minutos. Pesou-se as fibras, assim determinando a massa inicial (m_i) em gramas. E em seguida, após imersão em água por 20 minutos, colocadas novamente em dessecador por 5 minutos e pesado novamente, determinando-se a massa final (m_f) em gramas.

$$\frac{(m_f - m_i) * 100}{m_i} \quad (1)$$

2.2.2 Regain

Para a determinação do regain, Equação (2), pesaram-se 0,05 g de fibras de coco, seguindo para a estufa onde permaneceram por 1 hora à uma temperatura de 105°C. Seguinte à sua retirada, o material foi colocado em dessecador por 5 minutos e pesado, obtendo-se a massa de fibra seca (m_s) em gramas. Posteriormente, o material ficou disposto em climatização por 24 horas e novamente pesado, obtendo-se a massa final (m_f) em gramas. Em que, m é a massa de água absorvida pela fibra (g), calculada pela Equação (3):

$$R \% = \frac{m * 100}{m_s} \quad (2)$$

$$m = m_f - m_s \quad (3)$$

2.2.3 Massa específica

Para determinação da massa específica, realizou-se a pesagem do picnômetro vazio (a), em seguida adicionaram-se algumas fibras e pesou-se novamente (b). Posteriormente, adicionou-se água destilada até que o recipiente atingisse sua capacidade máxima, pesando-o e obtendo a massa total (c). Com os valores obtidos foram aplicadas as Equações 4 a 8 para obtenção da massa específica da fibra (ρ).

$$m_{\text{fibra}} = (b - a) \quad (4)$$

$$m_{\text{fluido}} = (c - b) \quad (5)$$

$$\rho_{\text{fluido}} = \frac{m_{\text{fluido}}}{V_{\text{fluido}}} \quad (6)$$

$$V_{\text{fibra}} = V_{\text{recipiente}} - V_{\text{fluido}} \quad (7)$$

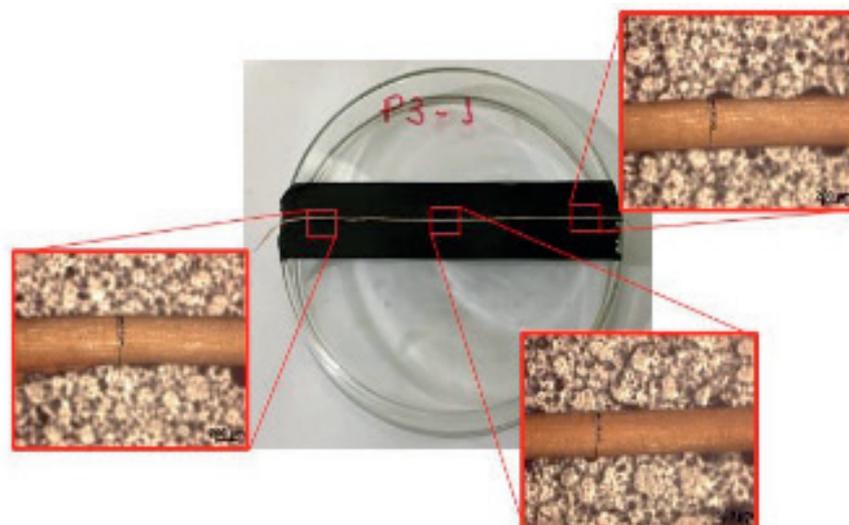
$$\rho_{\text{fibra}} = \frac{m_{\text{fibra}}}{V_{\text{fibra}}} \quad (8)$$

2.2.4 Micrografia

A determinação do índice de Runkel, que é uma análise aplicada para a definir se a fibra apresenta características aplicável a fabricação de papel (Paula et al., 2000), foi determinada por meio da Equação 9.

$$IR = \frac{2e}{D} \quad (9)$$

Onde “e” e “D” correspondem à espessura e ao diâmetro da fibra, respectivamente. As imagens de micrografia foram obtidas em um microscópio ótico da marca Zeiss, utilizando lente de magnificação ótica de 50 vezes. Cada amostra teve seu diâmetro medido 3 vezes em cada ponto de análise, nas regiões ilustradas na Figura 1.



Com os dados obtidos também foram calculados a média e o desvio padrão, e a partir disso foram encontrados o diâmetro da fibra escolhida para representar a totalidade do ponto de análise.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o tratamento dos dados obtidos pelo cálculo de porosidade, regain, massa específica e micrografia, foi realizada a avaliação das médias significativas, sob a análise de variância (ANOVA) a um nível de confiança de 95%.

3.1 Porosidade

Os resultados do comportamento da porosidade das amostras mostram que o tratamento de maceração foi influente sobre esta propriedade. A partir dos dados dispostos na Tabela 1, pode-se notar a formação de grupos distintos, por meio dos índices subscritos acima dos valores tabelados, que enfatiza a redução da porosidade das fibras de coco e a diferença significativamente dos tratamentos empregados apenas para o material com poros *in natura*, como indicam os gráficos da Figura 1.

Tempo (dias)	Tanque 1	Tanque 2	Tanque 3
0	778,2850±112,4007 ^a	722,7852±167,9008 ^a	778,2850±112,4005 ^a
8	290,1790±92,3701 ^b	464,3596±26,8295 ^b	317,7695±90,3185 ^b
16	579,6300±62,5628 ^b	285,1693±80,641 ^b	340,1290±8,3799 ^b

Tabela 1 – Resultados para porosidade (%) nas diferentes macerações.

* Os resultados apresentam média de três medições ± desvio padrão. As médias com letras iguais, em uma mesma coluna, não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

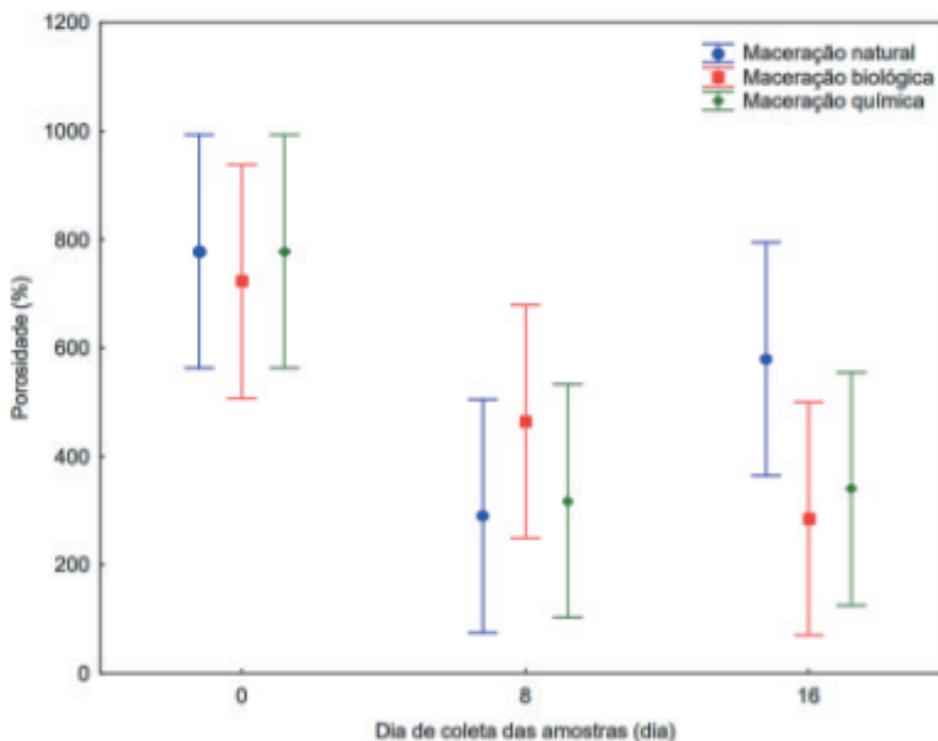


Figura 2 – Comportamento das médias significativas da Porosidade nos três métodos de maceração

Analisando a Figura 2, verifica-se a influência do tratamento de maceração das fibras de coco em comparação à fibra *in natura*. O valor da porosidade do produto *in natura* se assemelha ao encontrado por Cardoso et al. (2010), mostrando-se superior quando comparado com os encontrados por Queiroz et al. (2014). Além disso, com o decorrer do tempo houve redução da porosidade total e isto pode ser atribuído ao aumento da densidade, como verificado por Cardoso et al. (2010), causado pela presença de água no tanque que colidiu com as fibras do coco, entretanto com um período maior de tempo decorrido, a porosidade retornou aos valores superiores, o que pode estar relacionado à saturação do meio.

No Tanque 2, na maceração biológica, as féculas de mandioca dissolvidas podem ter se depositado nos poros livres da superfície das fibras, onde seus interstícios foram sendo gradativamente ocupados, resultando na redução do valor da porosidade do sólido. Este comportamento deve ser analisado minuciosamente, pois para o mesmo não se encontra valores comparativos na literatura.

No Tanque 3, onde ocorreu a maceração química, a formação de cristais de NaOH influenciam na redução da porosidade total da fibra. Contudo, no decorrer do processo, observou-se que a porosidade total demonstrou uma tendência de crescimento devido a degradação da amostra, a qual atingiu a estrutura fibrosa, separando as microfibras celulósicas (reação entre a lignina da fibra de coco e a solução de NaOH) (Silva, 2015).

A análise de variância (ANOVA), como apresentado na Tabela 2, foi realizada usando a distribuição de Fisher, para o nível de confiança 95% ($\alpha = 0,05$), com 2 graus de liberdade para o numerador (tratamentos) e 3 graus de liberdade para o

denominador (resíduo), tendo $F_{\text{tabelado}} = 9,55$, na qual investigaram-se as médias das porosidades, nos diferentes tratamentos. Conclui-se que para os tanques de maceração as médias não apresentaram diferenças significativas, entre os tratamentos, ao serem comparadas estatisticamente entre si, pois $F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$. Corroborando com o teste de Tukey apresentando na Tabela 1, em que o tratamentos não apresentaram diferenças estatísticas em relação a porosidade da amostra.

	Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F _{Calculado}	p
Tanque 1	Pontos	2	193817	96908	8,7798	0,0557
	Resíduos	3	33113	11038		
	Total	5	226930			
Tanque 2	Pontos	2	249220	124610	9,4132	0,0509
	Resíduos	3	39713	13238		
	Total	5	288933			
Tanque 3	Pontos	2	207309	103655	4,26933	0,1326
	Resíduos	3	72837	24279		
	Total	5	280146			

Tabela 2 - Análise de Variância (ANOVA) dos resultados da análise da porosidade

3.3 3.2. Regain

A Tabela 3 apresenta os resultados de regain com média e desvio padrão para o regain das fibras submetidas às diferentes condições de maceração. Analisando a Figura 3, verifica-se a influência do tratamento de maceração das fibras de coco em comparação à fibra *in natura*, avaliados a partir do teste de regain. Demonstrando que os diferentes dias de coleta interferem na diminuição de percentual do teste no processo de maceração.

Tempo	<i>In natura</i>	Tanque 1	Tanque 2	Tanque 3
0	26,6662,1641	-	-	-
8	-	9,19900,0526 ^{ab}	12,87650,5325 ^{ab}	19,34980,7855 ^{ab}
16	-	6,94174,3250 ^b	6,11664,6239 ^b	10,06833,3171 ^b

Tabela 3 – Resultados para Regain (%) das diferentes macerações

* Os resultados apresentam média de três medições ± desvio padrão. As médias com letras iguais, em uma mesma coluna, não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

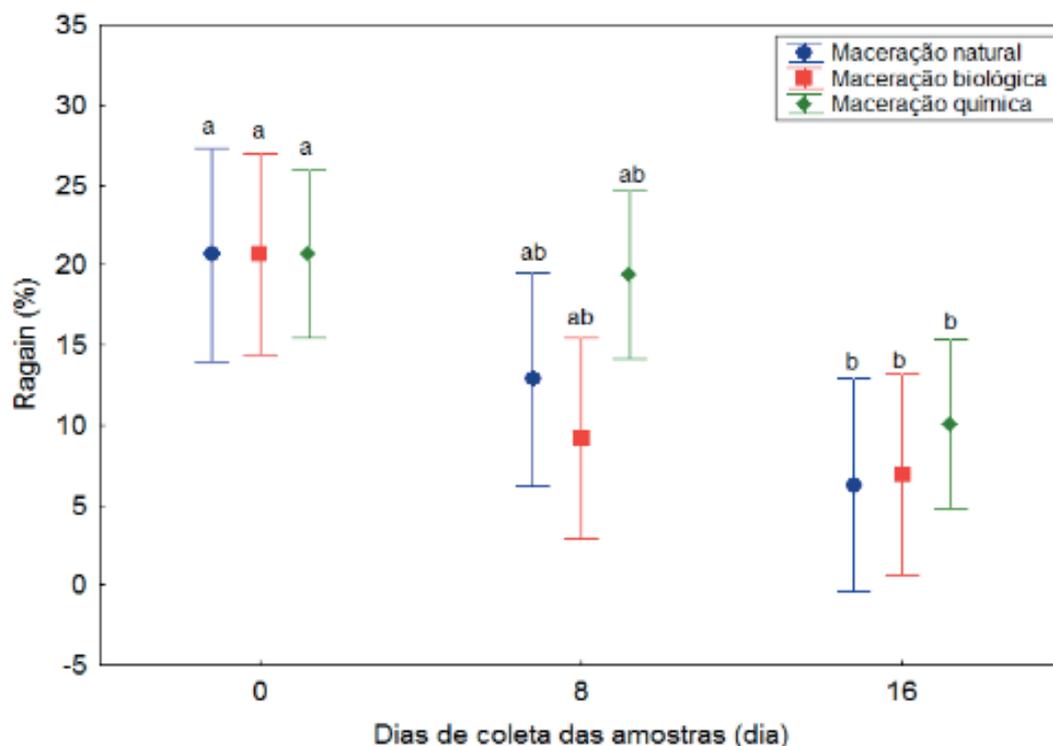


Figura 3 - Comportamento das médias significativas do Regain nos três métodos de maceração

Os resultados da análise de variância com 95% de nível de confiança estão dispostos na Tabela 4. Usando a distribuição F, para o nível de confiança 95% ($\alpha = 0,05$), com 2 graus de liberdade para o numerador (tratamentos) e 3 graus de liberdade para o denominador (resíduo), tem-se $F_{\text{tabelado}} = 9,55$. Logo, os diferentes tratamentos em estudo, em média, diferem quando apresentado o teste de Regain ($F_{\text{tabelado}} < F_{\text{calculado}}$).

	Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	Valor de p
Tanque 1	Pontos	2	216,6299	108,3149	13,8913	0,030424
	Resíduos	3	23,3919	7,7973		
	Total	5	240,0218			
Tanque 2	Pontos	2	209,212	104,606	11,9108	0,037407
	Resíduos	3	26,347	8,782		
	Total	5	235,559			
Tanque 3	Pontos	2	133,460	66,730	12,2793	0,035917
	Resíduos	3	16,303	5,434		
	Total	5	149,763			

Tabela 4 - Análise de Variância (ANOVA) dos resultados da análise de Regain.

3.3 Massa específica

As massas específicas das amostras submetidas às diferentes macerações estão expostas na Tabela 5. A análise das médias e o desvio padrão, os quais apresentaram valores baixos, indicam uma homogeneidade dos ensaios experimentais (Fagury, 2005; Brígida et al., 2010; Cardoso e Gonzalez, 2016).

Tempo (dias)	<i>In natura</i>	Tanque 1	Tanque 2	Tanque 3
0	0,2328 ±0,0019	-	-	-
8	-	0,2203 ^{ab} ±0,0265	0,0706 ^a ±0,0265	0,4132 ^b ±0,0731
16	-	0,2753 ^a ±0,1166	0,0385 ^a ±0,0085	0,4132 ^b ±0,0731

Tabela 5: Resultados para massa específica (g/cm³) das diferentes macerações: 1) maceração natural, 2) maceração biológica, 3) maceração química.

* Os resultados apresentam média de três medições ± desvio padrão. As médias com letras iguais, em uma mesma coluna, não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

Foram construídos os gráficos das médias significativas, comparando a condição inicial das fibras e após os tratamentos, com o auxílio do *software* Statística 7.0. Os gráficos na Figura 4 mostram com clareza as variações ocorridas nas amostras durante tratamento de maceração.

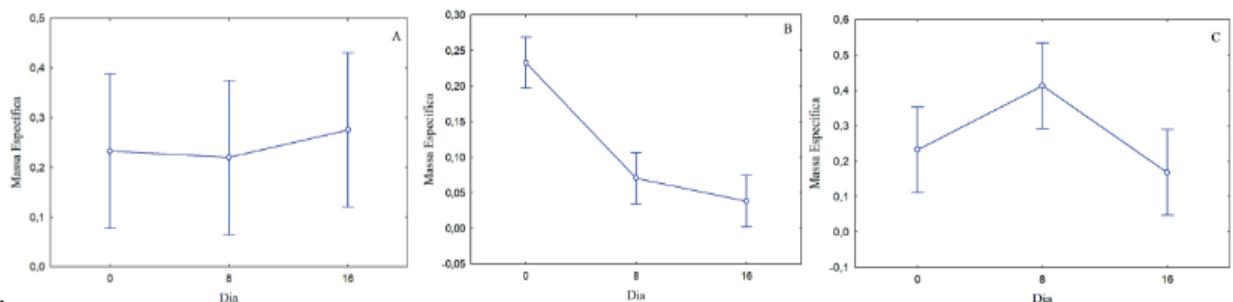


Figura 4 – Massa específica (g/cm³) vs tempo (dias) para os tratamentos realizados, A) maceração natural, B) maceração biológica, C) maceração química

No Tanque 1, durante a maceração, houve um aumento da massa específica, que pode ser relacionado à menor perda de massa, referentes a pequenas impurezas incrustadas nas camadas das fibras. No tanque 2, referente a maceração biológica, presenciou-se uma redução drástica da massa específica, cerca de 84% em relação à amostra *in natura*, evidenciando a influência do material biológico (fécula de mandioca) contido no tanque, que pode ter influenciado na aceleração do consumo dos constituintes naturais da estrutura das fibras. Essas suposições são baseadas na observação das imagens obtidas das fibras de coco, que mostram a diferença entre as fibras *in natura* e as expostas a maceração biológica. No entanto, não se tem descrições na literatura que elucidem o mecanismo reacional e os agentes biológicos que levaram a isso durante o processo de maceração.

Já no Tanque 3, o aumento da massa específica após a amostra passar 8 dias submersa em solução de NaOH pode ser atribuído à formação de cristais de hidróxido de sódio e celulose na superfície da fibra, porém, a longo prazo, nota-se que à exposição da fibra do coco à solução de NaOH resultou em uma redução de cerca

de 28% em relação à amostra *in natura*, podendo ser explicada pela degradação da fibra, a qual atingiu a estrutura fibrosa, separando as microfibras celulósicas (reação entre a lignina da fibra de coco e a solução de NaOH) (Silva, 2015).

Os diversos trabalhos descritos na literatura acerca das características químicas e físicas da fibra de coco tratam da determinação da densidade desta, em que a fibra de coco extraída do mesocarpo apresenta uma elasticidade relativamente superior a outras fibras vegetais, além de elevada capacidade de resistir à umidade e a altas variações nas condições climáticas, sendo majoritariamente constituída de materiais lignocelulósicos, possuindo como principal característica a baixa densidade. (Pannirselvam et al., 2005). Os valores aqui obtidos estão dentro da faixa de densidade para fibra do coco (*Cocos nucifera* L.), apresentada na literatura, variando de 0,11g/cm³ (Vale et al., 2004) até 1,25g/cm³ (Wambua et al., 2003).

Como este experimento foi realizado com amostras *in natura* e três tratamentos, logo foi necessário aplicar um teste de comparação de médias dos tratamentos para obtenção de mais informações a fim de se concluir qual o melhor. Os resultados do teste de Tukey, conforme mostrados na Tabela 5, indicam que no dia 8 os Tanques 2 e 3 apresentaram diferença significativa, ou seja, as médias diferem entre si possuindo valores superiores se comparadas à média do tratamento 3, o qual estatisticamente é maior do que as demais.

À vista disso, observa-se uma tendência da redução drástica da massa específica submetida ao tratamento com material biológico, como demonstrado na Figura 5.

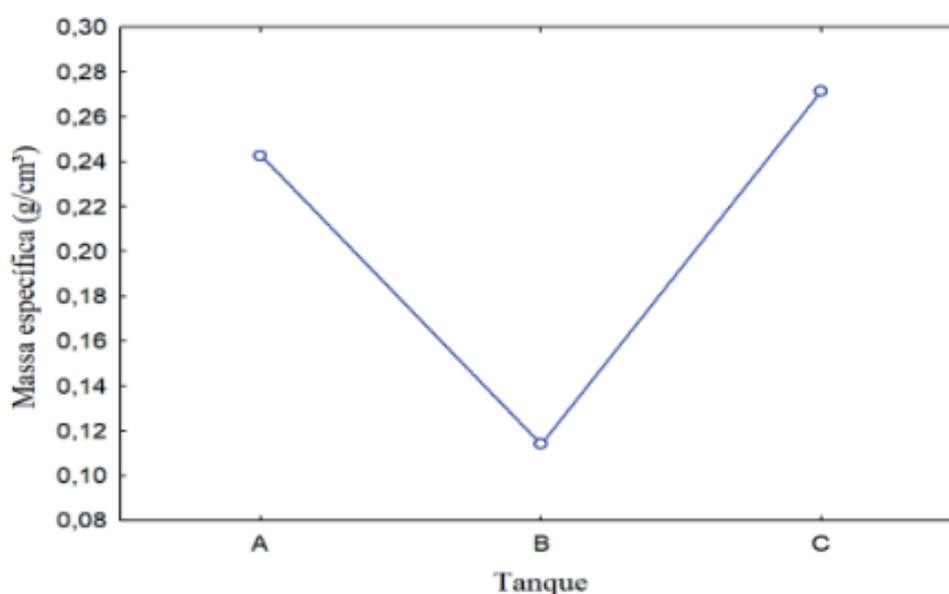


Figura 5 – Média da massa específica em cada tratamento: A) maceração natural, B) maceração biológica, C) maceração química.

Sendo recomendado em relação à massa específica, o uso do tratamento B com média menor, pois a baixa densidade das fibras naturais é uma das suas características levadas em consideração no estudo de suas aplicações, principalmente na questão de reforço de compósitos poliméricos (Demir et al., 2006).

3.4 Micrografia (Índice de Runkel)

Os resultados do diâmetro médio da fibra para cada tanque e tempo de exposição ao tratamento dado estão apresentados na Tabela 6 e Figura 6.

Tempo (dias)	In natura	Tanque 1	Tanque 2	Tanque 3
0	469,29	-	-	-
8	-	581,58 ^a	404,55 ^b	355,55 ^b
16	-	392,00 ^a	225,76 ^b	302,04 ^b

Tabela 6 – Resultados para o diâmetro (cm) em diferentes macerações: A) maceração natural, B) maceração biológica, C) maceração química.

* Os resultados apresentam média de três medições \pm desvio padrão. As médias com letras iguais, em uma mesma coluna, não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

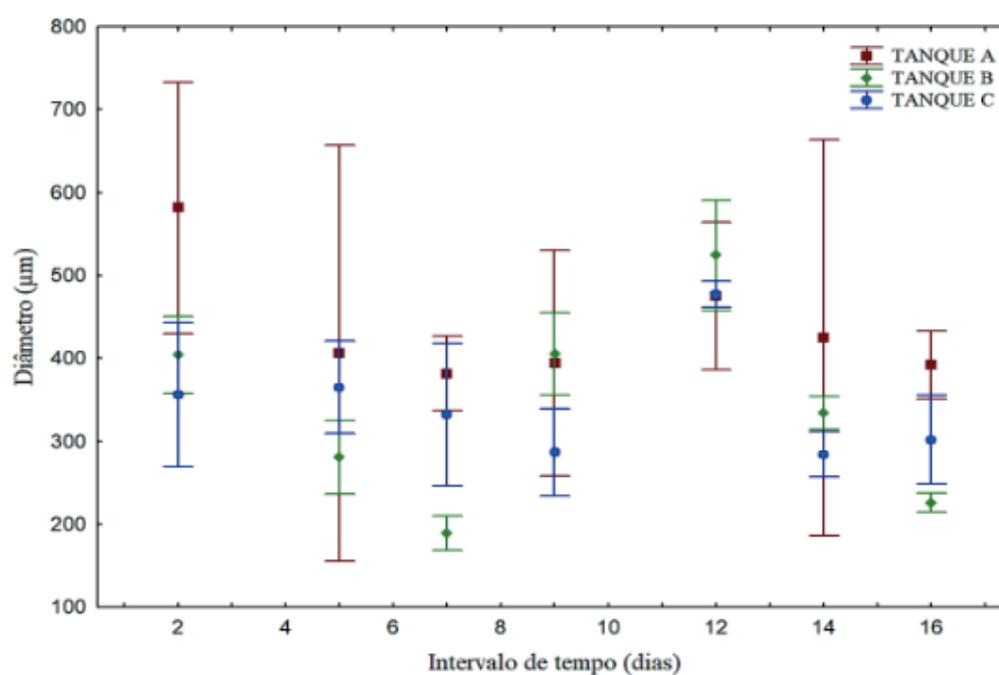


Figura 6 – Diâmetro médio (μm) das fibras para cada tratamento: A) maceração natural, B) maceração biológica, C) maceração química.

De um modo geral, é possível observar pelas médias, desvios padrões das fibras e os valores do teste de Tukey que nos Tanques 2 e 3 as fibras têm o mesmo comportamento de redução de diâmetro médio, em um mesmo tempo de exposição, como mostra a Figura 7. Na qual demonstra estaticamente a igualdade entre as médias no intervalo de confiança estudado, em que o dia e o tratamento são significantes para a análise. Logo, a escolha de um desses tratamentos implica em resultados satisfatórios em relação ao diâmetro da fibra.

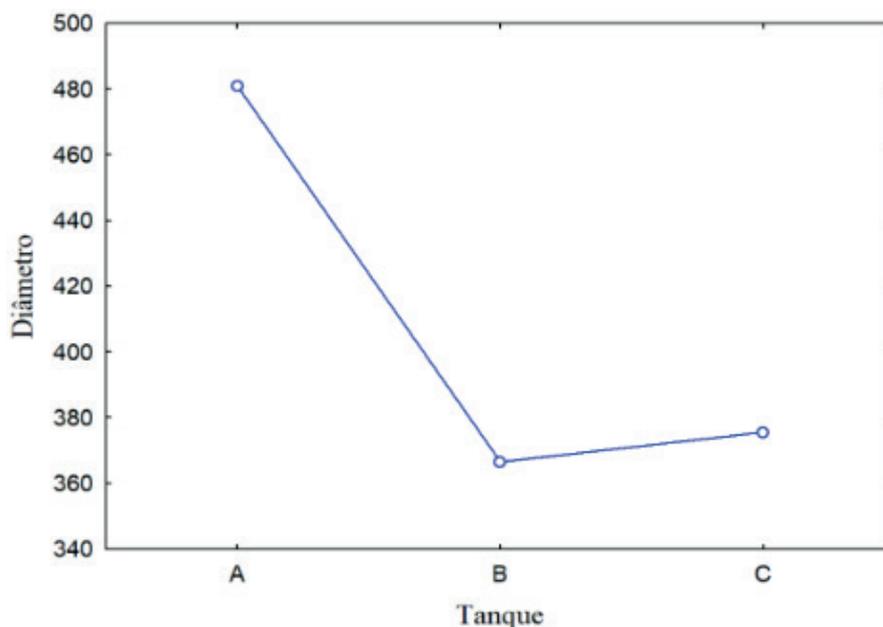


Figura 7 – Média do diâmetro em cada tratamento: A) maceração natural, B) maceração biológica, C) maceração química.

Este mesmo comportamento, em relação ao diâmetro médio, acontece pela perda de material incrustado ao longo das fibras, ocorrendo ainda que haja variações devido à amostragem, pois se repete em todos os pontos de análise.

No caso do tratamento com água, é possível observar que as fibras entumeceram em relação a fibra *in natura*, o que pode ser atribuído às fibras de coco por terem elevada capacidade de absorção de água – cerca de 169% em massa (Jústiz-Smith et al., 2008) – e a ausência de acréscimo de agentes de maceração de origem química ou biológica neste tanque para romper com as ligações entre fibras.

Apesar disso, é possível observar que no ponto seguinte há um decréscimo no valor do diâmetro medido, relacionado provavelmente a absorção de íons (como Na^+ , Mg^+ e Ca^+) pela água, que a princípio seriam responsáveis por retê-la na fibra. Esse processo é benéfico pois esses minerais são apontados como responsáveis pela redução nas propriedades mecânicas da fibra (Jústiz-Smith et al., 2008). Para o restante dos pontos de análise as amostras no tanque com água mantiveram seu diâmetro aproximado.

Excetuando-se o tratamento no Tanque 1, é possível observar uma redução desde o primeiro ponto de análise no valor do diâmetro médio da fibra para o restante dos tratamentos em relação à amostra *in natura*. Isso pode ter acontecido devido ao enfraquecimento de ligantes externos às fibras propriamente ditas ainda nos primeiros dias de tratamento.

Rahman e Khan (2007) demonstraram que fibras de coco têm seu diâmetro reduzido e a resistência mecânica aumentada em cerca de 50% quando nelas é realizado tratamento com NaOH em concentração de 20% a 25°C; justificada pela formação celulose cristalina (mais resistente a tração) a partir da natural (menos resistente); e quebra de pontes de hidrogênio entre as fibras, separando-as de modo

a facilitar sua trabalhabilidade. Se a relação de diâmetro com resistência mecânica para o caso de tratamento com NaOH é verdadeira, então, para fins de aplicação em compósitos, o tempo ideal de maceração no Tanque C é em torno de 9 dias.

No caso do Tanque 2, essa análise de diâmetro vs. propriedades mecânicas é mais difícil de ser encontrada sem análise mais minuciosa do mecanismo biológico de maceração; isto é, sem saber quais os agentes biológicos responsáveis pela maceração e, por conseguinte, os mecanismos reacionais que levam ao comportamento demonstrado.

Os resultados do Índice de Runkel para cada ponto de análise em cada tanque estão apresentados na Figura 8.

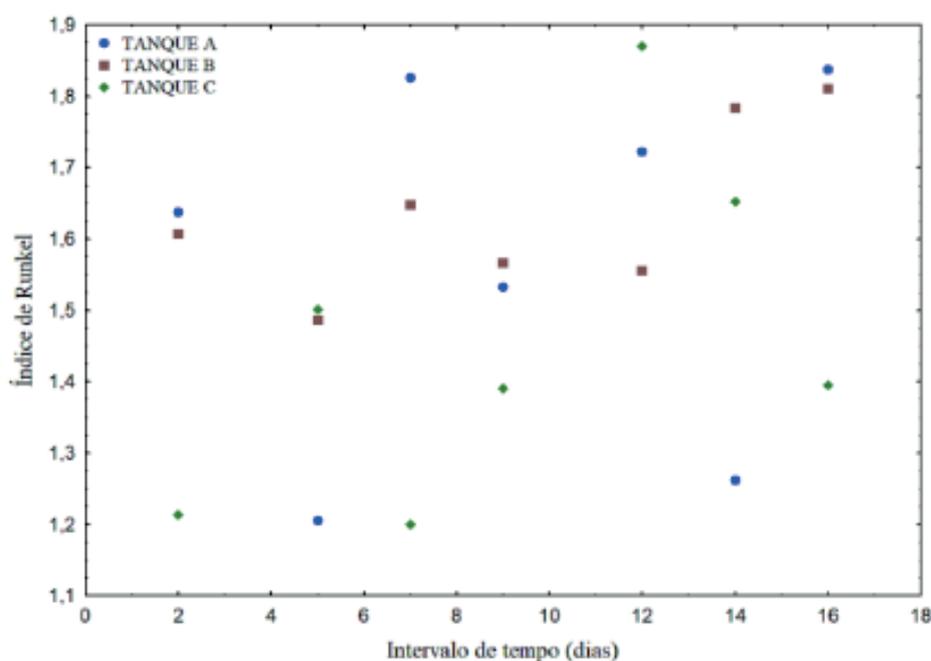


Figura 8 – Índice de Runkel vs tempo (dias) para cada tratamento: A) maceração natural, B) maceração biológica, C) maceração química.

Apesar de o tratamento influenciar na redução do diâmetro médio das fibras, essas reduções não foram significativas ao ponto de modificar o índice de Runkel, que se apresentou na faixa de 1 a 2, valor reportado na literatura como regular para aplicação em papel. Portanto, para que esse tipo de aplicação fosse dado a essas fibras um tratamento alternativo deveria ser empregado, como outro tipo de maceração ou tratamento mecânico, visando encontrar valores preferencialmente inferiores a 0,5 para o índice de Runkel das fibras de coco.

4 | CONCLUSÃO

Pode-se considerar que as fibras de coco têm potencial para aplicação industrial, visto que o processo de extração não é custoso tão pouco danoso ao meio ambiente, a matéria prima é abundante em nosso país, fatores estes que alavancam os estudos

e pesquisas nesta área buscando a sustentabilidade do ciclo produtivo e redução no impacto ambiental.

Buscando alternativas para obtenção de fibras de coco por três tipos de diferentes de maceração: natural, biológica ou a química, foram analisados vários parâmetros. Para porosidade e Regain, verificou-se as alternativas buscadas seriam capazes de atender a resolução para sua utilização nas indústrias têxteis e de papel celulose, foram analisados vários parâmetros sendo seus testes estatísticos apresentando em sua porosidade à degradação das fibras nos tanques 1 e 3 com sua redução inicial nos primeiros dias de maceração e elevação dos poros em suas extrações finais do processo.

Para a massa específica e índice de Runkel buscou-se alternativas que seriam capazes de atender a resolução para sua utilização nas indústrias têxteis e de papel celulose. Observando que em relação a massa específica os tratamentos 2 e 3 demonstraram diferença significativa, com redução drástica da massa específica submetida ao tratamento com material biológico. E em relação ao diâmetro, os Tanques 2 e 3 indicaram que as fibras têm o mesmo comportamento de redução de diâmetro médio, em um mesmo tempo de exposição.

REFERÊNCIAS

BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z. (2010), “**Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber**”, Carbohydrate Polymers, v. 79, n. 4, p. 832-838.

CARDOSO AF; CHARLO HCO; ITO LA; CORÁ JE; BRAZ LT. **Caracterização física do substrato reutilizado da fibra da casca de coco**. *Horticultura Brasileira* 28: p. 385-392, 2010

CARDOSO, M. S.; GONÇALEZ, J. C.; **Aproveitamento da Casca Coco-Verde (*Cocos nucifera* L.) Para Produção de Polpa Celulósica**. *Ciência Florestal*, v. 26, n. 1, p. 321-330, 2016.

CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B. P.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. **Composição Química, Propriedades Mecânicas E Térmicas Da Fibra De Frutos De Cultivares de Coco Verde**. *Rev. Bras. Frutic.*, Jaboticabal - SP, v. 31, n. 3, p.837-846, Setembro, 2009.

DEMIR, H.; BALKOSE, D.; ATIKLER, U.; TIHMINLIOGLU, F. (2006), “**The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites**”, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 37, p. 447-456.

FAGURY, Régia Vânia Guilliod. **Avaliação de fibras naturais para a fabricação de compósitos: açaí, coco e juta**. 2005. *Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Pará, Belém*, 80p.

FONSECA, R. G.; SANTANA, J. C. F. **Análise de Fios Equipamentos e Aspectos Relevantes de Qualidade**. Circular Técnico, 69 – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. ISSN 0100-6460. 9 p. Campina Grande, PB. 2003.

FONTENELE, R. E. S. **Cultura do Coco no Brasil: Caracterização Do Mercado Atual E Perspectivas Futuras. XLIII Congresso Da Sober “Instituições, Eficiência, Gestão e Contratos no Sistema Agroindustrial”**. Sist. Agroalimentares e Cadeias Agroindustriais. Soc. Bras. de Econ. e

Socio. Rur. Ribeirão Preto, 24 a 27 de Julho de 2005.

LEÃO, R. M. (2012). **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do propileno**. *Dissertação de mestrado em ciências mecânicas, publicação ENM. DM 168A/2012. Departamento de engenharia mecânica, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 89p.*

PANNIRSELVAM, P. V.; LIMA, F. A. M.; DANTAS, B. S.; SANTIAGO, B. H. S.; LADCHUMANANADASIVAM; FERNANDES, M. R. P. (2005), “**Desenvolvimento de projeto para produção de fibra de coco com inovação de tecnologia limpa e geração de energia**”, *Revista Analytica*, n. 15, p. 56-61.

QUEIROZ, T. Z.; CARMELA, S. F. D.; ABREU M. F.; FERNANDES, F. Jr. **Caracterização física de substratos para plantas**. *Solos e Nutrição de Plantas*. *Bragantia*, Campinas, v. 73, n. 3, p.300-311, 2014.

RAHMAN, M. M.; KHAN, M. A. (2007), “**Surface treatment of coir (Cocos nucifera) fibers and its influence on the fibers physico-mechanical properties**”, *Composite Science and Technology*, v. 67, p. 2369–2376

VALE, A. T.; BARROSO, R. A.; QUIRINO, W. F. (2004), “**Caracterização da biomassa e do carvão vegetal do coco da Bahia (Cocos nucifera L.) para uso energético**”, *Biomassa & Energia*, v. 1, n. 4, p.365-370.

VALE, A. C. (2007), **Estudo laboratorial da viabilidade do uso de fibras de coco em misturas asfálticas do tipo SMA**. PPGET/UFC – Fortaleza – Ceará, 125p. (dissertação de mestrado).

VIEIRA, R. J. A. (2008), **Desenvolvimento de painéis confeccionados a partir de fibras de coco para controle acústico de recintos**. PPGEM/UFPA – Belém – Pará, 264p. (dissertação de mestrado)

SILVA, E. J. et al. **Degradação da fibra de coco imersa em soluções alcalinas de cimento e NaOH**. *Rev. bras. eng. agríc. ambient. [online]*, vol.19, n.10, p.981-988, 2015.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. (2003), “**Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics?**” *Composites Science and Technology*. v. 63, p. 1259-1264.

DESENVOLVIMENTO DE UM SIMULADOR DE PROCESSOS USANDO LINGUAGEM VISUAL BASIC FOR APPLICATIONS (VBA) PARA A OXIDAÇÃO DO TOLUENO

Data de submissão: 11/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Herbert Senzano Lopes

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Natal – Rio Grande do Norte

<http://lattes.cnpq.br/9669152092439524>

Vanja Maria de Franca Bezerra

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Natal – Rio Grande do Norte

<http://lattes.cnpq.br/7566236243351252>

Matheus Henrique Antonio Aboukalam da Cruz

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Natal – Rio Grande do Norte

<http://lattes.cnpq.br/7060621887923308>

Oswaldo Chiavone-Filho

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Natal – Rio Grande do Norte

<http://lattes.cnpq.br/2621516646153655>

Carlson Pereira de Souza

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Natal – Rio Grande do Norte

<http://lattes.cnpq.br/1030834608582624>

RESUMO: Este trabalho tem como objetivo explorar a ferramenta de planilhas Excel®, presente na maioria dos computadores, para simular sistemas de reações catalíticas com ajuda da linguagem de programação VBA

(Visual Basic for Applications). Através desta linguagem, foi simulado um sistema modelo da literatura que descreve a cinética de uma reação de oxidação catalítica do tolueno. O perfil de concentração do contaminante (tolueno) é obtido como função da posição no reator e também dos dados de entrada, ou seja, as informações do sistema e da reação podem ser alteradas livremente de modo a permitir o estudo de diferentes dimensões de reator, vazões, concentrações iniciais, taxas de reação e parâmetros de caracterização do catalisador. Os resultados demonstram que a ferramenta permite simular e analisar sistemas reacionais catalíticos em relação as variáveis e parâmetros mais significativos do processo.

PALAVRAS-CHAVE: VBA, simulador, reação catalítica, análise de processos.

DEVELOPMENT OF A PROCESS SIMULATOR USING VISUAL BASIC FOR APPLICATIONS (VBA) LANGUAGE FOR TOLUENE OXIDATION

ABSTRACT: This work aims to explore the Excel® spreadsheet tool, present in most computers, to simulate catalytic reaction systems with the aid of the Visual Basic for Applications (VBA) programming language. Through this language, a model system simulator was developed using literature kinetic

curve of a catalytic oxidation of toluene. The concentration profile of toluene is obtained as a function of the position in the reactor and also of the input values. In explanation, the system and reaction information can be changed to allow the analysis of different reactor dimensions, flow rates, initial concentrations, reaction rates and catalyst characterization parameters. The results demonstrate that the tool allows to simulate and analyze catalytic reaction systems in relation to the most significant process variables and parameters.

KEYWORDS: VBA, simulator, catalytic reaction, process analysis.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente faz-se necessário o acesso a plataformas que ofereçam segurança quando se trata de simulação de processos a partir de dados reais. Infelizmente, esse tipo de ferramenta comercial se torna inacessível a muitos frente aos altos custos, complexidade de manuseio e customização do sistema. Outro tópico ainda moderno no âmbito técnico-científico é o desenvolvimento de pesquisas acerca de reações catalíticas, visando tornar os processos cada vez mais eficazes por meio da economia de recursos e exploração de mecanismos reacionais.

Tendo em vista tais demandas, este trabalho tem como objetivo explorar o potencial técnico-científico de ferramentas computacionais comuns tais como o Excel®, da Microsoft®, por meio do desenvolvimento de simuladores. Mais especificamente, o estudo de caso da simulação da oxidação catalítica do tolueno, cujo modelo cinético está disponível na literatura, foi utilizado como referência.

Visual Basic for Applications® é o nome dado à linguagem de programação computacional criada pela Microsoft que se vale de uma maneira de trabalho gráfica e demonstrativa. A linguagem é um acrônimo para “código de instrução multifuncional para iniciantes” em inglês, e o termo “*visual programming*” se refere a qualquer linguagem que permite aos usuários a manipulação gráfica dos seus elementos. Esta linguagem é tida como fácil de utilizar e prática em suas aplicações para variados fins (WALKENBACH, 2013). Além disso, está disponível nos programas da Microsoft®, tais como o Word®, Power Point® e Excel®. Particularmente para o Excel®, o VBA® se torna uma ferramenta poderosa e acessível, principalmente em relação ao fornecimento e disposição de dados, que também é fundamental para um simulador de processos.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No contexto atual de reações catalíticas, a conversão fotocatalítica do metano em metanol tem sido considerada uma rota industrialmente atrativa. Nota-se nos trabalhos de Taylor (2003), por exemplo, que o óxido de tungstênio é utilizado como

catalisador para obter metanol. Os tipos de reatores são em sua maioria anulares ou tubulares (NOCETI *et al.*,1997).

O papel da radiação nestes sistemas é justamente de complementar os efeitos dos catalisadores uma vez que em alguns casos é necessária a intensificação da formação de radicais para as requeridas conversões, como é observado nos trabalhos de Taylor *et al.* (1997).

Existe uma série de propriedades que interferem no rendimento de um reator fotocatalítico. Estas propriedades influenciam em aspectos como velocidade, mecanismos da reação, equilíbrio químico e até a natureza dos produtos formados. Catalisadores são substâncias cuja finalidade é reduzir a energia de ativação de uma reação e por consequência alterar sua velocidade. Logo, sua concentração está diretamente relacionada com o efeito global resultante num processo químico. Isto pode ser ilustrado na Figura 1, que representa o processo de oxidação catalítica com ozônio (COP) do fenol, conforme Asgari *et al.* (2012).

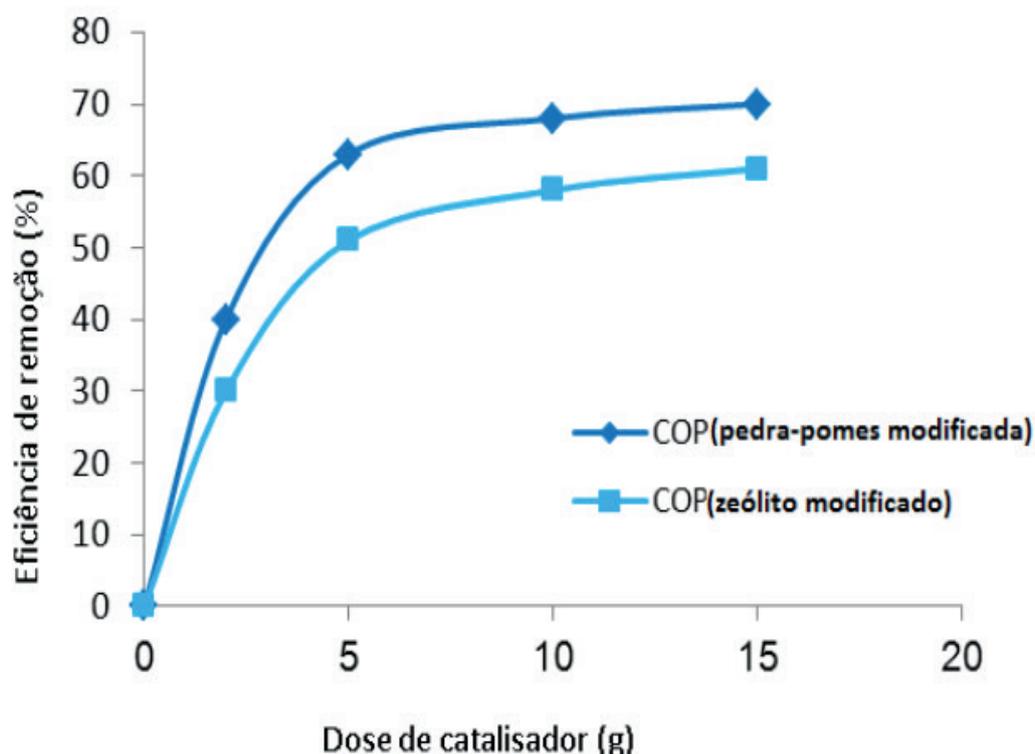


Figura 1 – Eficiência de uma reação de remoção de fenol versus concentração via processo de oxidação catalítica com ozônio (COP)

Fonte: Asgari *et al.* (2012)

O equilíbrio químico e a cinética de uma reação são diretamente influenciados pelas concentrações das substâncias presentes no reator. Por isso, as vazões de entrada e saída, as extensões de reações paralelas e o regime de escoamento, com ou sem acúmulo, são características mensuráveis responsáveis pelas concentrações de cada componente no sistema.

Utilizou-se como referência básica o trabalho de Tomasic *et al.* (2008) de

modelagem da oxidação fotocatalítica do tolueno em um reator tubular. O “Modelo 1D”, como foi chamado, está representado pela seguinte equação.

$$-u \frac{dC_A}{dz} = k_g a (C_{A,G} - C_{A,S}) \quad (1)$$

Onde:

$$k_g = \frac{Sh D_A}{2R(1-k)} \quad (2)$$

$$Sh = 0,705 \left(Re \frac{R}{L} \right)^{0,43} Sc^{0,56} \quad (3)$$

$$Sc = \frac{D_g \rho}{\mu} \quad (4)$$

$$Re = \frac{(2R(1-k)u_m \rho)}{\eta} \quad (5)$$

a – área geométrica de superfície (m²);

C_A – concentração do composto “A” (mol/m³);

$C_{A,G}$ – concentração de “A” na fase gasosa (mol/m³);

$C_{A,S}$ – concentração de “A” no catalisador (sólido) (mol/m³);

D_A – coeficiente de difusão molecular no ar (1bar, 20°C) (m² s⁻¹);

D_g – coeficiente de difusão molecular (m²/s);

η - viscosidade dinâmica (m²/s);

k – constante de taxa da reação (mol/m³-s);

k_g – coeficiente de transferência de massa na interface (m/s);

L – comprimento do reator (m);

μ – viscosidade cinemática (mol/m-s);

ρ – densidade (mol/m³);

R – raio do reator (m);

Re – número de Reynolds;

u – velocidade linear do fluido (m/s);

u_m – velocidade linear média do fluido (m/s).

As considerações para este modelo são: estado é estacionário, isotérmico, pressão constante ao longo do reator, escoamento ideal, o catalisador encontra-se nas paredes internas do reator tubular em estado sólido, difusão interfásica desprezível e

desativação catalítica desprezível. Este modelo não leva em consideração efeitos da radiação. Além disso, foi considerado que a concentração de tolueno na fase sólida (CA,S) é muito menor do que na fase gasosa (CA,G).

Ressalta-se que foi adicionado um sinal negativo à Equação 1 pois ela é referente à taxa de variação da concentração do tolueno, que é um reagente.

3 | METODOLOGIA

Para simular a concentração de tolueno ao longo do reator, a Equação 1 foi integrada e a seguinte função foi obtida:

$$C_{A,G}(z) = C_{A,0} / \exp \left[\frac{k_g a z}{u} \right] \quad (6)$$

Onde $C_{A,0}$ é a concentração inicial de tolueno.

Utilizando-se o programa Excel®, da Microsoft®, através da linguagem VBA, foi criada uma macro que gera dados de posição no reator e concentração de tolueno, clicando no botão “Entrar” aparecerá uma janela para inserção dos parâmetros necessários que em seguida gera o gráfico de perfil de concentração do tolueno versus comprimento do reator, vide Figura 3.

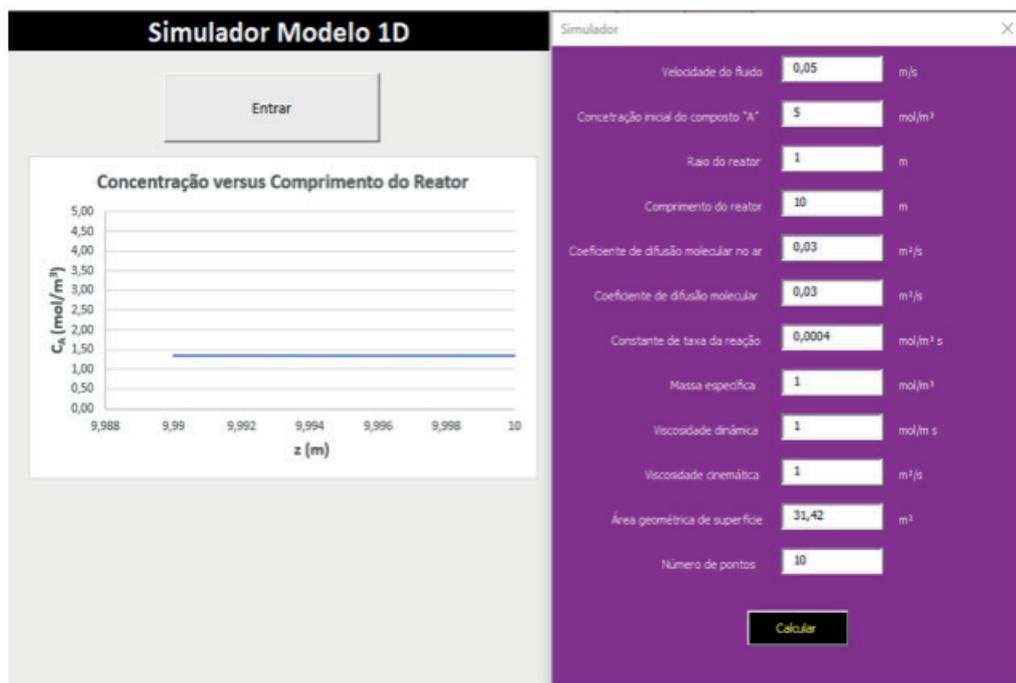


Figura 3 – Dados de entrada do simulador desenvolvido em VBA no Excel®

Fonte: Autor

4 | RESULTADOS

Após clicar no botão “Calcular” apresentando na Figura 3, como resultado da simulação, tem-se uma ferramenta que fornece como resposta dentro de uma planilha informações de concentração de reagente tolueno ao longo do reator tubular. Para uma entrada de informações quaisquer, é possível prever a concentração de tolueno através do gráfico da Figura 4, que descreve a degradação do tolueno ao longo do reator.

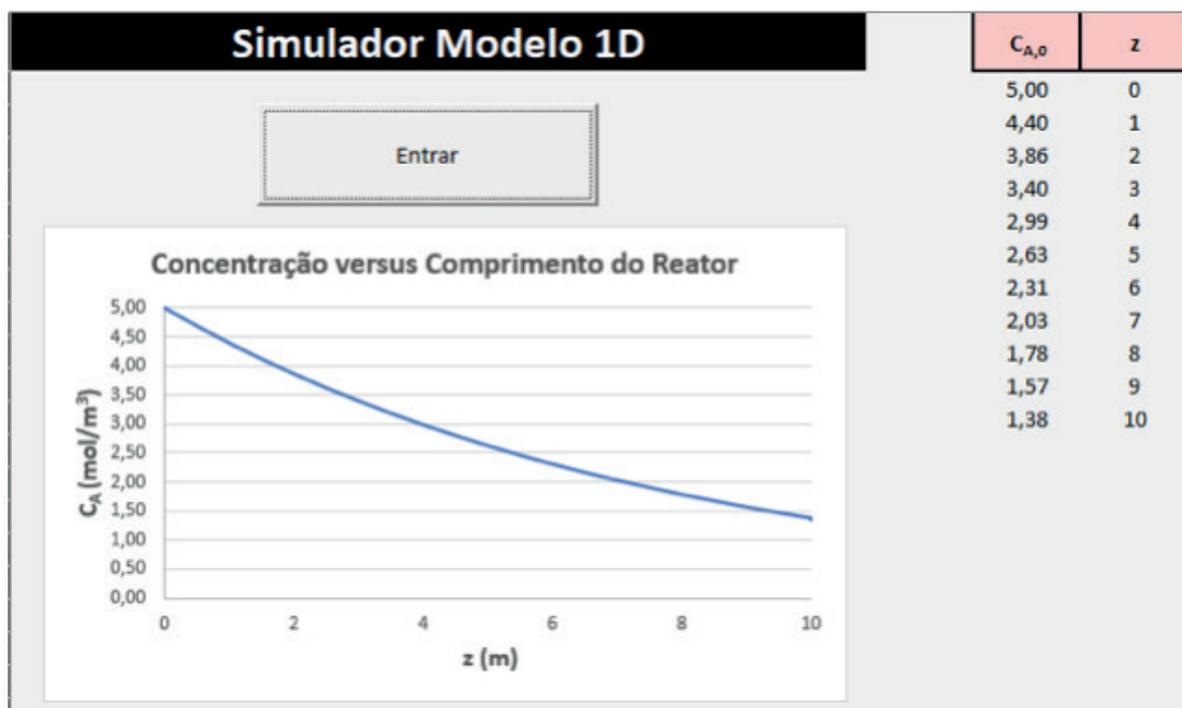


Figura 4 – Simulação da oxidação do tolueno: dados e gráfico resultante da concentração C_A (mol/m^3) versus comprimento do reator z (m)

Fonte: Autor

5 | CONCLUSÃO

Foi observado, conforme a Figura 4, que o perfil de degradação de tolueno (C_A) ao longo do reator está de acordo com o modelo desenvolvido na literatura. O “Modelo 1D” desenvolvido por TOMASIC et al. (2008) não envolve o efeito da radiação na reação, nem ajustes relacionados à transferência de massa na interface. Porém, é fruto de dados experimentais, o que garante uma aproximação válida para os propósitos de simulação. Além disso, reações catalíticas de ordem similar em reator tubular podem ser aplicadas com o código construído para simulações com viés prático.

REFERÊNCIAS

ASGARI, G; RAHMANI, A; ASKARI, F. B.; GODINI, K. Catalytic Ozonation of Phenol Using Copper Coated Pumice and Zeolite as Catalysts. *Journal of Research in Health Science*, v. 12, p. 93-97, 2012.

NOCETI, R. P.; TAYLOR, C. E.; D'ESTE, J. R.; Photocatalytic Conversion of Methane. *Catalysis Today*, v. 33, p. 199-204, 1997.

TAYLOR, C. E.; Methanol and Hydrogen From Methane, Water, and Light. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem* 48.2 (2003): 876.

TAYLOR, C. E.; NOCETI, R. P.; D'ESTE, J. R.; Photocatalytic Conversion of Methane to Methanol. *Pittsburg Energy Technology Center*.

TOMASIC, V.; JOVIC, F.; GOMZI, Z. Photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase: modelling an annular photocatalytic reactor. *Catalysis Today*, v. 137, p. 350-356, 2008.

WALKENBACH, J. *Programando Excel® VBA para leigos*, Editora Alta Books, Rio de Janeiro, 2013.

CAPÍTULO 11

O USO DA EXPERIMENTAÇÃO COMO FERRAMENTA FACILITADORA PARA O ENSINO DE REAÇÃO DE DUPLA TROCA

Data de submissão: 02/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Luciane Neves Ribeiro

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – PA

<http://lattes.cnpq.br/2981153749368327>

Charles Garcia da Cunha

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – PA

Joseane Cunha da Conceição

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – PA

<http://lattes.cnpq.br/3106827656298544>

Layze Maria da Silva e Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – PA

<http://lattes.cnpq.br/1560314274730889>

Lindsey Bianca Araújo Fialho

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – PA

<http://lattes.cnpq.br/1267312927491374>

Suzianne Saldanha da Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química

Belém – PA

<http://lattes.cnpq.br/1063679932496722>

Vitor dos Santos de Carvalho

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – PA

<http://lattes.cnpq.br/5871967073298527>

Miracleide de Araújo Batista Carneiro

Secretaria de Estado de Educação Pará, E.E.E.M.
Avertano Rocha
Belém – PA

<http://lattes.cnpq.br/4400289483590633>

Kelly das Graças Fernandes Dantas

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – PA

<http://lattes.cnpq.br/7227777727553334>

Patrícia Santana Barbosa Marinho

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – PA

<http://lattes.cnpq.br/4826647905254039>

RESUMO: O uso de experimentos em sala de aula é uma alternativa metodológica para instigar o interesse dos alunos e facilitar o processo de ensino-aprendizagem de maneira a fazê-los compreender que o conteúdo explica o fenômeno, não o inverso. O objetivo principal do presente estudo foi demonstrar a relevância da utilização de experimentos de reações

químicas para abordagem do conteúdo de reações de dupla troca, a fim de dinamizar o processo de aprendizagem. A metodologia foi desenvolvida por meio de uma pesquisa de caráter qualitativo, utilizando-se como instrumento a observação durante as práticas experimentais, e ao final, um questionário. A pesquisa foi realizada na escola Avertano Rocha, no município de Belém/PA, tendo como sujeitos do estudo 23 alunos do 2º ano de ensino nível médio, realizando o experimento intitulado: “Enchimento automático de balões”. Esta estratégia mostrou-se eficiente, tendo em vista que os alunos apresentaram um bom desempenho e facilidade na assimilação do conteúdo, conseguindo relacionar com reações do dia a dia.

PALAVRAS-CHAVE: ensino de Química; experimentação; reações químicas.

THE USE OF EXPERIMENTATION AS A FACILITATING INSTRUMENT TO THE TEACHING OF REACTIONS OF DOUBLE EXCHANGE

ABSTRACT: The use of experiments in classroom is an alternative methodologic to incite the interest of the students and to facilitate the teaching-learning process in a way of making them understand that the programmatic content explains the phenomenon, not the reverse. The main objective of the present study demonstrated the relevance of the use of experiments of exothermic chemical reactions for approach of the content of reactions of double exchange, in order to give dynamism to the learning process. The methodology has been developed through a qualitative research of qualitative character, when the observation is used like instrument during the experimental practices, and to the end, a questionnaire. The survey was conducted in the school Avertano Rocha, in the local authority of Belém/PA, taking as research subject's 23 students of the second year of High School, performing an experiment called “automatic balloons filling”. This strategy appeared efficient, having in mind that students presented a good performance and facility in the assimilation of the programmatic content, making process in to connect the chemical reactions of daily basis

KEYWORDS: chemical education; experimentation; exothermic chemical reactions.

1 | INTRODUÇÃO

No ensino de Ciências, podemos destacar a dificuldade do aluno em relacionar a teoria desenvolvida em sala com a realidade a sua volta. Considerando que a teoria é feita de conceitos que são abstrações da realidade (REGINALDO, 2012).

A experimentação pode ser uma estratégia eficiente para a criação de problemas reais que permitam a contextualização e o estímulo de questionamentos de investigação. Nessa perspectiva, o conteúdo a ser trabalhado caracteriza-se como resposta aos questionamentos feitos pelos educandos durante a interação com o contexto criado (GUIMARÃES, 2009).

Portanto, utilizar a experimentação como metodologia para o ensino de Ciências

vem ao encontro das recomendações dos Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN), que orientam a observação e experimentação como estratégias para buscar informações em um contexto de problematizações (BRASIL, 2000).

A atividade de laboratório é um importante elemento para o Ensino de Química e esse tipo de atividade pode ser direcionado para que atinja diferentes objetivos, tais como facilitar a aprendizagem, desenvolver habilidades motoras, hábitos, técnicas e manuseios de aparelhos, aprender conceitos e suas relações, leis e princípios (MOREIRA e LEVANDOWSKI, 1983).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi demonstrar a relevância da utilização de experimentos de reações químicas, com destaque na reação de dupla troca, no Ensino de Química.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido na escola da rede pública Avertano Rocha, localizada no município de Belém-PA, durante as oficinas de Química do Programa Residência Pedagógica (RP) coordenado pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Nesta oficina, participaram 23 (vinte e três) alunos do 2º ano de Ensino Médio, cuja organização foi feita da seguinte maneira: 3 (três) grupos de 6 (seis) pessoas e 1 (um) grupo de 5 (cinco) pessoas.

Em seguida, foram entregues as apostilas com uma breve revisão dos conceitos químicos de reações químicas de dupla troca, juntamente com o roteiro do experimento intitulado: “Enchendo balão com bicarbonato de sódio e ácido acético”. Aos alunos foi dada total liberdade para a execução da experimentação, enquanto os discentes do RP buscaram mediar às situações de dificuldade apresentadas pelos estudantes, relendo a apostila com a turma e apontando corretamente a sequência dos passos a serem realizados para os experimentos.

Ao término da aula experimental, foi solicitado que cada estudante respondesse a um questionário referente às suas concepções sobre a metodologia aplicada na oficina.

3 | RESULTADO E DISCUSSÃO

Ao término da aula experimental, foi solicitado que cada estudante respondesse à um questionário referente às suas concepções sobre a metodologia aplicada na oficina. Abaixo analisou-se as 5 (cinco) questões presentes no questionário e suas respostas respectivas respostas:

- 1) Na sua opinião, qual abordagem de ensino facilita o aprendizado dos conteúdos

de Química?

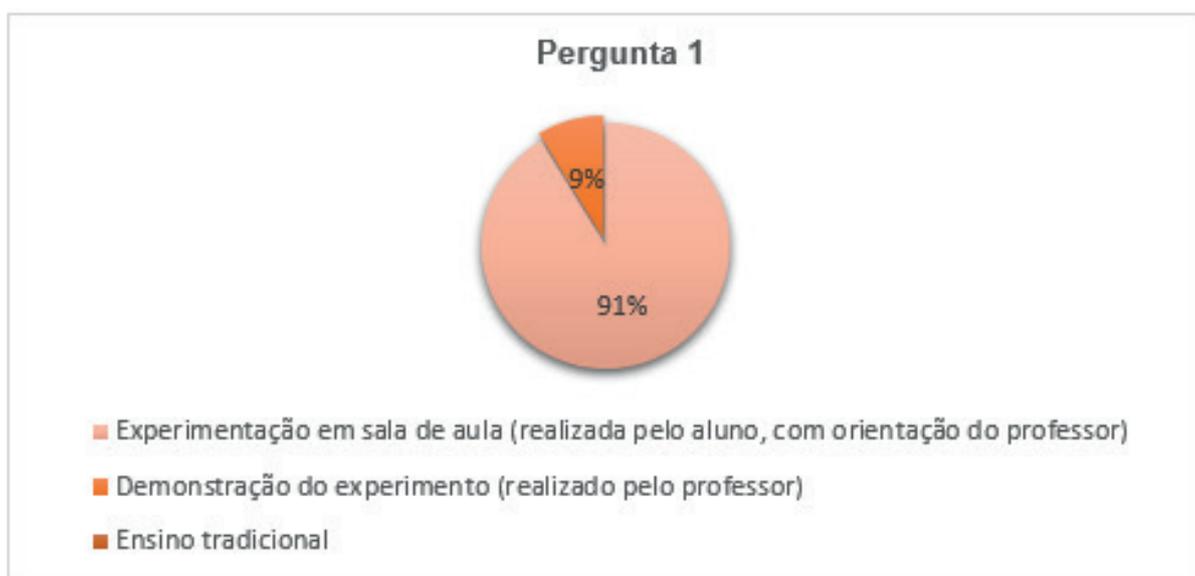


Figura 1 – Representação das respostas à primeira pergunta do questionário.

Consoante com os resultados obtidos e representados pela Figura 1, em sua totalidade os estudantes concordam que a abordagem que utiliza a experimentação em sala de aula, tanto com demonstração do experimento realizada pelo professor, quanto com a realização do mesmo pelos alunos com o intermédio do professor, facilita o processo de aprendizagem dos conteúdos químicos. Segundo Souza (2015), as demonstrações em Ciências podem se constituir em cenários que priorizam aspectos emocionais dos estudantes, potencializando-os para aprender conceitos.

2) Você acha válida a experimentação como proposta de ensino?



Figura 2 – Representação das respostas à segunda pergunta do questionário.

De acordo com a Figura 2, observa-se que 100% dos alunos acham válida a experimentação como proposta de ensino, não havendo reprovação a essa abordagem diferenciada.

3) A partir da realização do experimento e das discussões empregadas em sala de aula, você consegue relacionar o conhecimento químico e aplica-lo com as reações que ocorrem no dia a dia?



Figura 3 – Representação das respostas à terceira pergunta do questionário

Em conformidade com a Figura 3, esta oficina se tornou válida para a assimilação do conceito químico, tendo em vista que 95,7% afirmam conseguir associar o conteúdo empregado com as reações que ocorrem no dia a dia, enquanto que somente 4,3% não conseguiram relacionar. Quando se tem a teoria e a prática atuando ao mesmo tempo, a assimilação é mais abrangente. Segundo Bacon (2004), o acúmulo de observações e dados, ambos derivados do estágio de experimentação, permite a formulação de enunciados mais genéricos que podem adquirir a força de leis ou teorias dependendo do grau de abrangência do problema em estudo e do número de experimentos concordantes.

4) Qual o seu grau de entendimento acerca do assunto após a realização do experimento?



Figura 4 – Representação das respostas à quarta pergunta do questionário.

Conforme ilustrado na Figura 4, pode-se observar que a metodologia abordada contribuiu de forma significativa para a compreensão do assunto. De acordo com as respostas dos alunos, 52,2% acham que a seu entendimento compreende o nível de excelência, 43,4% avaliaram como satisfatório e bom o seu grau de entendimento, enquanto que apenas 4,3% consideraram insatisfatório o aprendizado.

5) Você gostaria que as experimentações fossem mais utilizadas como ferramenta no ensino de Química?



Figura 5 – Representação das respostas à quinta pergunta do questionário.

Na Figura 5 destaca-se que todos os alunos gostariam que as aulas experimentais fossem mais utilizadas como ferramenta didática, corroborando com todos os resultados, esta metodologia foi aceita de forma significativa. Segundo Moraes e Mancuso (2004), um professor de Química só vai tornar-se competente no emprego

da experimentação nas suas aulas se aplicar essa abordagem com frequência e, além disso, se coletar informações periódicas e sistematicamente sobre como os alunos trabalham e como isso influencia na sua motivação.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que o uso de experimentos como ferramenta didática no ensino de Química mostrou alto grau de aceitação por parte dos estudantes, bem como uma melhor assimilação dos conteúdos em relação às reações do dia a dia. Sendo assim, caracteriza-se neste estudo que a experimentação é uma alternativa eficiente e atrativa para o ensino, em comparação, principalmente, a metodologia de aula tradicional. Diferenciar os modos de ensino atrai a atenção dos alunos tornando o aprendizado mais significativo.

REFERÊNCIAS

BACON, F. **Novum organum**. Aforismo XIX. São Paulo: Editora Abril, 1988.

BRASIL. Ministério da Educação. Secretaria de Educação Básica. Secretaria de Educação Continuada, Alfabetização, **Diversidade e Inclusão**. Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica. Conselho Nacional da Educação. Câmara Nacional de Educação Básica. (2013). Diretrizes Curriculares Nacionais Gerais da Educação Básica. Brasília: MEC, SEB, DICEI.

GUIMARÃES, C. C. **Experimentação no Ensino de Química: Caminhos e Descaminhos Rumo à Aprendizagem Significativa**. *Química Nova na Escola*. v. 31, n. 3, p. 198, 2009.

MORAES, R; MANCUSO, R. **Educação em Ciências: produção de currículos e formação de professores**. Ijuí: Unijuí, 2004.

MOREIRA, M. A.; LEWANDOWSKI, C. E. **Diferentes Abordagens ao Ensino de Laboratório**. Porto Alegre: Ed. da Universidade- UFRGS, 1983.

REGINALDO, C. C. O. **Ensino de ciências e a experimentação**. In: Seminário de pesquisa da região Sul, nº 9, 2012, Caxias do Sul. PORTAL ANPED SUL.

SOUZA, J. **Prática Pedagógica em Química: oficinas pedagógicas para o ensino de química**. 1 ed. Belém: editAedi, 2015.

O LÚDICO ATRAVÉS DE JOGOS DIDÁTICOS COMO AUXÍLIO EM AULAS DE TABELA PERIÓDICA PARA ALUNOS DO 9º ANO

Data de aceite: 16/03/2020

Manoel Leão Lopes Junior

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química
Belém-Pará
<http://lattes.cnpq.br/1527237878128348>

Lourivaldo Silva Santos

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química
Belém-Pará
<http://lattes.cnpq.br/3232898465948962>

Marivaldo José Costa Corrêa

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Química
Belém-Pará
<http://lattes.cnpq.br/3604276222907354>

Raílda Neyva Moreira Araújo

Escola Estadual de Ensino Médio Agostinho
Morais de Oliveira
Inhangapi – Pará
<http://lattes.cnpq.br/7833832825790922>

Haroldo da Silva Ripardo Filho

Instituto Federal do Amapá, Faculdade de
Química
Macapá-Amapá
<http://lattes.cnpq.br/3302593317549578>

Luely Oliveira da Silva

Universidade do Estado Pará, Faculdade de
Química

Marabá-Pará

<http://lattes.cnpq.br/5926132844102399>

Catarina Estumano Bandeira

Universidade Federal do Pará, Curso de
Licenciatura em Química
Belém-Pará
<http://lattes.cnpq.br/5007768115191188>

Lucio Flavio Pires Santos

Instituto Federal do Pará, Curso de Licenciatura
em Química
Belém-Pará
<http://lattes.cnpq.br/4782335225096305>

Jéssica de Souza Viana

Universidade Federal do Pará, Curso de Química
Bacharelado
Belém-Pará
<http://lattes.cnpq.br/7497062198173714>

Felipe Augusto da Silva Bezerra

Universidade Federal do Pará, Curso de Química
Bacharelado
Belém-Pará
<http://lattes.cnpq.br/5913273634101416>

RESUMO: O presente trabalho teve objetivo de investigar a utilização de jogos lúdicos para o ensino e aprendizagem em Química, como uma contribuição e recurso para a construção do conhecimento e auxílio para os alunos, no conteúdo de Tabela Periódica. A pesquisa foi realizada com vinte e oito alunos do 9º ano do ensino fundamental da Escola Tenente Rêgo

Barros em Belém-PA. A relevância dessa temática justifica-se pelas dificuldades enfrentadas por alunos e professores no que diz respeito ao ensino e aprendizagem da química no final do ensino fundamental. Foram utilizados como instrumento de coleta de dados dois modelos de questionário que foram aplicados antes e depois da execução dos jogos, tanto como forma de avaliação do conhecimento do aluno sobre o conteúdo selecionado, quanto à avaliação do discente acerca dos jogos aplicados; e também observações feitas no desenvolvimento do momento lúdico. Os resultados da investigação revelaram que a utilização de jogos didáticos na aprendizagem de Química possibilitou a compreensão dos conceitos de tabela periódica, além de contribuir para que a aula se torne mais dinâmica e interativa, uma vez que, utilizando jogos lúdicos como auxílio para a construção do conhecimento, viabiliza a proximidade do aluno com o conteúdo. Embora sejam poucas as práticas de ensino voltadas para jogos lúdicos. Os dados obtidos demonstram na concepção dos alunos que este modo de ensino e aprendizagem auxiliada em jogos é recebido positivamente, tornando as aulas mais eficazes por serem minimizadores das dificuldades na aprendizagem em Química.

PALAVRAS-CHAVE: Aprendizagem, Tabela periódica, Lúdico, Conhecimento.

PLAYING THROUGH TEACHING GAMES AS AID IN PERIODIC TABLE CLASSES FOR 9TH YEAR STUDENTS

ABSTRACT: The present work aimed to investigate the use of playful games for teaching and learning in Chemistry, as a contribution and resource for the construction of knowledge and help for students, in the content of Periodic Table. The research was conducted with twenty-eight students of the 9th grade of elementary school at the Tenente Rêgo Barros School in Belém-PA. The relevance of this theme is justified by the difficulties faced by students and teachers regarding the teaching and learning of chemistry at the end of elementary school. It was used as data collection instrument two questionnaire models that were applied before and after the games, both as a way of assessing the student's knowledge about the selected content, as well as the student's assessment of the games applied and also, observations made in the development of the playful moment. The results of the investigation revealed that the use of didactic games in Chemistry learning allowed the understanding of the concepts of periodic table, besides contributing for the class to become more dynamic and interactive, since, using playful games as aid to the construction of knowledge, enables the student's proximity to the content. Although there are few teaching practices focused on playful games. The data obtained demonstrate in the students' conception that this mode of teaching and assisted learning in games is received positively, making the classes more effective because they minimize the learning difficulties in chemistry.

KEYWORDS: Learning, Periodic Table, Playful, Knowledge.

1 | INTRODUÇÃO

Muitos são os desafios para encontrar maneiras ao ensinar ciências para alunos que passam por um primeiro contato com a disciplina no ensino fundamental (Rosa, 2008). Por esta razão, é relevante falar sobre a ludicidade para aprendizagem e fazer observações sobre aspectos que favorecem o estudo com a assistência dos jogos lúdicos.

De acordo com Silva (2011), o ensino de química no Brasil ainda é predominantemente tradicional. Apesar de que ao longo de muito tempo, acreditava-se que os alunos aprendessem somente por meio de repetição e memorização dos conteúdos por intermédio de aulas tradicionais.

Atualmente não cabe ao aluno se preparar apenas para uma avaliação da aprendizagem somente por reprodução dos conteúdos, mas cabe a ele tornar-se crítico, se posicionando para tomar decisões na sociedade que está inserido. Portanto, ele precisa ter um ensino que seja “um instrumento da formação humana que amplia os horizontes culturais e a autonomia no exercício da cidadania, se o conhecimento for promovido como um dos meios de o mundo e intervir na realidade”. (Brasil, 1998)

Ausubel considera que:

[...] uma longa experiência em fazer exames faz com que os alunos se habituem em memorizar não só proposições e fórmulas, mas também causas, exemplos, explicações e maneiras de resolver ‘problemas típicos. (Ausubel *apud* Moreira, 1999),

De acordo com os Parâmetros Curriculares Nacionais – Ensino Fundamental, como objetivos do ensino fundamental que os alunos sejam capazes de: posicionar-se de maneira crítica, responsável e construtiva nas diferentes situações sociais, utilizando o diálogo como forma de mediar conflitos e de tomar decisões coletivas.

[...] é imprescindível no processo de ensino aprendizagem o inteiro respeito à diversidade de opiniões, bem como a persistência na busca e compreensão das informações, da valorização da vida e preservação do ambiente e respeito a individualidade e a coletividade (Brasil, 2002).

Apesar de que ao longo de muito tempo, esperavam que os discentes aprendessem somente por meio de repetição e memorização dos conteúdos por intermédio de aulas tradicionais. A vantagem dessas aulas é que o professor possui maior controle da aula, pois é visto como o proprietário do conhecimento (Pinho, 2010). Diante do exposto é que na atualidade o lúdico vem sendo um instrumento na elaboração de novas práticas pedagógica no ensino e aprendizagem, auxiliando em aulas com métodos e estratégias mais instigantes para os alunos.

Segundo Balbinot (2005), a escola deve ser mais ousada, inovadora e prazerosa, para que o aluno construa seus saberes, com alegria e prazer, possibilitando a

criatividade e o pensar criticamente. As aulas devem transpor os limites do ensino tradicional, das aulas condutivistas e livrescas e permitir aos alunos vivenciar os conteúdos além das salas de aula. Os jogos são uma forma de tornar a aula mais dinâmica. Vygotsky (1984) entende que os jogos estimulam a curiosidade, a iniciativa e a autoconfiança; aprimoram o desenvolvimento de habilidades linguísticas, mentais e de concentração; e exercitam as interações sociais e em trabalho em equipe. Faz com que o aluno se sinta disposto a aprender sempre mais, já que o lúdico evidencia uma prática divertida marcada pelas circunstâncias que estão envolvidos.

Vale ressaltar e considerar assim como Kishimoto (1996), que afirma que os jogos recreativos e a competitividade sadia desenvolvem além da cognição, pois permitem que se construam as representações mentais, a afetividade, as funções sensório-motoras e a área social, no que diz respeito às relações entre os alunos e a percepção das regras.

Independentemente de ser divertida ou não, a ludicidade é compreendida como uma experiência vivenciada pelo indivíduo. Ao se trabalhar a partir de brincadeiras, músicas e leveza na aplicação das atividades, a criança encara o aprender como algo satisfatório, onde ela consegue suprir seu desejo de aprender e de brincar ao mesmo tempo, facilitando a sua aprendizagem. (Luckesi, 2002).

Partindo do princípio que os jogos didáticos não são direcionados a um determinado conteúdo e sim qualquer conceito, é que surgiu este estudo. Segundo Chassot (1992) o conhecimento químico deve permear toda a área de ciências de 5^a a 8^a séries, e não se restringir a um semestre isolado, no final do primeiro grau, onde em geral se antecipam conteúdo do segundo grau. E na maioria das vezes estes conteúdos são trabalhados de maneira descontextualizada, acarretando uma ligeira complexidade ao reproduzir estes conhecimentos no ensino médio.

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo a aplicação de três jogos didáticos para os alunos do 9^o ano do ensino fundamental como auxílio em temas de aulas de tabela periódica, passando primeiramente pelos conceitos já estudados em sala de aula e visando contribuir para o aprendizado de Química.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento deste trabalho foi realizada revisão bibliográfica para conduzir a fundamentação teórica, e Pesquisa de campo com análise quantitativa e qualitativa.

Para realizar esta proposta de pesquisa contou-se com a participação dos alunos da Escola Tenente Rêgo Barros, criado em 1946 e localizada na Avenida Júlio César, s/ nº, Bairro Souza, Município de Belém, no Estado do Pará. A escola atende mais de quatro mil alunos funcionando pela manhã e tarde, sendo 175 alunos do 9^o ano, divididos em cinco turmas. Devido às dificuldades encontradas por parte dos alunos

em compreender o assunto tabela periódica foi que se escolheu trabalhar o presente conteúdo. A pesquisa foi realizada com vinte e oito alunos do 9º ano do ensino fundamental, com faixa etária de 14 a 17 anos, do turno da tarde.

Após a exposição do conteúdo de Tabela Periódica ministrado em quatro aulas pelo professor da turma, a pesquisa foi desenvolvida em 50 minutos, totalizando, mais ou menos, uma hora e trinta minutos de duração dividida em três etapas: aplicação de questionário diagnose, aplicação dos jogos e questionário avaliativo.

As entrevistas foram baseadas na interação verbal, os questionários consistiram num conjunto de questões escritas a que se respondem também por escrito”. Segundo Afonso (2005) o objetivo principal deste instrumento de recolha de dados é a conversão da informação obtida em dados pré-formatados, facilitando a aquisição de diferentes sujeitos e conteúdo.

Em um primeiro momento foi feita a diagnose para identificar o conhecimento prévio dos alunos a respeito de jogos e sobre o conteúdo de tabela periódica através da avaliação investigativa - por meio de questionário-, que segundo Cambridge (2014) é utilizada para analisar o nível de compreensão dos alunos em relação a um determinado conteúdo e é especialmente indicado para quem já detêm algum conhecimento sobre o assunto a ser exigido no teste. Logo após, foram aplicados os jogos didáticos selecionados a partir de uma pesquisa critica em livros, sites de busca e artigos da Química Nova na Escola e adaptados para serem executados pelos alunos, dispondo do professor e o pesquisador como supervisores, conforme as orientações de Fialho (2007). Foram aplicados três jogos lúdicos Adivinha da tabela periodica, uno químico e roleta química mostrados na figura a seguir.



Figura 1. Jogos lúdicos utilizados na pesquisa.

Foram realizadas a observação que na concepção de Afonso (2005), observar cientificamente significa apontar um objetivo claro, definido e preciso, pois o pesquisador sabe o que vai observar e para quê, levando em consideração os critérios: motivação—que segundo Tapia (1999) algo que pode auxiliar os professores a compreender a motivação de seus alunos é observar seus comportamentos.

E finalizando com a avaliação somática através de uma lista de perguntas referente a esta metodologia educativa, o jogo didático.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação de atividades lúdicas não pode se resumir a uma receita pronta e sim uma proposta metodológica que varia de acordo com o grupo em que estão inseridos, sendo assim caberá ao professor adequar esta atividade no que se planeja ensinar, articulando as possibilidades de desenvolver em sala de aula e de adotar critérios para avaliar esta proposta.

A figura 2 apresenta a análise da questão “Para você o que é um jogo e qual sua importância? ”, onde cerca de 14% dos alunos relataram que o jogo é uma forma de entretenimento; 54% dos alunos disseram que é uma brincadeira e uma diversão; 18%

dos alunos relatam que é um incentivo; 7% dos alunos veem o jogo como um desafio e somente 7% dos alunos não souberam responder à pergunta.

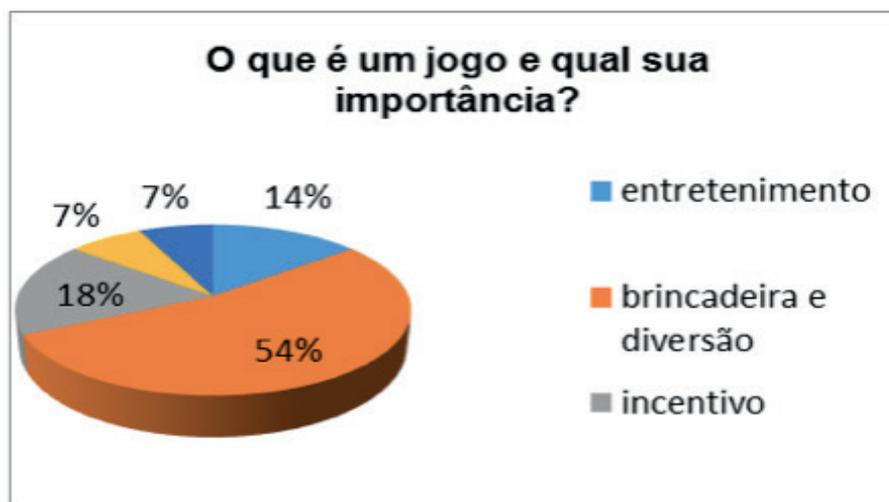


Figura 2. Definições de jogos de acordo com os alunos.

Alguns relatos dos alunos acerca da importância dos jogos:

- (...) o jogo é uma maneira de entretenimento onde ajuda a gente aprender mais;
- (...) é uma brincadeira, uma diversão em alguns jogos, além de nos divertir podemos aprender várias coisas;
- (...) ele serve de estímulo para aprendermos mais;
- (...) é um desafio/ em que precisa de raciocínio (RELATO DOS ALUNOS).

Tais falas evidenciam algumas características do lúdico, onde o mesmo é considerado prazeroso e divertido, devido à capacidade de envolver o indivíduo produzindo um ambiente de bem-estar. É nesta perspectiva de envolvimento de emoções que faz dessa atividade uma prática bastante motivacional.

A figura 3 mostra a seguinte pergunta: “Você sabe utilizar a tabela periódica? ”, vinte e três alunos mostraram saber usar e somente um aluno afirmou que não sabe utilizar a tabela periódica, já quatro alunos não relataram se sabem ou não. A Tabela Periódica é o símbolo mais conhecido da linguagem química e é um valioso instrumento didático para o ensino dessa ciência (Tolentino et al., 1997; Trombley, 2000). Embora seja pequena a porcentagem de alunos que não sabem utilizar a tabela periódica, muitas vezes aqueles alunos que dizem saber utilizar acabam por memorizá-la.

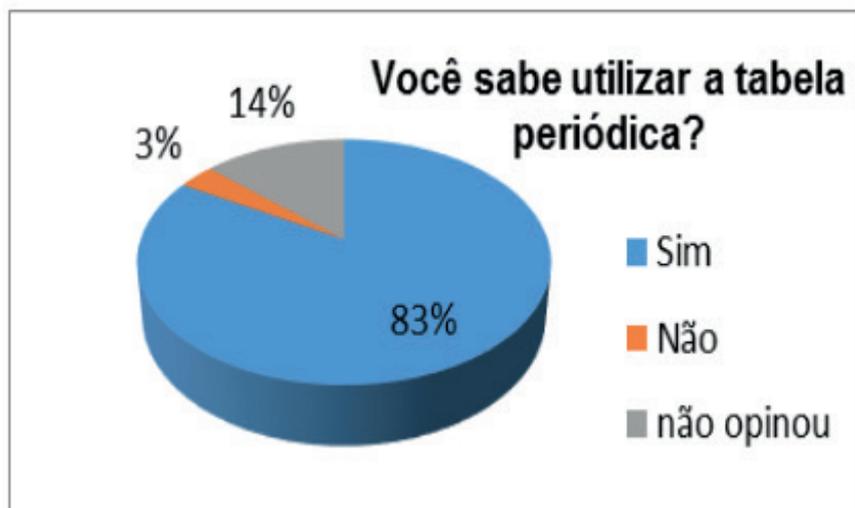


Figura 3. Percentual das respostas referente à pergunta se os alunos sabem utilizar a tabela periódica.

Posteriormente, os alunos se dividiram em três grandes grupos onde cada um ficou com um jogo, recebendo a orientação das regras do jogo.

No início, alguns poucos alunos mostraram-se retraídos frente às regras do jogo, por já concluírem que não conseguiriam atingir o objetivo determinado. Apesar disso, os resultados enunciaram satisfação por todos os membros da equipe, bem como observando os alunos no decorrer do desenvolvimento dos jogos, constatou-se uma nítida participação, desenvoltura e envolvimento entre alunos, além de uma grande interação professor- aluno no esclarecimento de dúvidas e na recapitulação de conceitos no decorrer dos jogos.

E por meio do questionário avaliativo, finalmente foi constatada a aceitação e interesse por parte dos discentes acerca dos jogos lúdicos, como um complemento metodológico que auxilia as aulas de tabela periódica, visto que a maioria dos alunos não havia utilizado esta estratégia de ensino.

Abaixo estão algumas respostas de alunos questionados quanto à eficácia da atividade:

- (...) Sim, pois fica mais fácil a matéria e motiva aprender mais.
- (...) Sim, ajuda no aprendizado de química através da diversão.
- (...) Sim, porque saímos da rotina normal e, brincando, rindo acabamos aprendendo.
- (...) Sim, pois motiva e estimula a aprendizagem de uma forma mais dinâmica.
- (...) Sim, porque além de ser divertido, é tipo um desafio. (RELATO DOS ALUNOS).

A partir das respostas dos alunos pode-se concluir que quase todos gostaram do uso dos jogos. E por meio da observação percebeu-se uma interação rica entre os alunos e notou-se que a metodologia escolhida auxiliou na aprendizagem do conteúdo.

4 | CONCLUSÃO

Esta pesquisa foi direcionada a análise do lúdico através de jogos como auxílio em aulas de tabela periódica e partir das observações e dos dados coletados foi possível fazer as seguintes considerações:

A utilização de jogos didáticos é um facilitador, motivador e favorece o raciocínio de alunos, além de aumentar a interação professor-aluno nas aulas de química. Portanto, é uma metodologia pedagógica que diminui a distância entre o aluno e a disciplina trabalhada em sala, embora não seja um recurso que irá solucionar os problemas existentes no âmbito educacional.

Durante a aplicação dos jogos, a ludicidade foi percebida na forma de diversão e entretenimento o que certifica a função lúdica dos jogos, uma vez que os alunos aprovam esta proposta de transmitir conhecimento de maneira alegre e entusiasmada.

A ludicidade pode ser utilizada como forma de sondar, auxiliar nos conteúdos no ensino de Química, fundamentados nos interesses daquilo que pode levar o aluno a ser motivado e a sentir satisfação em descobrir um caminho interessante no aprendizado, mesmo que o aluno tenha uma motivação pedagógica, os jogos auxiliam o professor a não permanecer no tradicionalismo de aulas, utilizando assim de novas metodologias que facilitem a aprendizagem dos alunos.

Desta forma, a utilização dos jogos didáticos no Ensino de Química revela ser um significativo recurso metodológico, com potencial de ser mais explorados por educadores e educandos, considerando que muitos jogos são disponibilizados de forma gratuita nos portais e plataformas educacionais.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro

REFERÊNCIAS

AFONSO, N. **Investigação Naturalista em Educação**, Porto. Edições ASA. 2005.

BALBINOT, M.G. **Uso de modelos, numa perspectiva lúdica no Ensino de Ciências. In: Encontro ibero americano de coletivos escolares e redes de professores que fazem investigação na sua escola**. Lajeado, 2005.

BRASIL. **Diretrizes Curriculares Nacionais para o Ensino Fundamental**. Resolução CEB nº 02 de 7 de abril de 1998.

BRASIL. **Ministério da Educação, Secretaria de Educação Média e Tecnológica. Parâmetros curriculares nacionais**. Brasília, DF, 2002.

CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Importância dos testes de nivelamento**.

Disponível em < www.institutodeidiomas.com.br/teste-de-nivelamento>. Acesso em 14. Abr. 2017.

CHASSOT, A.I. **Para que (m) é útil o nosso ensino de química.** Espaços da Escola. Ijuí: UNIJUÍ, n. 5, p. 43-51, 1992.

FIALHO, Neusa Nogueira. **Jogos no Ensino de Química e Biologia.** Curitiba: IBPEX, 2007.

KISHIMOTO, T. M. (Org.). **O jogo e a educação infantil.** São Paulo: Pioneira, 1996.

LUCKESI, C. C. **Ludicidade e atividades lúdicas: uma abordagem a partir da experiência interna.** Educação Ludicidade. GEPEL/FACEB/UFBA, 2002.

MOREIRA, M. A. **A Teoria da Aprendizagem Significativa de Ausubel.** Cap. 10, p. 151-165. *In:* Teorias da Aprendizagem. São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária, EPU, 1999.

PINHO, S. T. **Método situacional e sua influência no conhecimento tático processual de escolares.** Motriz: Revista de Educação Física. Rio Claro, v. 16, n. 3. 2010.

ROSA, M. I. P; ROSSI, A. V. **Educação Química no Brasil: memórias, políticas e tendências.** Campinas: Átomo, 2008.

SILVA, A. **Proposta para Tornar o Ensino de Química mais atraente.** Ceará: Revista de Química Industrial, 2011.

TAPIA, J. A. **Contexto, motivação e aprendizagem.** *In:* TAPIA, J. A.; FITA, E. C. **A motivação em sala de aula: o que é, como se faz.** 4. ed. São Paulo: Loyola, p. 11-61. 1999.

TOLENTINO, M; ROCHA-FILHO, R. C; CHAGAS, A. P. **Alguns Aspectos Históricos da Classificação Periódica dos Elementos Químicos.** São Paulo: Química Nova. 1997. v. 20. n 1. Disponível em: Acesso em: 08. Abril. 2017.

TROMBLEY, L. M. The Periodic Table. Maine: Walch, 2000 TRASSI, R.C.M.; CASTELLANI, A.M.; GONÇALVES, J.E. e TOLEDO, E. A. **Tabela periódica interativa: um estímulo à compreensão.** Acta Scientiarum, v. 23, n. 6, p. 1335-1339, 2001.

VIGOTSKY, L. S. **A formação social da mente.** São Paulo: Martins Fontes. 1984.

SIMULAÇÃO EM SUPERPRO DESIGNER DOS CUSTOS DE PRODUÇÃO DO FUNGO *Metarhizium anisopliae* POR FERMENTAÇÃO EM ESTADO SOLIDO

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Antonio Dheyson da Silva Oliveira

Universidade Federal do Tocantins, Aluno do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Palmas – TO
<http://lattes.cnpq.br/6247978784139357>

Rodrigo Silva Dutra

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

Sebastian Ospina Corral

Universidad Nacional de Colombia, Alumno de Maestría en Ingeniería Química, Manizales – Caldas
http://scienti.colciencias.gov.co:8081/cvlac/visualizador/generarCurriculoCv.do?cod_rh=0001605332

Cristian Orlando Avila

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

Carlos Eduardo Orrego

Universidad Nacional de Colombia, Docente del Programa de Posgrado en Ingeniería Química, Manizales – Caldas
http://scienti.colciencias.gov.co:8081/cvlac/visualizador/generarCurriculoCv.do?cod_rh=0000072508

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: O presente trabalho teve por objetivo realizar uma simulação, no *software Superpro Designer 10 (Intelligent, Inc. EE. UU.)*, dos custos de produção do fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae*, produzido por fermentação em estado sólido (FES) a partir de resíduos agroindustriais como substratos. Para isto, o trabalho foi dividido em três etapas. Na primeira etapa foi produzido o fungo *M. anisopliae* por FES a partir de resíduos agroindustriais em biorreator de bandejas. Na segunda etapa, os custos de produção do fungo foram quantificados por cada batelada em escala piloto. Na terceira etapa, as informações obtidas na etapa anterior foram utilizadas para alimentar o modelo criado no software e a simulação do processo foi realizada. Os resultados da análise mostraram um custo unitário de produção anual de R\$460,60, para unidades de 500g do produto. A média do preço comercial é de R\$500,00 por unidade. Portanto, a tecnologia utilizada se mostrou promissória, 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. Simulação em Superpro Designer. Custos de produção.

SIMULATION WITH SUPERPRO DESIGNER OF THE PRODUCTION COSTS OF *Metarhizium anisopliae* BY SOLID STATE FERMENTATION

ABSTRACT: The present work aimed to carry out a preliminary economic analysis of the production of entomopathogenic fungus *Metarhizium anisopliae* by solid state fermentation from agroindustrial residues as substrates. In order to carry out the work, it was divided into three stages. On the first stage, *M. anisopliae* fungus was produced by solid-state fermentation from agroindustrial waste in a pilot-scale tray bioreactor. On the second stage, production costs of the fungus were quantified for each batch on the pilot scale. On the third stage, the cost information obtained in the previous stage was used to perform the simulation of the process, using a model created in the Superpro Designer 10 software (Intelligent, Inc. USA). Results showed that fermentation technique and equipment used kept the operating conditions stable and controlled throughout the process, which allowed the experiments, a necessary condition for any operating line. The economic analysis carried out through the simulation allowed to estimate the costs of fungus production in each lot and showed that the annual unit production cost is R\$ 460.60, for units of 500 g of the product. This price at the beginning will not leave many profits to the company, due to the high initial investment, however, the sale of the product for \$ 500.00 / 500g, average commercial price, will allow the profitability of the company in the future.

KEYWORDS: *Metarhizium anisopliae*. Agroindustrial solid residues. Solid State Fermentation. SuperPro Designer. Production costs.

1 | INTRODUÇÃO

O interesse comercial no desenvolvimento de produtos para controle microbiano de insetos teve início em torno de 1950, quando se constatou a possibilidade de manipular microrganismos para causar doenças em insetos-praga sem provocar danos às espécies benéficas (Lopes, 2016). Os bioinseticidas são vistos hoje como um componente efetivo e de valor nos sistemas de manejo integrado de pragas. No Brasil, a produção comercial de bioinseticidas vem crescendo anualmente gerando emprego, renda e impulsionando um segmento estratégico para agregação de valor aos produtos do agronegócio (Lopes et al., 2015).

Entre as mais de 700 espécies de fungos já noticiados como causadoras de doenças em insetos, cerca de 20 são patogênicas para pragas de importância

econômica, dos quais o *Metarhizium anisopliae* é uma das espécies mais estudadas para o controle microbiano de pragas no mundo (Dallastra et al., 2019a).

No Brasil é usado, como pesticida agrícola para controlar pragas como a *Mahanarva posticata*, a cigarrinha-da-folha, que se dá nos cultivos de cana-de-açúcar (Abreu et al., 2015).

Para uma aplicação eficiente deste fungo, em lavouras e no campo, é necessária uma grande quantidade de esporos (Cunha, 2016). A forma mais simples e comum de produção é por Fermentação em Estado Sólido (FES), onde o crescimento de microrganismos se dá sobre substratos sólidos, na ausência de água livre (Rahardjo et al., 2006).

A fase sólida atua como fonte de carbono, nitrogênio e demais componentes, além de se apresentar como suporte para o crescimento das células microbianas (Pinto et al., 2005).

A FES apresenta vantagens para a produção de esporos em curto período, devido à sua simplicidade em comparação com o cultivo submerso, além de as condições do crescimento microbiano serem mais próximas às dos habitats naturais do fungo (Pinto et al., 2005).

Para tornar viável a produção de esporos de fungos em escala semi-industrial, é necessário obter um meio de cultura ideal, barato e altamente produtivo, que mantenha características morfológicas, patogênicas e virulogênicas. Visto a quantidade de resíduos produzidos nas indústrias processamento de grãos, frutas e hortaliças (Matos, 2014) nos últimos anos, a tentativa da utilização desses resíduos como substratos para processos FES tem aumentado e tem se mostrado uma alternativa viável, agregando valor a produtos e minimizando problemas ambientais (Laurentino, 2007; Rani et al., 2009).

Dallastra et al. (2019b) produziram o fungo *M. anisopliae* utilizando, utilizando quirela de arroz, farelo de soja e farelo de trigo como substratos, nos quais conseguiram aumentar a quantidade de conídios produzidos em relação aos esporos produzidos atualmente pela indústria.

A produção em larga escala do fungo *Metarhizium anisopliae* é artesanal, estando carente de tecnologia sofisticada e de controles efetivos, o que torna os processos vulneráveis a contaminações e pouco produtivos (Cunha, 2016; Santa et al., 2005).

O grupo de pesquisa em Engenharia de Biorreatores da Universidade Federal do Tocantins vem realizando análises de crescimento do fungo *Metarhizium anisopliae*, em escala piloto, onde a finalidade é desenvolver biorreatores que admitam a ampliação da escala de produção envolvendo tecnologia e diminuindo os índices de contaminação. Os resultados dos experimentos com esta nova tecnologia, permitem quantificar os custos de produção do fungo em escala piloto e estimar através de simulações a viabilidade econômica do processo quando o sistema é extrapolado a uma escala de produção industrial.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo realizar uma análise

de custos de produção do fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae* por fermentação em estado sólido a partir de resíduos agroindustriais, utilizando um modelo desenvolvido para este sistema no *software* Superpro Designer 10 (Intelligent, Inc. EE. UU.).

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

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

Substratos: Os resíduos da agroindústria: farelo de soja, farelo de trigo e quirela de arroz nas proporções 1:1:1 (Dallastra et al., 2019b) foram utilizados como substratos.

Biorreator de bandejas: O biorreator utilizado para a produção do fungo foi um fermentador de bandejas desenvolvido pelo grupo de Pesquisa em Engenharia de Biorreatores da Universidade Federal do Tocantins, Campus de Palmas. Este foi construído em aço-inox, suportado em uma base metálica de 1m de altura. No seu interior, contém quatro bandejas de aço-inox perfuradas. Está dotado de entradas para vapor de esterilização e de ar úmido ao sistema. Possui camisa de refrigeração para controle de temperatura no decorrer do processo fermentativo. Um manômetro para monitoramento da pressão e uma abertura para saída de gases. Possui um mecanismo de aspersão da suspensão fúngica para inoculação dos substratos e para aspersão de água para controle de umidade e temperatura.

2.2 Metodologia

O trabalho experimental desta pesquisa foi realizado no Laboratório de Microbiologia de Alimentos e no Laboratório de Operações da Universidade Federal do Tocantins, no Campus de Palmas.

A etapa de modelagem e simulação do processo foi realizado no Instituto de Biotecnología y Agroindustria de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

Fermentação em Estado Sólido (FES): O pré-inóculo foi preparado por repicagem do fungo em frascos Erlenmeyers com 50mL de BDA. O fungo foi incubado durante 07 dias em câmara climatizada BOD a $28^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ (Pinto, 2009).

A solução nutriente foi preparada com 0,025% de cloreto de potássio, 0,012% de extrato de levedura e tensoativo Tween 80® a 0,01%. Esta solução foi esterilizada em autoclave a 120°C durante 20 minutos, para posterior preparo da suspensão de conídios e inoculação dos substratos.

Para isto foi preparada uma suspensão de conídios adicionando ao Erlenmeyer a solução nutriente. A concentração dos conídios foi determinada em câmara de

Neubauer com auxílio de microscópio óptico com aumento de 40 vezes, padronizada em aproximadamente $6,9 \times 10^7$ conídios/mL e reservada para posterior inoculação dos substratos.

À mistura dos resíduos agroindustriais constituídas por quirela de arroz, farelo de trigo e farelo de soja (1:1:1) foi adicionada água até obter uma umidade de 30%. Os substratos foram colocados nas bandejas do biorreator e foi iniciado o processo de esterilização com injeção de vapor direto a 105 °C durante 1 hora, obtendo no final do processo meios de cultura com umidade de 40%.

Após o resfriamento do meio até temperatura de 28°C, a solução inoculante foi adicionada por aspersão sobre o substrato e foi incubado por 7 dias. A resposta foi quantidade de conídios produzidos.

Custos de produção em escala piloto: A partir da informação coletada com as fermentações foram estabelecidas as quantidades de matérias primas, insumos e equipamentos necessários para a produção no biorreator, e assim, os custos foram estimados.

Para os Custos Fixos (CF) foram levados em consideração os equipamentos, salários dos funcionários e aluguel do imóvel, já que os valores se mantem inalterados independentemente da produção.

Os custos variáveis (CV) são formados por despesas como matérias primas (BDA, quirela de arroz, farelo de trigo, farelo de soja, tensoativo Tween 80®, cloreto de potássio e extrato de levedura), insumos (etanol, GLP e lenha), água e energia, nos quais, variam na medida em que o nível de produção se altera.

De acordo com a teoria dos preços de Milton Friedman (Pindyck; Rubinfeld, 2010), no curto prazo, os Custos Totais de produção (CT) são obtidos pela somatória dos Custos Fixos (CF) e Custos Variáveis (CV), segundo a Equação (1).

$$CT = CF + CV \quad (1)$$

Os custos de um determinado produto por unidade produzida, denominados Custo Total Médio (CTMe), são obtidos dividindo o Custo Total (CT) pela quantidade de unidades produzidas (Q), conforme a Equação (2) (Hall; Lieberman, 2003; Pindyck; Rubinfeld, 2010; Retamiro, 2016):

$$CTMe = \frac{CT}{Q} \quad (2)$$

Modelagem e simulação dos custos de produção: A modelagem do processo, a qual incluiu o projeto da planta e a simulação econômica preliminar da produção do fungo *M. anisopliae* por FES, foi realizada com o software *Superpro Designer 10*

(*Intelligent, Inc. Scotch Plains, NJ, EE. UU.*).

A rotina criada no *software* foi realizada para uma linha de operação em batelada e as etapas de processo levadas em consideração foram recepção e acondicionamento da matéria prima ou substratos, esterilização com vapor do dentro do reator, preparação e aspersão do inóculo, processo fermentativo, empacotamento e armazenamento.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Produção do fungo *M. anisopliae* por FES: Após o experimento de produção do fungo *M. anisopliae* utilizando farelo de trigo, farelo de soja e quirera de arroz, foi obtida uma quantidade de 14×10^8 conídios por *mL*, indicando que foi possível repetir os experimentos de Dallastra *et al.* (2019a) no mesmo equipamento. Isto significa que a técnica de produção do fungo fornece condições reproduzíveis e o equipamento utilizado mantém estáveis e controladas as condições de operação durante todo o processo fermentativo permitindo que o *M. anisopliae* desenvolva suas atividades metabólicas com êxito. Por tanto, poderia ser pensado na sua produção em uma linha de operação em batelada para trabalhar durante todo o mês e conseqüentemente, o ano todo.

A busca pela substituição do arroz (substrato usado na indústria) como substrato, seja por outros cereais em grão ou na forma de farelos, assim como resíduos agroindustriais tem sido constante (Sene *et al.*, 2010; Latifian *et al.*, 2013). A utilização de farelos pode ser uma alternativa viável tanto pela produção satisfatória de conídios quanto pelo menor custo, uma vez que a utilização de 1 Kg da mistura dos resíduos (FT-FS-Q) tem um custo cerca de 35,5% (Mercado, 2018) menor quando comparado ao Arroz Tipo I (1 Kg). Além disso, no preparo destes resíduos foi somente adicionado água (30%) e o Arroz Tipo I passou por cozimento por imersão, o que aumentou o tempo de processo, a mão de obra, o gasto energético e conseqüentemente, o custo de produção.

Os resultados desta pesquisa mostraram não só a importância da substituição do Arroz Tipo I por substratos abundantes, compatíveis com o ambiente e de baixo custo como alguns resíduos agroindustriais, se não também a importância do desenvolvimento de equipamentos que permitam reduzir o número de etapas manuais e evitar contaminação por manipulação, manter estáveis e controladas as condições de operação durante todo o processo fermentativo constituindo-se no primeiro passo para o aumento de escala.

Custos de produção em escala piloto: O biorreator tem suporte para quatro bandejas com capacidade de receber 300 g de cada substrato para cada bandeja, ou seja, com uma capacidade máxima de fermentação de 3600 g de substrato por

batelada. São feitas 3 bateladas por mês, devido à fermentação ocorrer durante 7 dias e mais 1 dia para o preparo de materiais. Assim, a capacidade de fermentação é de 10800 g de substrato ao mês.

No processo de produção, o produto será o fungo juntamente com o substrato, desconsiderando assim as perdas de massa e os balanços de matéria são iguais a zero. Com isso seriam produzidos 10800 g por mês. Para este estudo foi considerado a venda do produto em embalagens com 500 g cada, sendo então 21,6 produtos por mês e 259,2 ao ano.

As Tabelas 1 e 2 apresentam as quantidades iniciais definidas, das matérias primas e insumos, respectivamente. As quantidades de produtos no início do negócio são bastante importantes, pois com eles é definido o início do estoque, havendo um volume a mais para possíveis imprevistos durante a produção do fungo.

Para a produção do *M. anisopliae* foram utilizados poucas matérias primas e poucos insumos, com isso o custo de produção do primeiro mês é R\$ 902,18. Para o empresário, é interessante, desde o ponto de vista do baixo investimento inicial.

Os insumos, como álcool e gás não geram muitos gastos, o estoque inicial do álcool e gás é grande, acarretando longa duração dos produtos. A lenha, por outro lado, levada à caldeira é mais usada, com isso deve ter sempre disponível em estoque, porém é recomendado que haja cuidados ao estocar lenhas, pois elas atraem insetos e roedores, que conseqüentemente causa contaminação (Fernandes, 2019).

A mão de obra considerada foi um biólogo com um salário de R\$2604,71, um prestador de serviços gerais R\$998,00 e os encargos sociais e trabalhistas R\$1,902,23, para um total de R\$5.504,94 por mês. A mão de obra representa a maior parcela do custo mensal de produção, compondo 43,77% do custo total mensal.

Matéria prima	Apresentação	Investimento Inicial		Quantidade para 1 mês	Custo do para 1 mês (R\$)	Quantidade final
		Quantidade	Preço (R\$)			
Ágar Batata Dextrose (BDA)	500 g	1	293,88	29,4 g	17,34	470 g
Quirela de Arroz	50000 g	1	42	900 g	0,37	49100 g
Farelo de soja	50000 g	1	77	900 g	1,44	49100 g
Farelo de trigo	30000 g	1	28	900 g	0,86	29100 g
Tensoativo Tween 80	1000 ml	1	113,88	48,96 ml	5,58	951,04 g
Cloreto de Potássio	500 g	1	23,11	0,624 g	0,03	499,376 g
Extrato de Levedura	500 g	1	324,31	0,3168 g	0,21	499,6832 g
Investimento inicial (R\$)			902,18			

Tabela 1. Custo das matérias primas e quantidade utilizada.

Matéria prima	Apresentação	Investimento Inicial		Quantidade para 1 mês	Custo do para 1 mês (R\$)	Quantidade final
		Quantidade	Preço (R\$)			
Álcool	12000 ml	1	114,45	2100 ml	20,03	9900 ml
Gás	13000 g	1	85	495 g	3,24	12505 g

Lenha	1 m ³	1	50	0,66 m ³	33	0,34 m ³
Investimento inicial (R\$)	249,45					

Tabela 2. Custo dos insumos e quantidade utilizada.

De acordo com a imobiliária Nobre localizada na cidade de Palmas (TO), o valor do aluguel no setor industrial da cidade custa em torno de R\$ 9,00/m², sendo a área total ocupada pelo laboratório de 58,55 m² o valor do aluguel do imóvel ficaria no valor de R\$526,95 (Fernandes, 2019).

Para quantificar os gastos de água foi considerada a utilização da água fornecida pelo serviço de saneamento básico do estado do Tocantins. A empresa responsável por esse serviço é a BRK ambiental, sua estrutura tarifária está em vigor desde 01/07/2018. Pelo fato de a Fermentação em Estado Sólido ser um processo que consome pouca água para a produção do *M. anisopliae*, a maior parte do consumo fica por parte da limpeza do local e equipamentos, sendo assim o consumo de água não chega a exceder os 15 m³ mensais, se enquadrando então na tarifa tipo I1 onde o valor cobrado é de R\$ 192,49.

Na Tabela (3) estão os valores do consumo de energia de cada equipamento utilizado para a produção do fungo.

Equipamentos consumidores de energia	Potência (KW)	Tempo de uso (h/mês)	Consumo (KWh/mês)	Preço (R\$)
Banho Ultratermostatizado	2	504	1008	609,84
Autoclave	2	5,25	10,5	6,36
Incubadora BOD	1	720	720	453,6
Geladeira	1	-	38,4	23,23
Câmara de fluo laminar	1	9	9	2,72
Microscópio	0,03	1	0,03	0,018
Destilador de água	1,5	12	18	10,89
Câmara de Neubauer	-	-	-	-
Balança analítica	0,012	2,5	0,03	0,0181
PHmetro	0,0027	3	0,0081	0,005
Custo total de energia (R\$)				1.106,69

Tabela 3. Consumo de energia dos equipamentos utilizados.

Este valor é consideravelmente alto desde que há equipamentos como o banho ultratermostatizado e a incubadora BOD que permanecem em funcionamento por grandes períodos durante todo o mês.

Na produção do fungo *M. anisopliae*, é necessária a compra de diversos equipamentos, como: Biorreator de bandejas R\$16.067,30; Banho Ultratermostatizado R\$4.644,00; Autoclave R\$6.100,00; Caldeira R\$45.000,00; Incubadora BOD R\$5.288,70; Geladeira R\$1420,44; Câmara de fluxo laminar R\$14.066,40; Microscópio R\$1.521,99; Destilador de água R\$1.531,30; Balança analítica R\$5.290,00 e PHmetro R\$1.485,75.

Todos estes equipamentos totalizam um valor de R\$ 102.415,88, sendo assim, este é o maior investimento para se iniciar o negócio. Então foi suposto um financiamento para compra de equipamentos a 60 meses. Assim as parcelas mensais seriam de R\$ 2.946,30. Considerando a taxa de juros de 2% ao mês, o valor em juros é de R\$ 74.361,91. Com isso, o valor no final pago pelo investidor será de R\$ 176.777,79.

Para a vidraria utilizada foi estimado um custo de R\$ 1.124,45.

O Custo Fixo (*CF*) resultado da somatória do investimento em equipamentos, salários, aluguel e vidraria dá um total de R\$9.552,14 por mês. O Custo Variável (*V*) resultado da somatória de matérias primas, insumos, água e energia dá um total de R\$ 2.433,54 por mês. De acordo à Equação (1), o Custo Total (*CT*) ao fim do mês será de R\$11.985,68.

Dividindo esse valor pelo número de produtos gerados ao fim do mês de 21,6, tem-se o de R\$554,90. Para cada unidade de 500 g produto produzido no primeiro mês, será necessário um investimento de R\$ 554,90 por unidade produzida. Para definir o preço final de custo do produto, será necessário tomar como base o custo unitário da produção final.

Simulação do processo e análise econômica: O fluxograma da planta de produção do fungo *M. anisopliae* elaborado no software *Superpro Designer 10 (Intelligent, Inc.. Scotch Plains, NJ, EE. UU)* se encontra na Figura (1).

Este foi construído levando em consideração os balanços de massa e energia do processo completo a partir das suas composições elementares e as informações alimentadas ao modelo foram as dos custos levantados para a produção de uma batelada.

As informações fornecidas pelo software em relação à avaliação econômica estão descritas a continuação.

Os custos de produção levantados para o primeiro mês de produção estão na Tabela (4). Desta forma, foi possível estimar o Custo Fixo anual, visto que é durante o ano é inalterada. Os custos de matérias primas e insumos são praticamente inalterados durante o ano, visto que o consumo nas produções permanece o mesmo e não há necessidade de reposições na maioria dos produtos. Assim também acontece com a energia e a água, curioso, pois ambos são denominados custos variáveis. As estimativas quantificadas são mostradas abaixo.

Dados os valores na Tabela 4 e com a produção de 259,2 unidades de produtos anual, tem-se:

$$CTMe = \frac{R\$ 119.362,39}{259,2} = R\$ 460,50$$

Com o custo unitário médio anual no valor de R\$ 460,50, há uma redução de

17,01% em relação ao valor do custo mensal, no qual é justificado, pois no primeiro mês é considerado o estoque inicial das matérias primas, insumos e os investimentos nas vidrarias e utensílios. Uma estimativa para determinar o preço de venda do produto foi realizada, no valor de R\$500,00/500g.

Para a análise de mercado e determinar se é possível a inserção fungo produzido, é necessário comparar o valor do produto deste estudo com o valor de um produto já existente no mercado. Para tanto, foi tomado como referência os valores do catálogo de produtos 2019 do MFRural, nele estão catalogados os preços do *M. anisopliae*. O catálogo apresenta valores diversos de empresas diferentes, porém foi avaliado o produto vendido com 500g do fungo, com valor de R\$500,00. Com isso, o fungo *M. anisopliae* produzido, teria condições de ser inserido no mercado, uma vez que o seu valor de R\$ 500,00, é igual ao do mercado.

Custo Fixo (CF)	(R\$)	Custo (CV)	(R\$)
Investimento em equipamentos	28.749,3	Matérias primas	2.019,00
Salários	66.059,29	Insumos	828,35
Aluguel	6.323,4	Água e energia	15.383,10
CF total	101.131,99	CV total	
Custo total (CT = CF + CV)		R\$ 119.362,39	

Tabela 4. Custos totais anuais para a primeira produção.

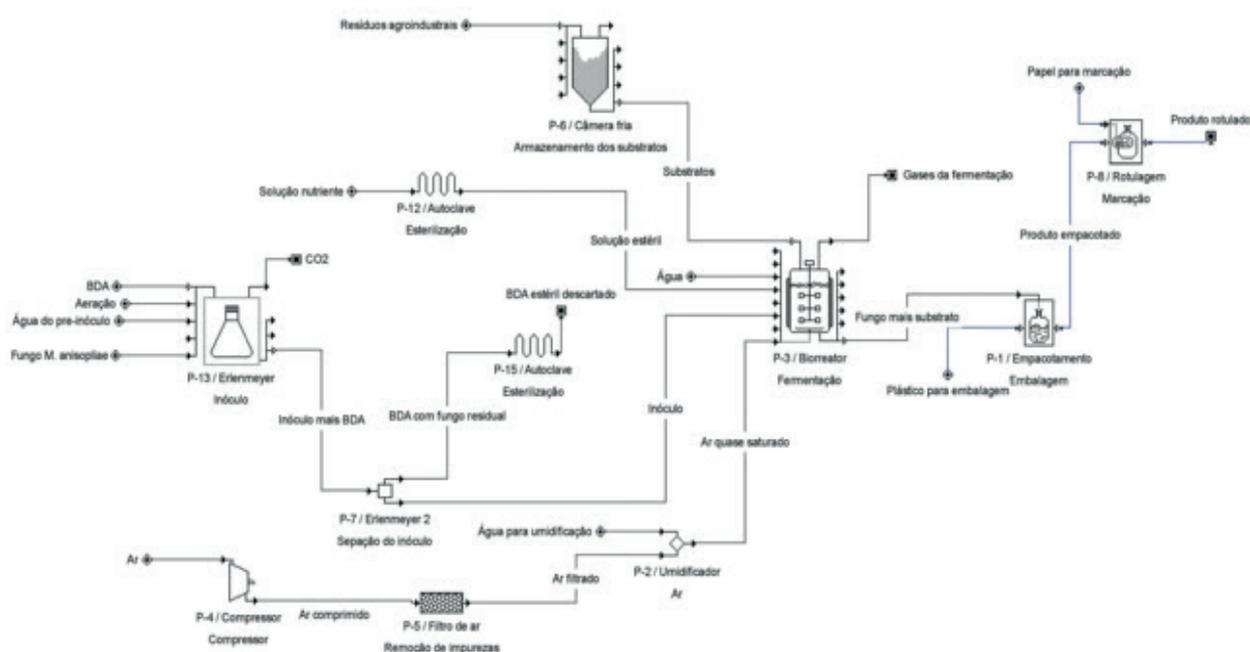


Figura 1. Fluxograma do processo de produção do *M. anisopliae*.

Na medida em que vão passando os meses e mais produtos vão sendo produzidos o custo variável também sofre uma elevação. A quarta coluna mostra o custo total que é o somatório de todos os custos fixos e variáveis. Portanto, à medida que o custo

variável se altera o custo total também sofre alterações.

Desta forma, a tecnologia empregada na produção do fungo *M. anisopliae* se mostrou positiva e promissória em relação a valores do mercado que se aproximam a R\$500,00/500g. Porém, uma análise econômica mais detalhada é necessária, pois mais fatores devem ser levados em consideração para garantir a precisão das análises.

4 | CONCLUSÕES

A análise econômica preliminar da produção do fungo no *software Superpro Designer*, simulou de forma eficaz e eficiente. Com esta ferramenta foi possível verificar a otimização do processo desde a recepção da matéria prima até a distribuição do produto, estimando o processo em uma escala de produção maior.

REFERÊNCIAS

ABREU, J. A. S. de; ROVIDA, A. F. S.; CONTE, H. (2015), Controle biológico por insetos parasitoides em culturas agrícolas no Brasil: revisão de literatura. Revista UNINGÁ; Vol. 22, n. 2, p. 22-25.

CUNHA, L. P. da. (2016), Aspectos de engenharia da produção do fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae* em biorreator de bandeja. Universidade Estadual Paulista: [s. n.].

DALLASTRA, E. D. G.; RAMALHO, E. X.; GRAJALES, L. M. (2019a), Valorização de resíduos agroindustriais para a produção do fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae* por processos de fermentação em estado sólido. In: VOIGT, C. M. Impactos das Tecnologias na Engenharia Química 3. Ponta Grossa: Atena Editora, p. 29-39.

DALLASTRA, E. D. G.; RAMALHO, E. X.; GRAJALES, L. M. (2019b), Análise do aumento de escala de produção do fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae* por fermentação em estado sólido. In: ANDRADE D. F. Processos químicos e biotecnológicos. Belo Horizonte: Poisson Editora, p. 85-88.

FERNANDES, P. H. B. (2019), Análise dos custos de produção de lipases extracelulares do fungo *Metarhizium anisopliae* utilizando bagaço do coco babaçu como substrato. TCC (graduação), Curso de Engenharia de Alimentos, UFT, Palmas – TO, 2019.

HALL, R. E.; LIEBERMAN, M. (2003), Microeconomia Princípios e Aplicações. São Paulo: Pioneira Thomson Learning.

LATIFIAN, M.; RAD, B.; AMANI, M.; RAHKHODAEI, E. (2013), Mass production of entomopathogenic fungi *Beauveria bassiana* (*Balsamo*) by using agricultural products based on liquid- solid diphasic method for date palm pest control. International Journal of Agriculture and Crop Sciences, London, v. 5, n.19, p. 2337-2341.

LAURENTINO, C. L. (2007), Transferência de calor em leitos fixos com aplicação em reatores de fermentação em estado sólido. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto.

LOPES, I. C. (2016), Produção de conídios do fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae* em diferentes condições de cultivo e em biorreator de bandeja. Universidade Estadual Paulista, São José

do Rio Preto – SP.

LOPES, I. C.; CASCIATORI, F. P.; THÓMEO, J. C. (2015), Produção de *Metarhizium anisopliae* em diferentes escalas e em biorreator de bandeja. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2015, São Carlos - SP. [...]. [S. l.: s. n.].

MATOS, A. T. (2014). Tratamento e Aproveitamento Agrícola de Resíduos Sólidos. Viçosa, Minas Gerais: Ed. UFV.

MERCADO CORRETORA DE MERCADORIAS. (2018), Cotações. Disponível em: <<http://www.clicmercado.com.br/novo/cotacoes/buscacot.asp>>. Acesso em: 07 jul.

PINDYCK, R. S.; RUBINFELD, D. L. (2010). Microeconomia. 7. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil.

PINTO, G. A. S. et al. (2005), Fermentação em Estado Sólido: Uma Alternativa para o Aproveitamento e Valorização de Resíduos Agroindustriais Tropicais. Comunicado Técnico Online, Fortaleza - CE.

RAHARDJO, Y.S.P.; TRAMPER, J.; RINZEMA, A. (2006), Modeling conversion and transport phenomena in solid-state fermentation: a review and perspectives. *Biotechnology Advances*, v.24, p.161-179.

RANI, R.; KUMAR, A.; SOCCOL, C. R.; PANDEY, A. (2009), Recent advances in solid-state fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 44, p. 13–18.

RETAMIRO,W. (2016), Microeconomia. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional, 216 p.

SANTA H.S.D., SANTA O.R.D., BRAND D., VANDENBERGH L.P. de S, SOCCOL C.R. (2005), Spore production of *Beauveria bassiana* from agro-industrial residues. *Braz Arch Biol Technol.* 2005; 48:51-60.

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

O PROCESSO DE FISCALIZAÇÃO DO CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA 6ª REGIÃO PA/AP

Data de aceite: 16/03/2020

Denise de Mello Lima

Conselho Regional de Química 6ª Região PA/AP
Belém/PA
<http://lattes.cnpq.br/8746681453151061>

Dionis Rogério Costa Peixoto

Conselho Regional de Química 6ª Região PA/AP
Tucuruí/PA
<http://lattes.cnpq.br/3397220519522952>

Cristiane Maria Leal Costa

Vice-presidente do Conselho Regional de Química
6ª Região PA/AP
Belém/PA
<http://lattes.cnpq.br/0581730621014796>

Célio Augusto Gomes de Souza

Presidente do Conselho Regional de Química 6ª
Região PA/AP
Belém/PA
<http://lattes.cnpq.br/0800747860976046>

Antonio Claudio Lima Moreira Bastos

Universidade Federal do Pará
Belém/PA
<http://lattes.cnpq.br/6166582835261490>

Allysson Bruno Almeida Ramos

Conselho Regional de Química 6ª Região PA/AP
Belém/PA
<http://lattes.cnpq.br/6230969005507055>

RESUMO: A principal competência da fiscalização dos Conselhos Regionais de Química é verificar o processo produtivo de empresas da área da Química e se as mesmas possuem em seu quadro de funcionários um responsável técnico, seja esse de nível médio ou superior. O serviço de fiscalização do CRQ VI é composto por dois agentes, os quais realizam fiscalização em empresas registradas e não registradas nos Estados do Pará e Amapá. Em 2018 208 empresas de diversas atividades da área da Química foram fiscalizadas na Região Metropolitana de Belém e nas mesorregiões Nordeste e Sudeste Paraense. Atualmente este Regional possui 428 empresas registradas, sendo que nos últimos dois anos houve um aumento de 5,5 por cento no número de empresas fiscalizadas. O registro de empresas nesse Regional é realizado após a reunião mensal do Conselho, a qual acontece sempre no final de cada mês. Os gastos com a fiscalização nesse ano não chegaram a dez mil.

PALAVRAS-CHAVE: fiscalização; empresa; registro.

THE INSPECTION PROCESS OF THE REGIONAL CHEMISTRY COUNCIL 6TH REGION PA/AP

ABSTRACT: The main competence of the supervision of the Regional Chemistry Councils

is to verify the production process of companies in the area of Chemistry and if they have a technical guardian in their staff, whether it is of médium or higher level. The CRQ VI surveillance service consists of two agents, who carry out super vision in registered and unregistered companies in the States of Pará and Amapá. In 2018, 208 companies of various activities in the area of Chemistry were inspeted in the Metropolitan Region of Belém and in the Northeast and Southeast Mesorregions, Pará. Currently this Regional has 428 companies registered, and in the last two years there has been a 5,5 percent increase in the number of companies inspected. The registration of companies in this Regional is held after the monthly meeting of the Council, which Always takes place at the end of each month. Inspection spending this year did not reach ten thousand.

KEYWORDS: surveillance; company; registration.

1 | INTRODUÇÃO

A fiscalização do Conselho Regional de Química 6^a Região PA/AP abrangem empresas no âmbito da Região Metropolitana de Belém e dos demais Municípios do Estado do Pará e Amapá. A fiscalização se estende a empresas que já possuem registro no CRQ VI e a empresas que ainda não possuem esse registro.

O roteiro do ano de 2018 se estendeu por 22 Municípios do Estado do Pará, perfazendo um total de 208 empresas fiscalizadas, compreendendo as mais variadas atividades na área da Química: bebidas, alimentos, produtos químicos, serviços auxiliares diversos, análises técnicas, serviços de utilidade pública, produção de energia elétrica, produtos de minerais não metálicos, envase de água, envase de gases industriais, comércio atacadista e varejista de produtos químicos, açúcar e álcool, couro e assemelhados de acordo com o que determina a RN 122/90.

O CRQ 6^a Região executa a fiscalização de acordo com a Lei 2.800/1956 que criou o Conselho Federal e os Conselhos Regionais de Química, e que dispõe sobre o exercício da profissão de químico, e dá outras providências, mantendo a parceria do sistema CFQ/CRQ. Em 2019 será discutido todo o sistema de fiscalização no I Encontro dos Fiscais com a previsão de ocorrer no segundo semestre, no âmbito do CFQ em Brasília.

1.1 Fiscalização e Registro de Empresas

O CRQ VI, em 2018, recebeu 31 solicitações espontâneas de registros de empresas de vários municípios do Estado do Pará, que após análise completa de documentação de registro, em reunião mensal do conselho, os cadastros foram aprovados e repassados ao setor administrativo que em seguida encaminhou à fiscalização.

Na programação de fiscalização do CRQ VI, no ano de 2018, foi prevista a vistoria em 303 empresas na área da química, sendo 102 em empresas que já possuíam

registro no Conselho e 201 empresas ainda não registradas. A Tabela 1 sumariza o planejamento de vistorias realizadas e efetivamente executadas em empresas da área da química em 2018 pelo CRQ VI.

Tipo	Prevista	Realizada	Realização (%)
Empresas registradas	102	77	75,49%
Empresas não registradas	201	131	65,17%
Total	303	208	68,65%

Tabela 1 – Fiscalizações previstas e realizadas em empresas em 2018

Fonte: LIMA; PEIXOTO (2018)

Dentro da programação de fiscalização realizada nas empresas não registradas (131 empresas, 65,17% do total previsto), 20 empresas (vinte) foram notificadas em função da dificuldade de fiscalização, pois muitas encerraram atividade e/ou apresentaram defesa para a não efetivação de registro no CRQ VI, o que foi aceito pelo setor jurídico deste Conselho.

Com base na análise da Tabela 1 é possível verificar que, no planejamento de fiscalização estabelecido para o ano de 2018, um total de 208 empresas, entre registradas e não registradas, foram fiscalizadas perfazendo um total de 68,65%.

Na Tabela 2 é descrito o número total de empresa fiscalizadas e as condições em que se apresentam junto ao CRQ VI.

TOTAL DE EMPRESAS VISTORIADAS	208
Empresas registradas	77
Empresas não registradas que necessitam de registro	17
Empresas não registradas que encerraram as atividades	16
Empresas não registradas (endereço não localizado)	31
Empresas não registradas que apresentaram defesa (após notificação) e foi aceita por esse regional	05
Outros casos (endereço inexistente, não necessita de registro, no local do endereço encontra-se uma residência, etc.)	62

Tabela 2 – Número de empresas fiscalizadas e suas condições com relação ao registro no CRQ VI

Fonte: LIMA; PEIXOTO (2018)

Cabe ressaltar ainda, que empresas de Constituição Social MEI possuem registro obrigatório neste Regional, porém são isentas de pagar o registro e anuidades, pagando apenas documentos externos como Certidão e ART.

As atividades das 208 empresas que foram fiscalizadas em 2018 são mostradas na Figura 1, destacando as da área química (73 empresas) e serviços auxiliares diversos (48 empresas).



Figura 1 – Quantitativo de indústrias fiscalizadas por ramo de atividade declarada.

2 | AREA GEOGRÁFICA DA FISCALIZAÇÃO DE 2018

Na Figura 2 é apresentado o mapa do Estado do Pará mostrando todos os Municípios do Estado e, em destaque com fundo azul, os municípios visitados pela fiscalização: Abaetetuba, Ananindeua, Barcarena, Belém (Icoaraci, Mosqueiro e Outeiro), Benevides, Breu Branco, Capitão Poço, Castanhal, Concórdia do Pará, Dom Eliseu, Igarapé-açu, Ipixuna, Marabá, Marituba, Paragominas, Santa Isabel, Santa Maria, Santo Antônio do Tauá, São João de Pirabas, Tucuruí, Vigia e Ulianópolis perfazendo um total de 22 Municípios.

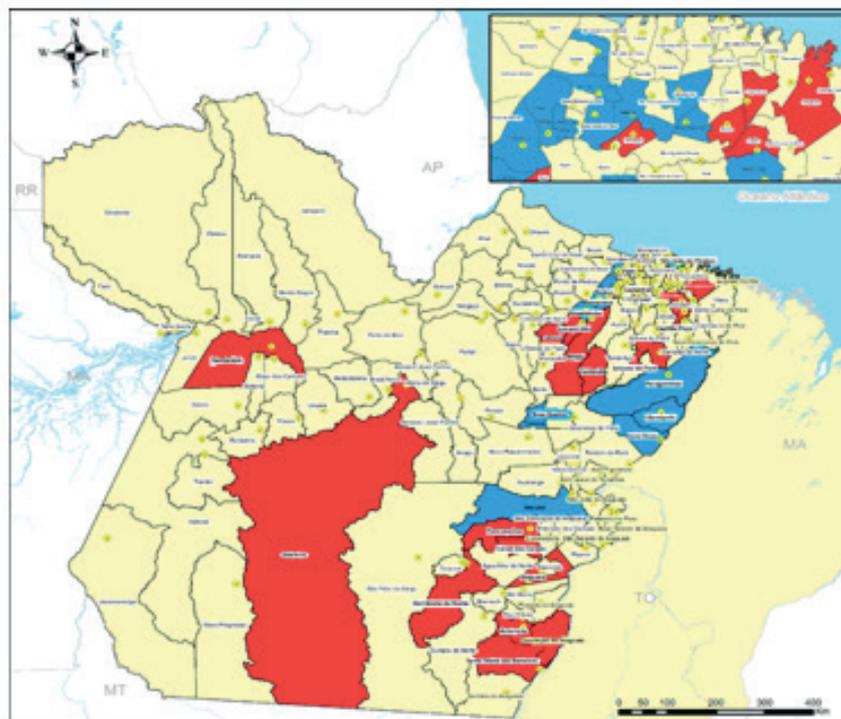


Figura 2 – Mapa do Estado do Pará destacando as fiscalizações do CRQ VI em 2018 e 2019.

Os municípios que estão programados para o ano de 2019 estão também em destaque, com fundo vermelho: Altamira, Bonito, Bragança, Cametá, Canaã dos Carajás, Capitão Poço, Conceição do Araguaia, Curionópolis, Garrafão do Norte, Igarapé-miri, Moju, Ourém, Ourilândia, Parauapebas, Redenção, Santarém, Santa Maria das Barreiras, Tailândia e Xinguara, perfazendo dezoito (18) Municípios em relação a 2018 (Figura 2).

3 | CUSTO X RECEITA COM A FISCALIZAÇÃO

A Figura 3 ilustra as receitas e custos com a atividade de fiscalização no ano de 2018.



Figura 3 – Gastos com Fiscalização e Retorno Financeiro ao CRQ VI.

Em comparação ao ano anterior, houve um aumento no número de notificações, empresas vistoriadas e também na arrecadação, segundo sintetizado na Figura 4.

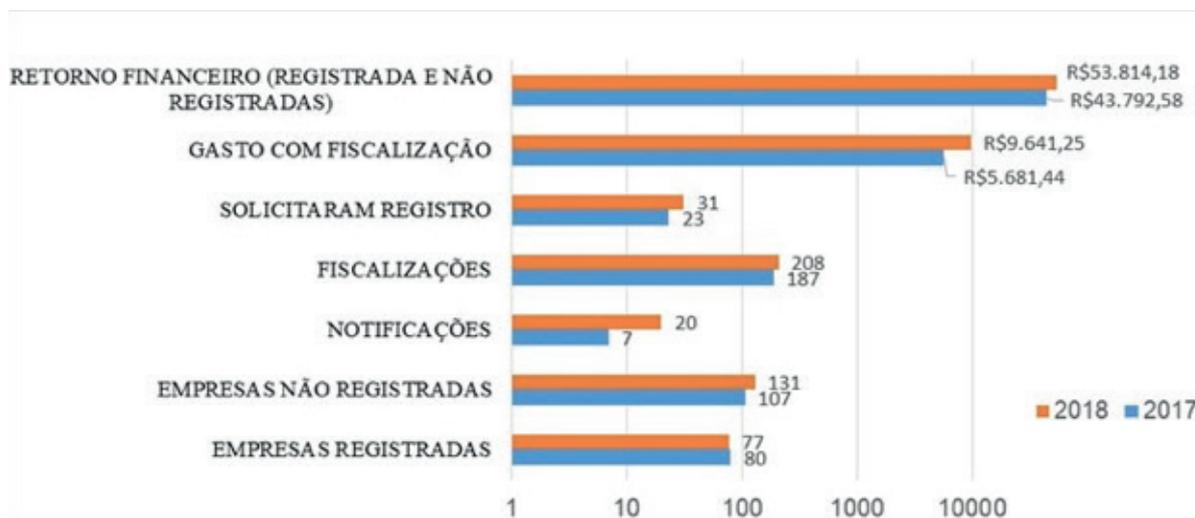


Figura 4 – Comparativo dos resultados das fiscalizações nos anos 2017 e 2018.

4 | SUGESTÕES PARA MELHORAR A FISCALIZAÇÃO

- Aquisição de veículo próprio para fiscalização o que poderia dinamizar o serviço, uma vez que as dificuldades (clima, trânsito, distâncias, riscos entre outros) seriam minimizadas;
- Realizar curso de atualização/capacitação de forma a manter a equipe técnica de fiscalização sempre motivada e atualizada com as novas resoluções normativas e jurisprudências da área técnica;
- Participar dos eventos integrados do sistema CFQ/CRQ, como o I Evento de Fiscais, a ser realizados em 2019 de forma a trocar experiências no setor de fiscalização;
- Integrar cada vez mais os setores jurídico, administrativo e de fiscalização de modo a maximizar as ações de vistorias e registros de empresas junto o CRQ VI.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atualmente encontram-se registradas nesse Conselho um total de 428 empresas nas mais diversas atividades. Em 2017 um quantitativo de 27 registraram-se neste Regional e, em 2018, 31 empresas correspondendo a um crescimento percentual de 14%. Dentre essas empresas estão as que solicitaram registro e as que se registraram após a fiscalização. O setor que mais contribuiu para o aumento na arrecadação é o de Extração de Minerais Metálicos (Mineração). A atividade da área da Química que

mais abrange empresas com registro é a de Imunização e Controle de Pragas com 29 empresas do ramo Serviços Auxiliares Diversos.

Do total de empresas registradas, 95% estão no Estado do Pará e 5 % localizadas no Amapá.

REFERÊNCIAS

LIMA MELLO, D; PEIXOTO COSTA, D. R. *Relato Integrado 2018*, slide. 87-88; 91; 94-95; 97-98, 2018.

LIMA MELLO, D; PEIXOTO COSTA, D. R. *Relatório de Gestão 2018*. Belém, 2018.

QUIZ EDUCATIVO: UMA PROPOSTA METODOLÓGICA PARA O ENSINO DE TABELA PERIÓDICA

Data de Submissão: 02/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Layze Maria da Silva e Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – Pará

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1560314274730889>

Luciane Neves Ribeiro

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – Pará

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2981153749368327>

Joseane Cunha Da Conceição

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – Pará

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3106827656298544>

Vitor Dos Santos De Carvalho

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – Pará

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5871967073298527>

Suzianne Saldanha Da Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – Pará

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1063679932496722>

Lindsey Bianca Araujo Fialho

Universidade Federal do Pará, Faculdade de

Química

Belém – Pará

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1267312927491374>

Charles Gracia da Cunha

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – Pará

Miracleide De Araújo Batista Carneiro

Secretaria de Estado de Educação Pará, E.E.E.M.
Avertano Rocha
Belém – Pará

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4400289483590633>

Kelly Das Graças Fernandes Dantas

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – Pará

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7227777727553334>

Patrícia Santana Barbosa Marinho

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química
Belém – Pará

Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4826647905254039>

RESUMO: O emprego de metodologias tradicionais de ensino tem se tornado um obstáculo na aprendizagem dos alunos. Por isso, a aplicação de métodos alternativos de ensino é cada vez importante em sala de aula. Para o desenvolvimento deste trabalho foram usadas oficina para explicação do assunto tabela periódica, e como atividade avaliativa foi

realizado um *quiz* educativo com 24 perguntas relacionadas ao assunto abordado. Para estudo do resultado das metodologias alternativas, um questionário com quatro perguntas sobre a experiência dos alunos foi realizado. Constatou-se que metodologias tradicionais possuem grande interferência no aprendizado dos alunos na disciplina de Química e que a metodologia alternativa utilizada foi relevante e facilitou o entendimento do conteúdo para os alunos.

PALAVRA-CHAVE: *Quiz*; Metodologia; Tabela Periódica;

EDUCATIONAL QUIZ: A METHODOLOGICAL PROPOSAL FOR TEACHING THE PERIODIC TABLE

ABSTRACT: The use of traditional teaching methodologies became a problem in student learning. Therefore, the use of alternative teaching methods is increasingly important in the classroom. For the development of this academic work, workshop was used to explain the subject periodic table, as an evaluation activity an educational quiz was performed with 24 questions related to the subject. For study of the result, a questionnaire with four questions about the students' experience was applied. Found that traditional methodologies have great interference in student learning in the chemistry discipline and the alternative methodology used was relevant, making it easier for students to understand content.

KEYWORDS: Quiz; Methodology; Periodic Table;

1 | INTRODUÇÃO

O ensino conservador é uma metodologia muito comum no ambiente escolar. O conservadorismo na educação procura assegurar sistemas que já foram estabelecidos, além disso, recusa possíveis mudanças, onde o ensino é tratado de forma vertical, tendo o professor como detentor do conhecimento e o educando como um ser vazio de conhecimento (CORREIA, 2013). Contudo, o uso desta prática tornou-se contestável, pois impede a construção autônoma de conhecimento do aluno, impossibilitando a interação deste com o ambiente (JÓFILI, 2002). A forma como os alunos absorvem conhecimento sofre mudanças constantemente, então as metodologias de ensino utilizadas necessitam se adaptar a essas mudanças. Devido a isso, o uso de novos métodos no ensino possui extrema importância para enfrentar as dificuldades e situações adversas no ambiente escolar (GRESSLER, 1991).

A Química é tratada pelos estudantes como uma disciplina difícil de ser compreendida. Por este motivo, formas mais flexíveis de ensino têm sido utilizadas cada vez mais para facilitar a percepção, dentre elas as oficinas. A utilização de oficinas no ensino tem se destacado como ferramenta alternativa de ensino para diversos grupos populacionais. Elas são formas de aperfeiçoar a didática em ambiente escolar. As oficinas buscam como objetivo: o diálogo, a valorização do saber e a realidade

de vida do educando, prestando uma compreensão que deseja o empoderamento individual e das comunidades, além da inserção do aluno no meio em qual vive (LACERDA et al., 2013). Através das oficinas, diversas ferramentas de ensino podem ser utilizadas e neste trabalho a escolhida foi uma gincana por meio do quiz educativo. A aplicabilidade de quizzes objetiva aprofundar, consolidar, reforçar e especialmente avaliar a aprendizagem do educando (VARGAS, 2018). A partir disso, este trabalho possui como finalidade avaliar e facilitar a compreensão do conteúdo tabela periódica, através aplicação de oficinas com enfoque em quiz educativo.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho tem como intuito o ensino alternativo de química através de oficinas do programa residência pedagógica por meio da Universidade Federal do Pará, com o uso de Quiz Educativo. Foi proposta uma oficina com o tema Tabela Periódica para a turma de 2º ano de ensino médio da escola estadual de ensino médio Avertano Rocha, localizado no distrito de Icoaraci, município de Belém/PA. A atividade consistia em explicar aos alunos o surgimento da primeira tabela periódica, o que são elementos químicos e como estão organizados. Ao final da explicação foi escrita em um papel 24 perguntas sobre o tema proposto. A turma de 36 alunos foi dividida em equipes que possuíam seis estudantes cada, uma equipe por vez sorteou uma pergunta e cada grupo respondeu ao todo cerca de 4 perguntas. A equipe que mais acertou foi premiada após o término da atividade.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o fim da atividade foi pedido para que cada aluno respondesse um questionário que nos permitia saber como foi a experiência deles com essa metodologia alternativa.

De acordo com os resultados ilustrados na figura 1, percebe-se que a porcentagem de alunos que não sentem dificuldades em Química é bem pequena, enquanto mais de 80% admite sentir certo obstáculo para compreender a disciplina, apenas 14% possui clareza nessa área. Dessa forma, na figura 2, nota-se que a metodologia tradicional interfere diretamente no entendimento dos alunos, apenas 12,50% consideram eficaz essa metodologia no ensino de química, enquanto 25% não consideram eficaz e 62,50% acreditam na parcialidade, ou seja, em determinadas áreas da química o ensino tradicional seria inevitável, todavia, em outros momentos é importante inovar para auxiliar no entendimento do aluno.

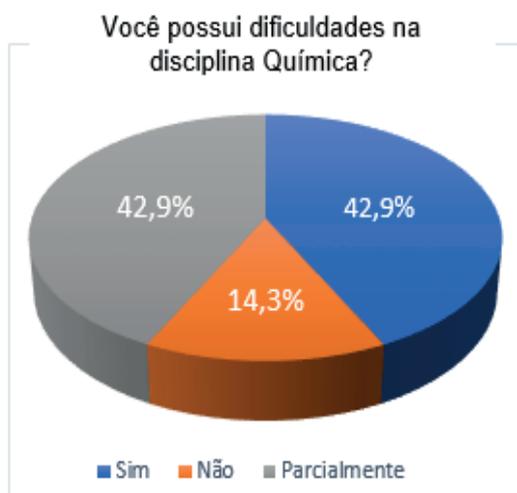


Figura 1



Figura 2

As figuras 3 e 4 mostram a aceitação dos alunos acerca da oficina de Quiz Educativo. Segundo as respostas, não houve reprovação a essa metodologia, onde 88% achou a oficina relevante e somente 12% se manteve parcial. A respeito do foco principal (aprendizagem do conteúdo proposto), 75% atingiram a aprendizagem completa e apenas 25% aprendeu parte de conteúdo. Em virtude dos fatos mencionados, é possível destacar a aprovação dos alunos em questão da metodologia apresentada.

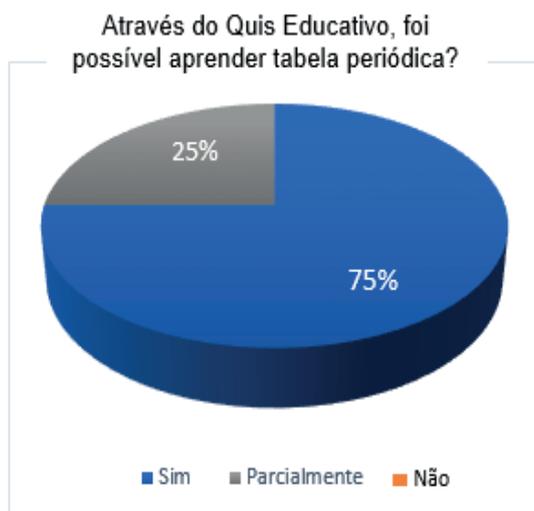


Figura 3

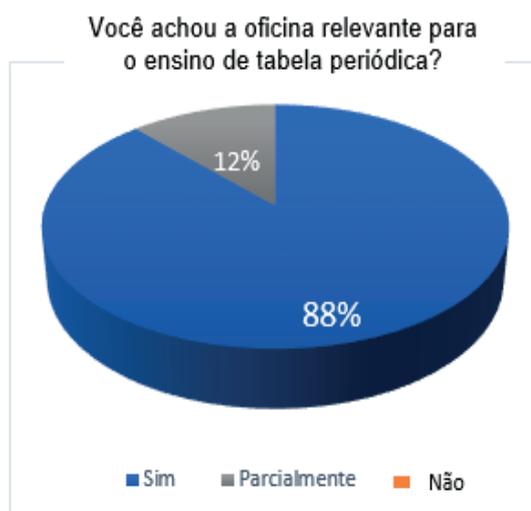


Figura 4

4 | CONCLUSÃO

Em vista dos aspectos apresentados, é notória a eficácia do uso de metodologia alternativa no ensino de química. O propósito do Quiz Educativo foi fazer com que os alunos esquecessem a pressão de assimilar todo o conteúdo para uma avaliação futura, e se divertissem ao aprender e participar da oficina. Dessa forma, o aprendizado

final acerca do conteúdo de tabela periódica teve uma elevação positiva.

REFERÊNCIAS

CORREIA, W.F. O que é conservadorismo em educação? Conjectura: Filos. Educ., Caxias do Sul, v. 18, n. 2, p. 78-90, maio/ago. 2013.

GRESSLER, L. A. Introdução à Metodologia Científica. 2ª ed., São Paulo: Atlas, p. 21-25, 1991.

JÓFILI, Z. M. S. Piaget, Vygotsky, Freire e a construção do conhecimento na escola. Educação Teorias e Práticas, Recife: FASA, v. 2, n.2, p. 191-208, 2002.

LACERDA, A. B. M; et al. Oficinas educativas como estratégia de promoção da saúde auditiva do adolescente: estudo exploratório. Audiol., Commun. Res. 2013, vol.18, n.2, pp.85-92.

VARGAS, D. O processo de aprendizagem e avaliação através de QUIZ. 2017. Artigo (Especialização) – Curso de Docência na Educação Profissional, Universidade do Vale do Taquari - Univates, Lajeado, 22 set. 2017.

ATIVIDADE ALELOPÁTICA DA BIOMASSA DO FUNGO *Aspergillus sp*, ISOLADO COMO ENDOFÍTICO DA ESPÉCIE *Paspalum maritimum* TRIN

Data de aceite: 16/03/2020

Marabá-Pará

<http://lattes.cnpq.br/5926132844102399>

Lucio Flavio Pires Santos

Instituto Federal do Pará, Curso de Licenciatura
em Química
Belém-Pará

<http://lattes.cnpq.br/4782335225096305>

Jéssica de Souza Viana

Universidade Federal do Pará, Curso de Química
Bacharelado
Belém-Pará

<http://lattes.cnpq.br/7497062198173714>

Felipe Augusto da Silva Bezerra

Universidade Federal do Pará, Curso de Química
Bacharelado
Belém-Pará

<http://lattes.cnpq.br/5913273634101416>

Manoel Leão Lopes Junior

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

<http://lattes.cnpq.br/1527237878128348>

Lourivaldo Silva Santos

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

<http://lattes.cnpq.br/3232898465948962>

Marivaldo José Costa Corrêa

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

<http://lattes.cnpq.br/3604276222907354>

Raílda Neyva Moreira Araújo

Escola Estadual de Ensino Médio Agostinho
Morais de Oliveira
Inhangapi – Pará

<http://lattes.cnpq.br/7833832825790922>

Haroldo da Silva Ripardo Filho

Instituto Federal do Amapá, Faculdade de
Química
Macapá-Amapá

<http://lattes.cnpq.br/3302593317549578>

Luely Oliveira da Silva

Universidade do Estado Pará, Faculdade de
Química

RESUMO: O presente estudo teve como objetivo avaliar a atividade alelopática do extrato acetato de etila, obtido da biomassa fúngica do fungo *Aspergillus sp*, isolado como endofítico das folhas da espécie *Paspalum maritimum* Trin., tendo como variáveis a concentração e as espécies receptoras. Foram desenvolvidos bioensaios de atividades alelopáticas de germinação (a 25 °C e 12 horas de fotoperíodo) e de desenvolvimento da radícula e do hipocótilo (25 °C e 24 horas de fotoperíodo). Nos ensaios de inibição da germinação de sementes as espécies *Mimosa pudica* e *Senna*

obtusifolia não foram afetadas significativamente pelo extrato acetato de etila (AcOEt) a 1% (w/v). Nos ensaios de inibição do desenvolvimento da radícula e do hipocótilo a espécie *Mimosa pudica* foi sensível ao extrato acetato de etila a 1% (w/v), com efeitos de inibição em 55,0% e 46,7%, respectivamente. *Senna obtusifolia* não foi sensível ao extrato acetato de etila, tanto no desenvolvimento da radícula e quanto no desenvolvimento do hipocótilo.

PALAVRAS-CHAVE: Atividade alelopática, *Aspergillus sp*, *Paspalum maritimum*, Endofítico.

ALLELOPATHIC BIOMASS ACTIVITY OF THE *Aspergillus sp* FUNGUS, ISOLATED AS ENDOPHYTIC OF *Paspalum maritimum* TRIN

ABSTRACT: The objective of this work was to evaluate the allelopathic activity of ethyl acetate extract, obtained from the fungal biomass of the fungus *Aspergillus sp*, isolated as endophytic from *Paspalum maritimum* Trin. leaves. It was performed bioassays of allelopathic germination activities (at 25 °C and 12 hours of photoperiod) and root and hypocotyl development (25 °C and 24 hours of photoperiod). In the seed germination inhibition assays, the species *Mimosa pudica* and *Senna obtusifolia* were not significantly affected by the 1% (w / v) ethyl acetate extract (AcOEt). In the root and hypocotyl development inhibition assays, the *Mimosa pudica* species was sensitive to 1% (w / v) ethyl acetate extract, with inhibition effects of 55.0% and 46.7%, respectively. *Senna obtusifolia* was not sensitive to ethyl acetate extract, both in root development and hypocotyl development.

KEYWORDS: Allelopathic activity, *Aspergillus sp*, *Paspalum maritimum*, Endophytic.

1 | INTRODUÇÃO

As plantas forrageiras constituem-se, se não na única, mas na principal fonte de alimento para os bovinos. Nos sistemas de criação em uso, o desempenho animal está associado, diretamente à qualidade da forrageira disponível aos animais. Entretanto, essas pastagens são infestadas por uma comunidade de plantas extremamente agressivas e diversificadas, que reduzem a capacidade produtiva dos pastos, redundando em prejuízos econômicos e biológicos.

O controle dessas plantas é de fundamental importância para o sucesso da atividade. De forma geral, o controle é feito com o uso de herbicidas o que impõe insatisfações face aos problemas que emergem em decorrência das perdas causadas pelo uso de herbicidas, em especial aos ambientais. Adicionalmente, muitas dessas plantas têm manifestado resistência aos herbicidas disponíveis no mercado, o que torna o problema mais grave (Duke, 2002; Tranel et al., 2011).

Encontrar alternativas que possibilitem o controle das plantas daninhas é de vital

importância para a sobrevivência da pecuária, quer em bases biológicas, ambientais ou mesmo econômicas. Nesse sentido pesquisas são desenvolvidas com o objetivo de selecionar moléculas bioativas que ao mesmo tempo em que possam ser usadas no manejo das plantas daninhas, atendam as demandas sociais em relação às questões de preservação da qualidade do ambiente, da vida silvestre e da qualidade dos alimentos da dieta dos humanos (Anaya, 1999).

Tais substâncias agem sobre processos fisiológicos e metabólicos das plantas, de forma semelhante aos herbicidas, constituindo-se possíveis substitutos aos produtos sintéticos disponíveis no mercado (Duke et al., 2000; Duke, 2002 e Einhellig, 2001). Uma das vantagens que as moléculas naturais possuem é que suas especificidades representam pouco risco para os recursos naturais e para os interesses da sociedade.

A dificuldade a vencer é referente aos procedimentos metodológicos utilizados no isolamento, identificação e caracterização do efeito fitotóxico de substâncias químicas produzidas pelas plantas, pois são processos que além de requererem muito tempo de execução, apresentam-se também onerosos e, em muitos casos os resultados obtidos fornecem aleloquímicos com baixa atividade inibitória da germinação de sementes e do desenvolvimento da radícula de espécies de plantas receptoras, ou nos casos mais comuns, as quantidades obtidas são insuficientes para a realização dos bioensaios, realizando-se apenas os procedimentos de identificação. Relatos dessas dificuldades são encontrados nos trabalhos de Fonseca (2005) e Lobo (2004).

Uma das possíveis alternativas para fazer frente a essas questões são as substâncias químicas produzidas pelas plantas (Huang et al., 2010). Toxinas produzidas por micro-organismos são também alternativas promissoras para novos produtos para uso no manejo de plantas daninhas (Dayan, 2012).

Levantamento bibliográfico sobre a ocorrência de metabólitos secundários isolados de diversas espécies de fungos endofíticos evidenciou um grande número de substâncias com diferentes bioatividades como atividade antimicrobiana, citotóxica, antiparasitária, inibidora da acetilcolinesterase, antioxidante e sendo crescente o número de novos metabólitos bioativos, potencialmente úteis. *Paspalum maritimum* é uma planta daninha que infesta área de pastagens cultivadas da Região Amazônica.

A tendência observada nas áreas de ocorrência é que essa espécie forma estandes puros, eliminando tanto as espécies cultivadas de interesse agrônomo, como é o caso da leguminosa forrageira puerária, como àquelas consideradas invasoras, como são os casos de malícia e mata-pasto. Em passado recente, Souza Filho (2006) relatou potencial atividade alelopática para *P. maritimum*, tanto para extrato bruto hidroalcoólico de folhas e rizomas, como para solo coletado em área vegetada por essa planta daninha, indicando o envolvimento de fatores químicos, tanto na agressividade como na rapidez com que essa espécie invade e domina as áreas de pastagens cultivadas.

A partir das folhas de *P. maritimum*, isolou-se como endofítico o fungo *Aspergillus* sp. Esse fungo é amplamente conhecido, mas é a primeira vez que é relatada sua

presença nessa planta. Os endofíticos são potencialmente úteis na agricultura e desempenham papel relevante como agentes inibidores de pragas e doenças (Souza et al., 2004; Pinto et al, 2002). Neste trabalho, levantou-se a hipótese de que os endofíticos podem, ainda, constituir como fontes alternativas e inovadoras de moléculas com potencial de uso no manejo de plantas daninhas, ou ainda, servir de base para a formulação de novos produtos para uso na agricultura.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Coleta e tratamento do material botânico

As folhas de *Paspalum maritimum* foram coletadas no Campo da EMBRAPA Amazônia Oriental e identificada pelo Dr. Joaquim Ivanir Gomes, pesquisador da Instituição, estando uma exsicata depositada no herbário da Instituição, sob registro de número IAN 183337.

O material botânico coletado foi processado dentro de duas horas, lavado abundantemente com água corrente e detergente neutro para retirar o excesso de epifíticos. Em câmara asséptica de fluxo laminar, o material foi imerso em álcool 70% por um minuto, em seguida hipoclorito de sódio a 3% por 4 minutos e, novamente em álcool 70% por trinta segundos, para retirar o excesso de hipoclorito. Finalmente em água destilada estéril que foi utilizada para fazer o controle da assepsia. Após a assepsia, cinco fragmentos de folhas, foram adicionados a placas de Petri com meio BDA (Batata, Dextrose, Agar), acrescido de cloranfenicol (1 mg/mL) para inibir o crescimento bacteriano no decorrer do processo do isolamento de fungos endofíticos.

2.2 Processo de isolamento e identificação do endofítico

As placas de Petri contendo os fragmentos foram incubadas a 25 °C, sendo que o material vegetal foi distribuído em triplicatas e, a partir do sétimo dia de incubação, pequenos fragmentos do meio com hifas dos fungos recém-desenvolvidos foram transferidos para outras placas contendo o meio BDA, e aplicando a técnica de sucessivos repiques obteve-se os endofíticos purificados. O micro-organismo utilizado neste estudo foi o fungo isolado das folhas de *Paspalum maritimum*. Esse fungo foi identificado como *Aspergillus sp.* Os micélios encontram-se preservados em água estéril na micoteca do Laboratório de Bioensaios e Química de Micro-organismos (LaBQuiM) da Universidade Federal do Pará com o código **FL₂P₃**.

2.3 Cultivo do micro-organismo em cereal de arroz

Para a obtenção do extrato acetato, o fungo endofítico *Aspergillus sp* foi cultivado em cereal de arroz. Foram distribuídos 4 kg de cereal de arroz Uncle Ben's® em 20 frascos de Erlenmeyer de 500 mL contendo 200 g de arroz cada. Em seguida, foi

adicionado aos frascos 160 mL de água destilada e deixado em repouso por 15 minutos para absorção do meio. Os frascos foram esterilizados em autoclave por 45 minutos a 121°C. Após resfriamento em temperatura ambiente foram adicionados 2 pellets do fungo em 19 frascos, e 1 frasco foi mantido somente com arroz para o controle. Todos os frascos foram armazenados de forma estática em temperatura ambiente longe de luz pelo período de 45 dias. Passado o período de incubação foi adicionado metanol ao sistema, ficando em repouso por 24 horas para eliminar os esporos e evitar risco de contaminação. Após esse período, o sistema foi filtrado e concentrado obtendo-se 5,4 g de Extrato do Metano-I (EM-1) A torta foi submetida à extração sequencial por maceração com hexano, acetato de etila e metanol pelo período de 5 dias para cada solvente. Após filtração e concentração do solvente foram obtidos 14,7 g de Extrato Hexânico (EH), 28 g de Extrato Acetato de Etila (EAE) e 1,2 g de Extrato Metanol-2 (EM-2). A figura 1 mostra o fluxograma que descreve o processo de obtenção dos extratos.

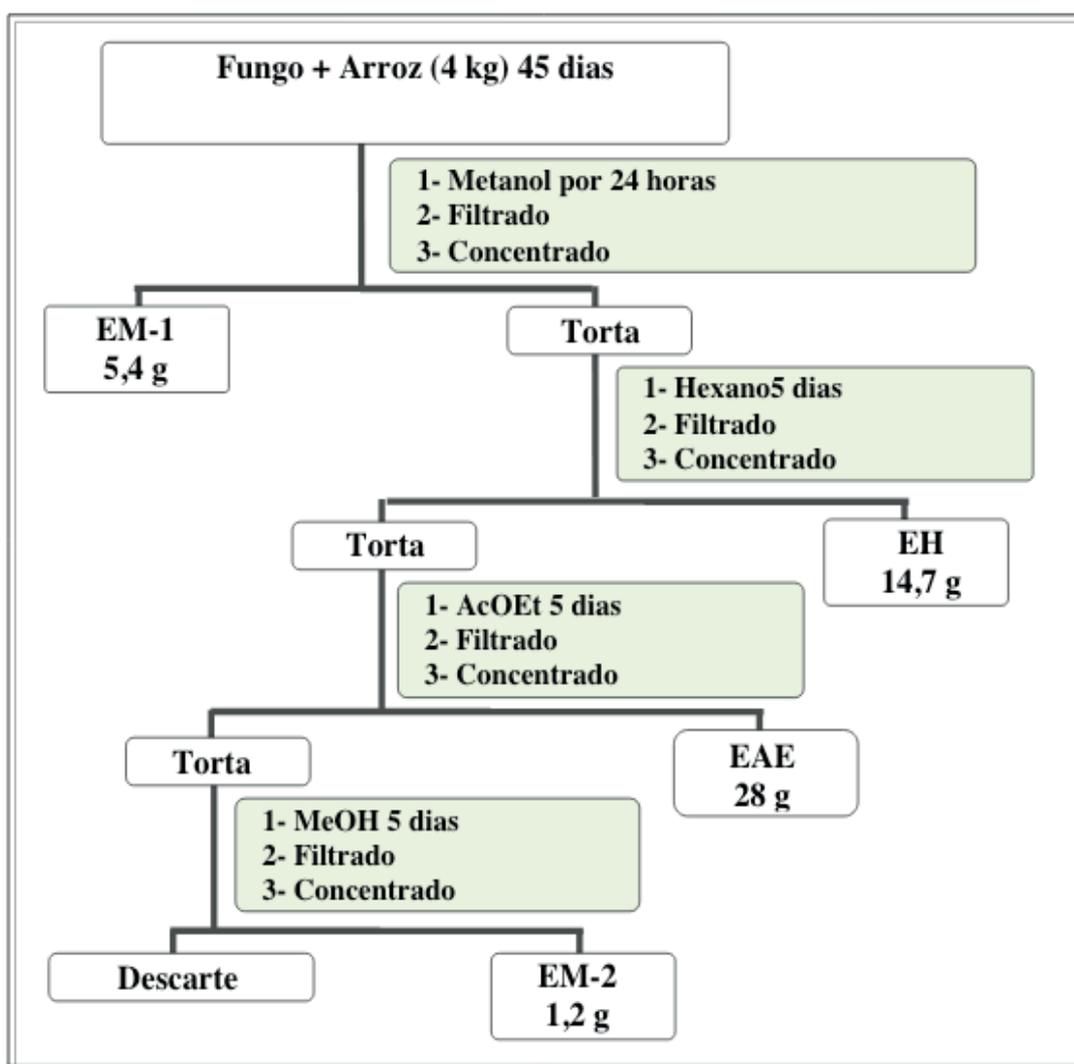


Figura 1- Fluxograma da obtenção dos extratos fúngicos.

2.4 Ensaios fitotóxicos com o extrato acetato de etila

Foram utilizadas como espécies receptoras as plantas daninhas, invasoras de área de pastagem, malícia (*Mimosa pudica*) e mata-pasto (*Senna obtusifolia*). As sementes das plantas malícia e mata-pasto foram coletadas em áreas de pastagens cultivadas do município de Castanhal-PA e passaram por processo de limpeza e superação da dormência, via imersão em ácido sulfúrico concentrado (Souza filho et al., 1998). A figura 2 mostra as sementes das espécies invasoras malícia e mata-pasto.

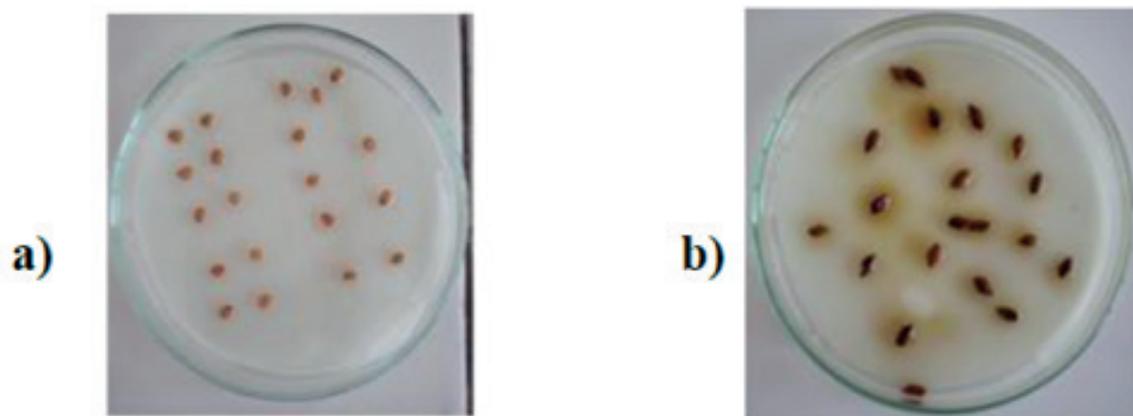


Figura 2. Sementes das espécies invasoras de pastagens: a) malícia e b) mata-pasto, respectivamente.

Os testes com a substância foram realizados nas concentrações de 100 e 150 mg L⁻¹, tendo metanol como solvente. Cada placa de Petri de 9,0 cm de diâmetro, forrada com papel de filtro qualitativo, recebeu 3,0 mL de solução. Após adição das soluções, deixou-se evaporar o solvente e adicionou-se 3,0 mL de solução aquosa fungicida (micostantin 1%), mantendo-se, dessa forma, a concentração original, e em seguida foram adicionadas às placas de Petri vinte sementes das plantas receptoras. As placas foram colocadas em câmaras de BOD com temperatura constante de 25^o C e fotoperíodo de 12 horas. As testemunhas receberam apenas a solução fungicida. A germinação foi monitorada pelo período de cinco dias com contagens diárias e eliminação das sementes germinadas. Foram consideradas sementes germinadas aquelas que apresentavam extensão radicular igual ou superior a 2,00 mm (Juntilla, 1976; Duran e Tortosa, 1985; Duke, 2012).

Para os ensaios de desenvolvimento da radícula e do hipocótilo foram adicionadas em placas de Petri três sementes pré-germinadas, com aproximadamente 2 cm de comprimento. As placas foram levadas a câmara de germinação, permanecendo em condições controladas de 25 °C e fotoperíodo de 24 horas, e ao final do período de 10 dias de crescimento mediu-se o comprimento da radícula e do hipocótilo. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

2.5 Análise estatística

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com três repetições, tendo como tratamento testemunha água destilada. Os dados foram submetidos à análise de variância pelo teste F e as médias comparadas pelo teste de Tukey (5%). Os dados foram analisados utilizando-se o programa estatístico SAS (SAS, 1998).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos bioensaios do efeito fitotóxico do extrato acetato de etila indicaram que a malícia foi a espécie receptora que apresentou maior sensibilidade aos efeitos inibitórios do extrato acetato de etila nas duas concentrações testadas referente ao bioensaio do desenvolvimento da radícula: 55,0% na concentração de 100 mgL⁻¹ e 46,7% na concentração de 150 mgL⁻¹. Os demais resultados, tanto na germinação, quanto no desenvolvimento do hipocótilo, não foram observados resultados significativos em ambas as espécies testadas, sendo os efeitos considerados com baixos níveis de inibição. Na Tabela 1 encontram-se descritos os resultados em percentual dos efeitos fitotóxicos do extrato acetato de etila sobre as espécies receptoras malícia e mata-pasto em bioensaios de germinação de sementes, desenvolvimento da radícula e do hipocótilo.

Bioensaio	Espécie receptora			
	Malícia(%)		Mata-pasto (%)	
	100 mg L ⁻¹	150 mgL ⁻¹	100 mg L ⁻¹	150 mgL ⁻¹
Germinação	3,60	12,6	9,30	16,6
Radícula	55,0	46,7	6,0	0,00
Hipocótilo	13,6	0,0	1,6	4,00
Receptora	Eq. da reta (y=ax+b)		Desvio de regressão (R²)	
Malícia	-0,166x+71,6		1	
Mata-pasto	-0,12x+18		1	

Tabela 1- Efeitos fitotóxicos do extrato acetato de etila sobre as espécies receptoras malícia e mata-pasto em bioensaios em percentual da germinação de sementes, desenvolvimento da radícula e do hipocótilo.

4 | CONCLUSÃO

Considerando a inibição mínima de 50% como padrão satisfatório para avaliar as potencialidades de uma dada toxina, neste trabalho, inibições dessa ordem foram observadas apenas na concentração de 100 mg L⁻¹ e somente sobre o alongamento da

radícula da espécie malícia. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho ampliam as possibilidades de que metabólitos obtidos de biomassas fúngicas possam ser utilizados como uma possível fonte de substâncias com potenciais efeitos fitotóxicos, a serem utilizadas como bioerbicidas no controle de plantas invasoras de pastagens.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro

REFERÊNCIAS

- ANAYA, A. L. **Allelopathy as a tool in the management of biotic resources in agroecosystems.** *Critical Reviews in Plant Sciences*, v.18, p. 697, 1999.
- DAYAN, F. E.; OWEN, D. K.; DUKE, S. O. **Rationale for a natural products approach to herbicide discovery.** *Pest Management Science*, v. 68, p. 519, 2012.
- DUKE, O. S.; ROMANHI, J. G.; DAYAN, F. E. **Natural products as sources for a new mechanism of herbicidal action.** *Crop Production*, v. 19, p. 583, 2000.
- DUKE, O. S. **Chemical from nature for weed management.** *Weed Science*, v. 50, p. 138, 2002.
- DUKE, S.O. **Have no new herbicide modes of action appeared in recent years?** *Pest Management Science*, v. 68, p. 505-512, 2012.
- DURAM, J. M.; TORTOSA, M. E. **The effect of mechanical and chemical scarification on germination of charlock (*Sinapsis arvensis* L.) seeds.** *Seed Science Technology*, v. 13, n. 1, p. 155-163, 1985.
- EINHELLIG, F. A. **The physiology of allelochemical action: clues and views.** In: Reigosa, M. J.; Bonjoch, N. T. (Eds.) **European Of Allelopathy Symposium: Physiological Aspects Allelopathy 1**, *Vigor Spain*, Proceedings. 25, 2001.
- HUANG, H.; MORGAN, C. M.; ASOLCAR, R. N.; KOIVUNEN, M. E.; MARRONE, P.G. **Phytotoxicity of sarmentine isolated from long pepper (*Piper longum* fruit.)** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, p. 9994, 2010.
- JUNTILA, O. **Seed and embryo germination in *S vulgaris* and *S. reflexa* as affected by temperature during seed development.** *Physiologia Plantarum*, v. 29, p. 264, 1976.
- LÔBO, L. T.; CASTRO, K. C. F.; ARRUDA, M. S. P.; SILVA, M. N.; ARRUDA, A. C.; MÜLLER, A. H.; GUILHON, G. M. S. P.; SANTOS, L. S.; SOUZA FILHO, A. P. S. **Potencial alelopático de catequinas de *Tachigali myrmecophyla* (Leguminosae).** *Química Nova*, v. 31, n. 3, p. 493-497, 2008.
- PINTO, A. C.; SILVA, D. H. S.; BOLZANI, V. S.; LOPES, N. P.; EPIFANIO, R. A. **Produtos naturais: atualidades, desafios e perspectivas.** *Química Nova*, v. 25, supl. 1, p. 45-61, 2002.
- SANTOS, L. S.; SANTOS, J. C. L.; SOUZA FILHO, A. P. S.; CORRÊA, M. J. C.; VEIGA, T. A. M.; GUILHON, G. M. S. P. **Atividade Alelopática de substâncias químicas isoladas do capim-marandu e suas variações em função do pH.** *Planta Daninha*, v. 26, p. 531, 2008.

SOUZA FILHO, A. P. S. **Interferência potencialmente alelopática do capim-gengibre (*Paspalum maritimum*) em áreas de pastagens cultivadas.** *Planta Daninha*, v. 24, p. 451, 2006.

SOUZA, A. Q. L.; SOUZA, A. D. L.; ASTOLFFI, S.; BELÉM PINHIRO, M. L.; SARQUIS, M. I. M.; PEREIRA, J.O. **Atividade antimicrobiana de fungos endofíticos isolados de plantas tóxicas da Amazônia: *Palicourea longiflora* (aubl.) rich e *Strychnos cogens* Betham.** *Acta Amazonica*, v. 34, p. 185-195, 2004.

SOUZA FILHO, A. P. S. DUTRA, S.; SILVA, M. A. M. M.; TEIXEIRA, J. F. **Métodos de superação da dormência de sementes de plantas daninhas de pastagens cultivadas da Amazônia.** *Planta Daninha*, v. 16, n. 1, p. 67-74, 1998.

TRANEL, P. J.; RIGGINS, C. W.; BELL, M.S.; HAGER, A. G. **Herbicide resistances in *Amarantus tuberculatus*: a call for new options.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 5808, 2011.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM – SAS. **User's guide.** Version 6.4. Cary: 1998, 846.

ATIVIDADE FITOTÓXICA DA BIOMASSA PRODUZIDA PELO FUNGO ENDOFÍTICO *Glomerella cingulata*

Data de aceite: 16/03/2020

Marabá-Pará

<http://lattes.cnpq.br/5926132844102399>

Manoel Leão Lopes Junior

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

<http://lattes.cnpq.br/1527237878128348>

Lourivaldo Silva Santos

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

<http://lattes.cnpq.br/3232898465948962>

Marivaldo José Costa Corrêa

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

<http://lattes.cnpq.br/3604276222907354>

Raílda Neyva Moreira Araújo

Escola Estadual de Ensino Médio Agostinho
Morais de Oliveira
Inhangapi – Pará

<http://lattes.cnpq.br/7833832825790922>

Haroldo da Silva Ripardo Filho

Instituto Federal do Amapá, Faculdade de
Química
Macapá-Amapá

<http://lattes.cnpq.br/3302593317549578>

Luely Oliveira da Silva

Universidade do Estado Pará, Faculdade de
Química

Lucio Flavio Pires Santos

Instituto Federal do Pará, Curso de Licenciatura
em Química
Belém-Pará

<http://lattes.cnpq.br/4782335225096305>

Jéssica de Souza Viana

Universidade Federal do Pará, Curso de Química
Bacharelado
Belém-Pará

<http://lattes.cnpq.br/7497062198173714>

Felipe Augusto da Silva Bezerra

Universidade Federal do Pará, Curso de Química
Bacharelado
Belém-Pará

<http://lattes.cnpq.br/5913273634101416>

RESUMO: Este trabalho descreve o estudo da biomassa produzida pelo fungo *Glomerella cingulata* associado como endofítico da espécie *Virola surinamensis*. O endófito *G. cingulata* foi cultivado em arroz produzindo a biomassa fúngica. A partir da biomassa foram obtidos os extratos hexânico, acetato de etila, metanol-1 e metanol-2. O extrato MeOH-1 foi particionado com hexano e acetato de etila gerando as suas respectivas fases. Foram realizados ensaios fitotóxicos com os extratos fúngicos visando a inibição da germinação de sementes e do desenvolvimento da radícula e do hipocótilo

das espécies invasoras *Senna obtusifolia* (mata-pasto) e *Mimosa pudica* (malícia). Os extratos AcOEt e MeOH-1 apresentaram maior percentual de inibição da germinação com 38,3% e 43,3%, respectivamente. Para o desenvolvimento da radícula os extratos MeOH-2 e MeOH-1 apresentaram maior percentual de inibição com 27% e 41%, respectivamente, e para o desenvolvimento do hipocótilo os mesmos extratos apresentaram percentual de inibição de 25,7% e 23%, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Atividade fitotóxica, *Glomerella cingulata*, biomassa, Endofítico.

PHYTOTOXIC ACTIVITY OF BIOMASS PRODUCED BY ENDOPHYTIC FUNGUS *Glomerella cingulata*

ABSTRACT: This work describes the study of biomass produced by the fungus *Glomerella cingulata* associated as endophytic of *Virola surinamensis*. The endophyte *G. cingulata* was cultivated in rice producing the fungal biomass. From the biomass hexane, ethyl acetate, methanol-1 and methanol-2 extracts were obtained. The MeOH-1 extract was partitioned with hexane and ethyl acetate providing their respective phases. Phytotoxic assays with fungal extracts were carried out to inhibit seed germination and, root and hypocotyl development of the invasive species *Senna obtusifolia* (grass killer) and *Mimosa pudica* (malice). AcOEt and MeOH-1 extracts presented higher percentage of germination inhibition with 38.3% and 43.3%, respectively. For root development, MeOH-2 and MeOH-1 extracts presented a higher inhibition percentage with 27% and 41%, respectively, and for hypocotyl development, the same extracts presented inhibition percentage of 25.7% and 23%, respectively.

KEYWORDS: Phytotoxic activity, *Glomerella cingulata*, Biomass, Endophytic.

1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a região amazônica brasileira passou por um período intenso de transformações no que concerne às suas áreas de florestas tropicais úmidas. As estimativas mais otimistas apontam que algo em torno de 43 milhões de hectares de florestas primárias foram desmatadas nessa região (Homma, 1994), sendo que deste total, 23 milhões foram ocupados por pastagens, dos quais 5 milhões se encontram em degradação – aí incluídas as pastagens com baixas produtividades, as improdutivas e as abandonadas (Kitamura, 1994). A principal característica dessas pastagens é a intensa infestação por uma comunidade de plantas invasoras extremamente agressiva e diversificada, conhecidas regionalmente por “juquira”.

Atualmente a ocorrência de plantas invasoras é considerada como o mais sério problema de ordem biológica enfrentado pelos pecuaristas da região amazônica, além de ser, o seu controle, um dos mais elevados componentes do custo de produção das fazendas. A questão das plantas invasoras envolve ainda dois componentes

extremamente importantes que são o aspecto social e o ambiental. Com os prejuízos impostos à pecuária, os estados da Amazônia deixam de arrecadar em ICMS uma soma considerável de recursos, dinheiro que uma região tão desprovida em infraestrutura não pode prescindir. Ainda nesse sentido, a infestação das pastagens por plantas invasoras é vista, também, como um dos principais fatores de pressão para a transformação de novas áreas de florestas em pastagens, o que se choca com os interesses da sociedade que não aceita mais tal procedimento.

Ademanda social por ambientes e produtos agrícolas livres de pesticidas, herbicidas e reguladores do crescimento tem dado uma renovada ênfase ao desenvolvimento de produtos naturais para tais propósitos. Rizvi et al. (1992) mencionam, entre outros benefícios, que os pesticidas originados de substâncias produzidas pelas plantas e por microrganismos são mais sistêmicos e mais facilmente biodegradáveis do que os pesticidas sintéticos.

Estudos evidenciam que substâncias fitotóxicas produzidas pelas plantas e/ou microrganismos desempenham importante papel na natureza e na ecologia agrícola. Essas substâncias poderiam servir como modelo para futuros herbicidas. Novos compostos químicos com emprego na agricultura podem ser sintetizados tendo por base as características e a estrutura dessas substâncias (Putnam, 1986). Como suas biossínteses são comandadas enzimaticamente através do metabolismo secundário, sua susceptibilidade à decomposição microbiana é geralmente alta (Duke, 1987). Logo, os produtos naturais representam relativamente pouco risco para a rotação de culturas ou então para a acumulação no solo ou na água.

O número considerável de metabólitos secundários produzidos pelas plantas e microrganismos pode fornecer uma surpreendente diversidade de estruturas químicas, as quais oferecem oportunidades para a produção de novos herbicidas, pesticidas, estimulantes ou reguladores do crescimento (Santos, 2002).

Das folhas da espécie *V. surinamensis*, árvore abundante nos arredores de Belém, foram isoladas substâncias com importantes atividades fitotóxicas (Borges, 2003). Neste sentido, a expectativa de que fungos endofíticos associados a essa espécie venham a produzir substâncias com potencial atividade biológica justifica um estudo com fungos endofíticos dessa espécie vegetal. O presente trabalho teve como objetivo estudar a biomassa produzida pelo fungo endofítico *G. cingulata* associado às folhas de *V. surinamensis* para a realização de bioensaios frente às plantas invasoras de pastagens *Mimosa pudica* e *Senna obtusifolia*.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Cultivo do Fungo em Meio Sólido

Para o cultivo do endófito no meio de cultura sólido arroz foram utilizados 6,6 Kg do cereal que foram distribuídos uniformemente 22 frascos de Erlenmeyer de 1 L. Foram

adicionados 300 g de cereal a cada frasco, em seguida adicionou-se um volume de 100 mL de água destilada, autoclavou-se este sistema por 45 minutos à temperatura de 121 °C. Deixou-se o material atingir a temperatura ambiente e transferiu-se o fungo aos frascos, que então, foram incubados a 25 °C por 30 dias.

Após o período de incubação foi acrescentado metanol aos frascos de Erlenmeyer e deixado em repouso por um período de cinco horas. Após esse período, o material foi filtrado e a solução concentrada em evaporador rotativo resultando no extrato metanólico do micélio (MeOH-1). Após a filtração e obtenção do extrato (MeOH-1), o micélio foi colocado na capela para evaporação do solvente e em seguida submetido à extração por percolação sucessivamente com hexano, acetato de etila e metanol conforme a figura 1.

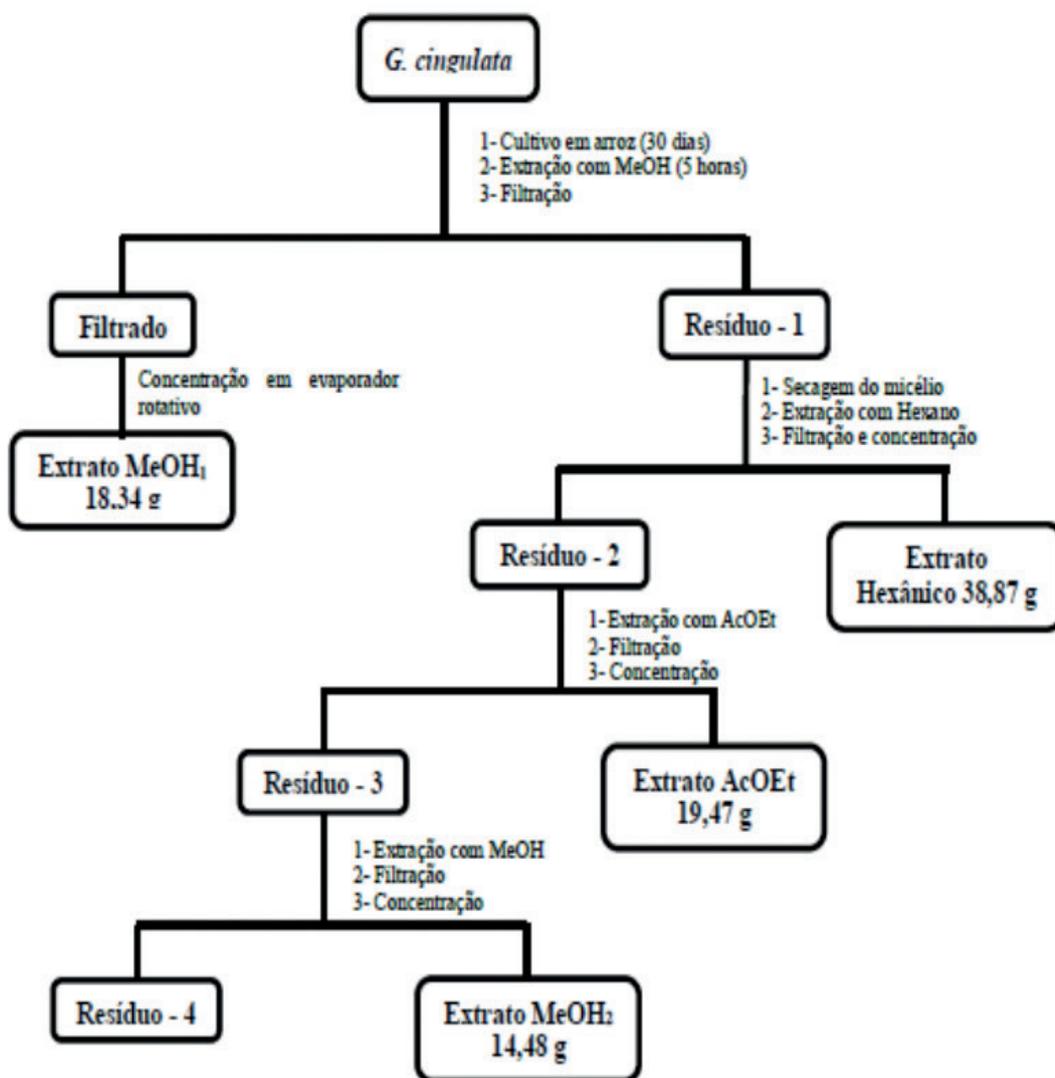


Figura 1. Fluxograma dos processos de obtenção dos extratos de *Glomerella cingulata* do cultivo em arroz.

2.2 Ensaios Fitotóxicos

Os ensaios foram realizados em um período de cinco dias, em condições de 25°C de temperatura constante e fotoperíodo de 12 horas, cada ensaio foi feito em

triplicata, cada placa de Petri de 9,0 cm de diâmetro recebeu 3,0 mL das soluções a serem testadas. Após evaporação do solvente, adicionou-se água destilada, quando necessário, para manter a concentração original da solução.

Na análise da germinação, cada placa de Petri recebeu 20 sementes, sendo contadas diariamente e eliminadas as sementes germinadas. Nos ensaios visando a inibição do desenvolvimento da radícula e do hipocótilo, foram utilizadas quatro sementes pré-germinadas por placa de Petri. Ao final do período de cinco dias de crescimento mediu-se o comprimento da radícula e do hipocótilo para determinar a variação de desenvolvimento. Os ensaios foram feitos em triplicata.

As sementes das plantas invasoras utilizadas nos bioensaios foram coletadas em áreas de pastagens cultivadas no município de Castanhal Estado do Pará (como mostra a figura 2). Passaram por um processo de limpeza e expurgo e foram tratadas com vista à quebra de dormência (Souza filho et al., 1998).

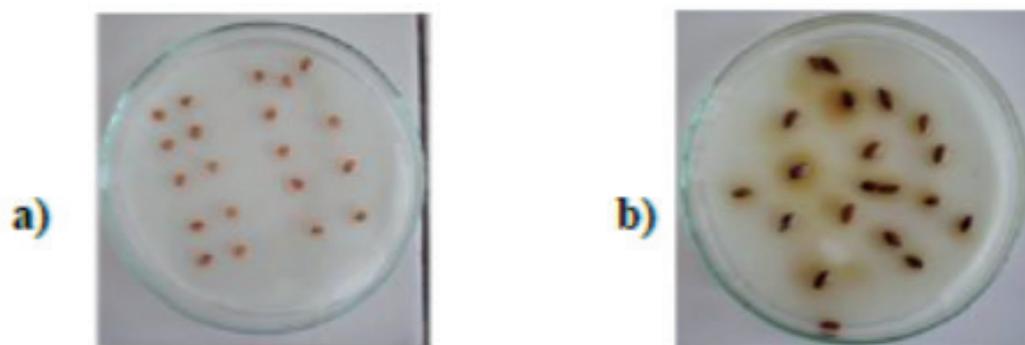


Figura 2. Sementes das espécies invasoras de pastagens: a) malícia e b) mata-pasto, respectivamente.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação do potencial bioerbicida dos extratos

Nos testes realizados com extratos brutos (1% m/v) frente à espécie malícia os extratos MeOH-1 e AcOEt inibiram a germinação em 20% e 38,3%, respectivamente, e frente à espécie mata-pasto os extratos Hexânico e MeOH-1 inibiram a germinação em 41,7% e 43,3% respectivamente, como mostrado na figura 3. Assim, os extratos MeOH-1 e AcOEt, apresentaram maior potencial bioerbicida inibitório da germinação frente à espécie malícia, e os extratos Hexânico e MeOH-1 apresentaram maior potencial bioerbicida inibitório da germinação frente à espécie mata-pasto.

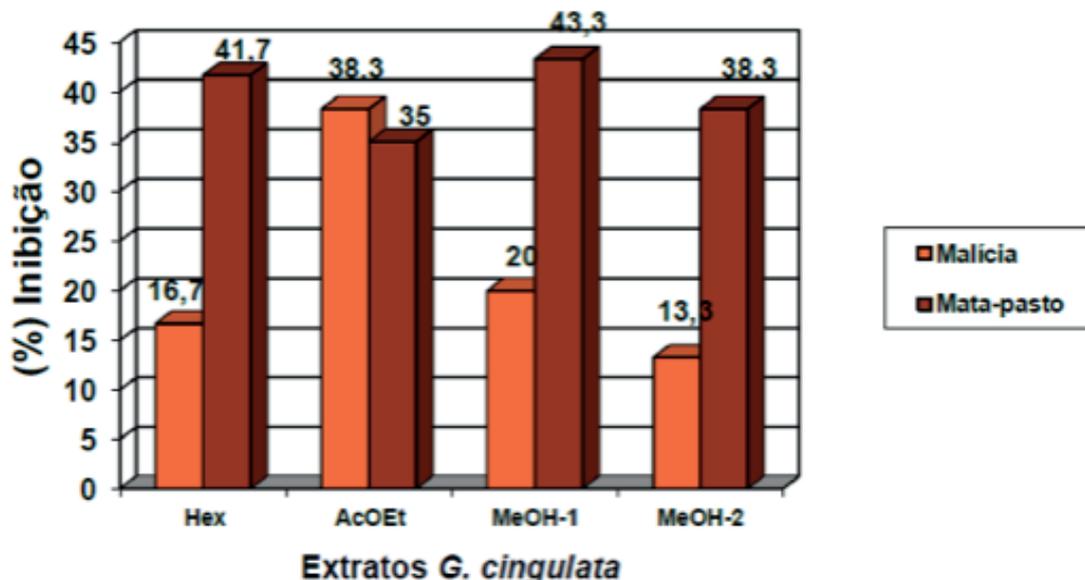


Figura 3. Efeitos de extratos brutos sobre a germinação de sementes de duas plantas daninhas. Dados expressos em percentual de inibição em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

Nos bioensaios de inibição do desenvolvimento da radícula os extratos MeOH-1 e MeOH-2 apresentaram 26,8% e 27% de inibição, respectivamente, frente à espécie malícia. O extrato Hexânico estimulou o desenvolvimento em 12,1% e 25%, das espécies malícia e mata-pasto, respectivamente. Os extratos AcOEt e MeOH-1 inibiram em 32% e 41%, respectivamente, o desenvolvimento da espécie mata-pasto mostrado na figura 4. Assim, para o desenvolvimento da radícula o extrato MeOH-2 apresentou maior potencial de inibição frente a espécie malícia, e o extrato MeOH-1 apresentou maior potencial de inibição frente a espécie mata-pasto.

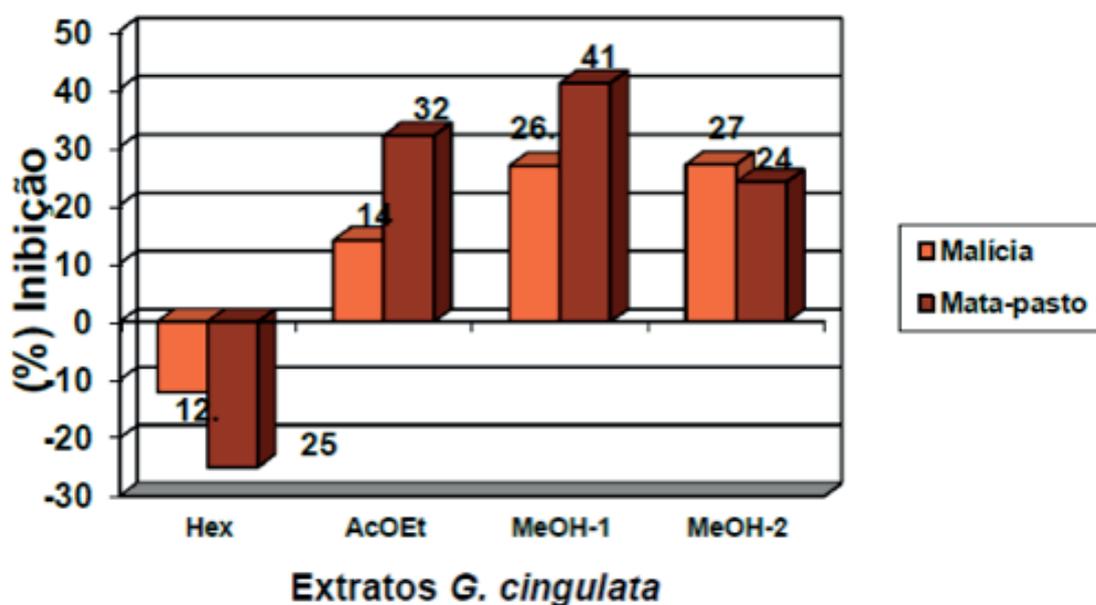


Figura 4. Efeitos de extratos brutos sobre o desenvolvimento da radícula de sementes pré-germinadas de duas plantas daninhas. Dados expressos em percentual de inibição em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

Em relação à inibição do desenvolvimento do hipocótilo frente a espécie malícia, os extratos MeOH-1 e MeOH-2 apresentaram 22,6% e 25,7% de inibição respectivamente, e frente à espécie mata-pasto apresentaram 23% e 14% de inibição, respectivamente, como mostrado na figura 5. Os extratos Hexânico e Acetato de Etila apresentaram baixo potencial de inibição do desenvolvimento do hipocótilo das duas espécies em estudo.

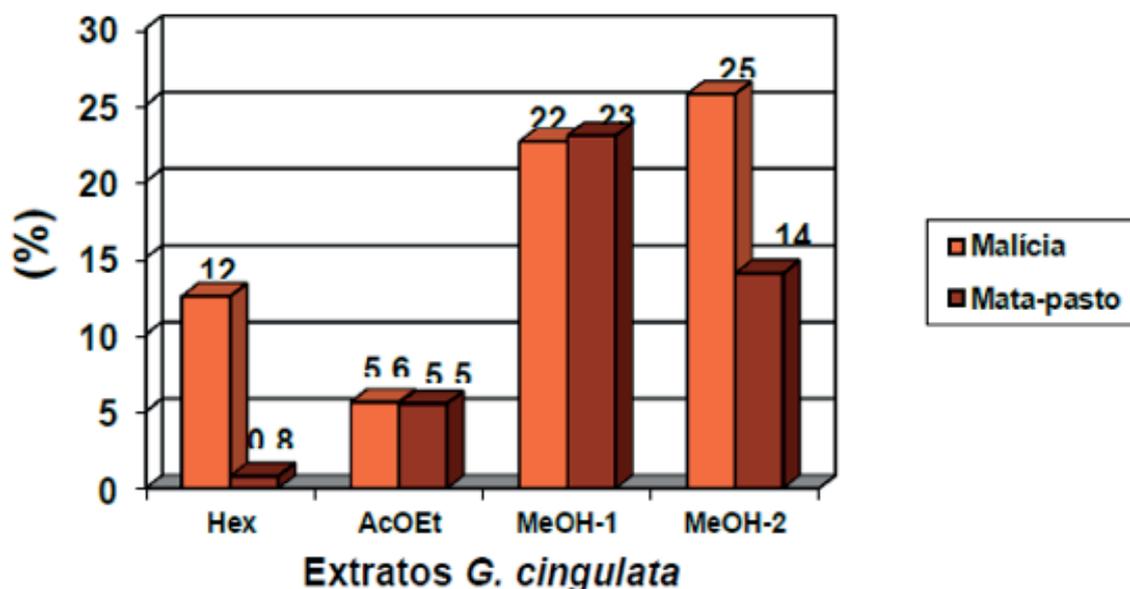


Figura 5. Efeitos de extratos brutos sobre o desenvolvimento do hipocótilo de sementes pré-germinadas de uma planta daninha. Dados expressos em percentual de inibição em relação ao tratamento testemunha (água destilada).

4 | CONCLUSÃO

Nos testes de atividades fitotóxicas os extratos AcOEt e MeOH-1 apresentaram maior percentual de inibição da germinação com 38,3% (para malícia) e 43,3% (para mata-pasto), respectivamente. Nos testes de desenvolvimento da radícula da espécie malícia os extratos MeOH-2 e MeOH-1 apresentaram maior percentual de inibição com 27% e 41%, respectivamente. No desenvolvimento do hipocótilo o extrato MeOH-2 apresentou 25,7% de inibição frente à espécie malícia, e o extrato MeOH-2 inibiu em 23% a espécie mata-pasto.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro

REFERÊNCIAS

- BORGES, F. C.; ***Estudo Fitoquímico, Alelopático e Farmacológico De Constituintes Químicos das Folhas de Virola michelii e Virola surinamensis.*** Belém. Programa de Pós -Graduação em Química - UFPA, Dissertação de Mestrado. 2003.
- DUKE, S.O.; LYNDON, J. **Herbicides from natural compounds.** Weed Technology, v.1, p.122-128, 1987.
- HOMMA, A.K.O. **Amazônia: desenvolvimento econômico e questão ambiental.** In: Vilela, E.F.; Santos, L.C. eds. **Agricultura e meio ambiente.** Viçosa: UFV/NEPEMA, p.25-37. 1994.
- KITAMURA, P.C. **A Amazônia e o desenvolvimento sustentável.** Brasília: EMBRAPA. 182p. 1994.
- PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. **Allelopathy: state of science.** In: PUTNAM, A.R.; TANG, C.S. eds. **The science of allelopathy.** New York: John Wiley & Sons, p.1-19. 1986.
- RIZVI, S.J.H.; HAQUE, H.; SING, V.K.; RIZVI, V. **A discipline called allelopathy.** In: RIZVI, S.J.H.; RIZVI, V. eds. **Allelopathy.** New York: Chapman & Hall, p.1-10. 1992.
- SOUZA FILHO, A. P. S.; DUTRA, S.; SILVA, M. A. M. M. **Métodos de superação da dormência de sementes de plantas daninhas de pastagens cultivadas da Amazônia.** Planta daninha. V. 16 n. 1, p. 3 – 11, 1998.
- SANTOS, L.S.; ALVES, S.M. **Natureza Química dos Agentes Alelopáticos.** In: SOUZA FILHO, A.P.S.; ALVES, S.M. (Eds). **Alelopatia: princípios básicos e aspectos gerais.** Ed. EMBRAPA, Belém-PA. 260p. 2002.

CHEMICAL CONSTITUENTS AND LARVICIDAL ACTIVITY OF ESSENTIAL OIL FROM *Murraya koenigii* (L.) Spreng. (RUTACEAE) AGAINST *Aedes aegypti* (DIPTERA: CULICIDAE)

Data de submissão: 24/11/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Camila Aline Romano

Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Farmácia e Instituto de Patologia Tropical e Saúde Pública, Goiânia-GO;

<http://lattes.cnpq.br/9426933645023752>

Matheus Gabriel de Oliveira

Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Farmácia, Goiânia-GO;

<http://lattes.cnpq.br/2325092699398353>

Matheus de Sousa Melo Morais

Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Farmácia, Goiânia-GO;

<http://lattes.cnpq.br/8486893177798359>

Andressa Tuane de Santana Paz

Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Farmácia, Goiânia-GO;

<http://lattes.cnpq.br/5723318127974272>

Liliane de Sousa Silva

Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Farmácia, Goiânia-GO;

<http://lattes.cnpq.br/5931395004291056>

Heloisa Helena Garcia da Silva

Universidade Federal de Goiás, Instituto de Patologia Tropical e Saúde Pública, Goiânia-GO;

<http://lattes.cnpq.br/3761550565958179>

Ionizete Garcia da Silva

Universidade Federal de Goiás, Instituto de Patologia Tropical e Saúde Pública, Goiânia-GO;

<http://lattes.cnpq.br/5021551669347602>

Adelair Helena dos Santos

Universidade Federal de Goiás, Instituto de Patologia Tropical e Saúde Pública, Goiânia-GO;

<http://lattes.cnpq.br/3922093476391691>

José Realino de Paula

Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Farmácia, Goiânia-GO

<http://lattes.cnpq.br/3191837532986128>

ABSTRACT: This study aimed to investigate the chemical composition of the essential oil of *Murraya koenigii* leaves cultivated in Brazil, its larvicidal activity, residual effect and the mechanisms of action on third-instar larvae of *Aedes aegypti* through *in silico* approach. Twenty-five compounds were identified, being the major compounds the β -phellandrene (22.57%), α -pinene (20.12%) and dehydroaromadendrene (13.83%). The lethal concentrations of 50% and 90% mortality were found to be 58.8 ppm and 87.8 ppm, respectively. The residual effect of the essential oil was two days, under laboratory conditions. No external morphological changes were observed in the larvae submitted to treatments. *In silico* predictions suggest mortality associated with mechanisms of cell toxicity, such as activation of caspases and neuromuscular blockade of acetylcholine. Further studies should be performed to verify possible morphological alterations induced by the essential

oil. Thus, the results evidence the potential of *M. koenigii* essential oil as a promising source of bioactive compounds in the control of *Ae. aegypti*.

KEYWORDS: Bioinsecticide. Bioactivity prediction. Vector control.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ATIVIDADE LARVICIDA DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Murraya koenigii* L. (SPRENG.) (RUTACEAE) SOBRE *Aedes aegypti* (DIPTERA: CULICIDAE)

RESUMO: Este trabalho estudou a composição química do óleo essencial de folhas de *Murraya koenigii* cultivadas no Brasil, a atividade larvicida, o efeito residual e os mecanismos de ação sobre larvas de terceiro instar de *Aedes aegypti*, adotando modelo de predição *in silico*. Identificaram-se 25 compostos, sendo os majoritários β -phellandrene (22.57%), α -pinene (20.12%) e dehydro-aromadendrene (13.83%). As Lethal Concentrations de 50 e 90% de mortalidade foram, respectivamente, de 58.8 ppm e 87.8 ppm. O efeito residual do composto foi de dois dias, em condições de laboratório. Não se observou alterações morfológicas externas nas larvas submetidas aos tratamentos. Os resultados da predição *in silico* sugerem mortalidade por mecanismos de toxicidade celular, como por exemplo, ativação de caspases e bloqueios neuromusculares da acetilcolinesterase. Estudos futuros devem ser realizados para verificar possíveis danos morfohistológicos celulares induzidos pelo óleo essencial. Os resultados obtidos até o momento evidenciam potencial de *M. koenigii* como promissora fonte de compostos úteis, podendo ser candidatos ao uso no controle do *Ae. aegypti*.

PALAVRAS-CHAVE: Bioinseticida. Prospecção de bioatividade. Controle de vetores.

1 | INTRODUCTION

Aedes aegypti (Linnaeus, 1762) is among the vectors of major epidemiological importance in the tropical and subtropical regions of the world. In Brazil, the mosquito was introduced in the colonial period, being responsible for the transmission of urban yellow fever (YF) (TAUIL 2010). In addition to the transmission of YF and dengue, in its five serotypes (WHO 2009; MUSTAFA *et al.* 2015), it has been considered the main vector of the chikungunya virus (CHIKV), according to Albuquerque *et al.* (2012), and zika virus (ZIKV), according to Bayes (2009) and Gourinat *et al.* (2015), which were introduced in the last three years. Thus, vector control methods against *Ae. aegypti* has received great attention. The main forms of control involve the physical control, through the manual elimination of breeding sites, and the chemical control with synthetic insecticides, organophosphates and pyrethroids (CORBEL *et al.* 2016). However, repeated applications of insecticides and failures in the planning of control stages have contributed to the emergence of resistant strains (DIAS; MORAIS, 2014, CORBEL *et al.* 2016, SCHWAB *et al.* 2018). In a work carried out in Malaysia post-outbreaks of

dengue, Mohiddin *et al.* (2016) observed that two of the three sites sampled had *Aedes albopictus* strains resistant to chemical control. Similarly, in Brazil, Aguirre-Obando *et al.* (2016) detected 80% of mutations in resistance determining genes of *Ae. aegypti* after dengue outbreak in the state of Paraná. These facts have led to the discovery of new molecules for vector control with low impact on the environment. Accordingly, the discovery of plant-derived compounds with insecticidal potential may be a promising alternative for the control of insects (GOVINDARAJAN; SIVAKUMAR 2014).

Plants may produce active molecules from the secondary metabolism with natural insecticidal ability and selective action on other organisms. Its natural degradation is faster than the synthetic insecticides, becoming a less environmentally impacting alternative in general (MACIEL *et al.* 2010). Studies on larvicidal activity of plant extracts have shown as cause of larval death the constrictions of the midgut, extrusion of the peritrophic matrix, epithelial stratification and vacuolization of the cells (ARRUDA *et al.* 2003; VALOTTO *et al.* 2014; AL-MEKHALAFI 2018). Other alterations are usually associated with the inhibition of digestive enzymes and neurotransmitters (ISMAN 2006; KABIR *et al.* 2013), as well as with induction of cell by induction of nitric oxide, as shown by Guimarães-de-Oliveira *et al.* (2016) in a study of larvicidal activity of the ethanolic extract of *Agave sisilana* (Asparagaceae). The essential oils of from plants may also present a repellent effect on feeding and/or oviposition (KRISHNAMOORTHY *et al.* 2015, SOONWERA; PHASOMKSOLSIL 2017, OLIVEIRA *et al.* 2017, YUSUFOGLU *et al.* 2018).

M. koenigii (Rutaceae), popularly known as Indian curry, is traditionally used as a culinary condiment due to its remarkable aromatic characteristic (MANI *et al.* 2012). In folk medicine, it has been widely used in the treatment of digestive disorders such as diarrhea and vomiting (ADEBAJO *et al.* 2006), microbial infections (JOSHI *et al.* 2018) and diabetes (KESARI *et al.* 2005; ARUSELVAN *et al.* 2006). The leaves of *M. koenigii* are aromatic and the composition of its extracts and essential oils may vary according to its genetics and the geographical locations (RAINA *et al.* 2002; RAO *et al.* 2011). Chowdhury *et al.* (2008) identified 39 different compounds in the essential oil of *M. koenigii* leaves collected in Bangladesh.

Extracts from different parts of *M. koenigii* were tested against insects, especially *Anopheles gambiae* and *Ae. aegypti*. Regarding *Ae. Aegypti*, different biological responses were observed according to the part of the plant used in the preparation of the extract. Sukari *et al.* (2013) found a median lethal concentration (LC_{50}) lower than 3 $\mu\text{g/mL}$ for five leaf hexane extract isolated compounds. Other studies presented higher values of LC_{50} (406 ppm) (SUGANYA *et al.* 2013) and unpromising activities (PATIL *et al.* 2010; TANNYSON *et al.* 2012). Due to the variations in the chemical composition of the extracts and essential oils, bioassays are need to evidence the most promising compounds. In Brazil, no studies of the chemical constituents of *M. koenigii* essential oil with larvicidal activity have been reported yet. Thus, considering the importance of the *Ae. aegypti* populations throughout the Brazilian territory in the transmission of dengue,

chikungunya and zika virus, this study aimed to evaluate the chemical composition of *M. koenigii* essential oil, to investigate its insecticidal potential against *Ae. aegypti* and to propose the mechanisms involved in this activity through *in silico* approach.

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 Plant material

The leaves of *M. koenigii* were collected in April 2018 in the Faculty of Pharmacy of the Federal University of Goiás (UFG) (16°40'33"S 49°14'33" W). The identification of the plant sample was done by Dr. José Realino de Paula and was deposited in the Herbarium of UFG under registration 66.4443. The leaves were dried in a forced ventilation oven at 40 °C (Fabbe-Primar) for 72h and then crushed.

2.2 Essential oils extraction and GC-MS analysis

For the extraction of the essential oil (EO), 100 g of powdered leaves were submitted to hydrodistillation in a Clevenger-type apparatus for 2 h (RAO *et al.* 2011). After dried over anhydrous Na₂SO₄, oils were kept in glass vials at a temperature of -20 °C. The EO were analyzed using a Shimadzu GC-MS QP5050A fitted with a fused silica SBP-5 (30 m × 0.25 mm I.D.; 0.25 µm film thickness) capillary column (composed of 5% phenylmethylpolysiloxane) and temperature programmed as follow: 60–240 °C at 3 °C/min, then to 280 °C at 10 °C/min, ending with 10 min at 280 °C. The carrier gas was a flow rate of 1 ml/min and the split mode had a ratio of 1:20. The injection port was set at 225 °C. Significant quadrupole mass spectrometer operating parameters: interface temperature 240 °C; electron impact ionization at 70 eV with scan mass range of 40–350 m/z at a sampling rate of 1 scan/s. Constituents were identified by computer search using digital libraries of mass spectral data (NIST, 1998) and by comparison of their retention indices (DOOL; KRATZ, 1963) relative to C9–C26 n-alkanes and mass spectra with literature data (ADAMS 2007).

2.3 Bioassay

2.3.1 Calibration of surfactant

To determine the resistance limit of *Ae. aegypti* larvae to polysorbate 80 (Tween 80) used in the oil solubilization, increased concentrations of the surfactant in water were tested in order to verify if the results presented by the oil were not affected by the presence of the surfactant. For this purpose, solutions of Tween 80 were used in graded series of 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7% and 1.0% diluted in water. A total of 20 3rd instar larvae (L₃) were exposed to 25 mL solution in triplicate for 24 h.

2.3.2 Larvicidal bioassay

The larvicidal bioassays were carried out at the Laboratory of Insect Biology and Physiology (IPTSP/UFG) in a biological chamber with a temperature of $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, relative humidity of $85\% \pm 5\%$ and a photophase of 12 hours (SILVA *et al.* 2003). The EO of *M. koenigii* was tested in decreasing serial dilutions from 100 to 20 ppm. The assays were performed in 50 mL polystyrene containers containing 25 mL of test solution and twenty L₃ *Ae. aegypti* larvae. Mortality events were quantified after 24 hours of exposure. All assays were performed in triplicate. Water and surfactant were the negative controls.

2.3.3 Residual effect

The *M. koenigii* EO residual effect was evaluated with a LC₉₉ solution found for the L₃ *Ae. aegypti* larvae. The assays were performed by adding twenty L₃ into 200 mL of LC₉₉ solution in 300 mL polystyrene containers. Mortality was verified after 24h exposure. The larvae were removed from the solution for the mortality verification and subsequently new L₃ were placed in the same solution. Daily larval counting and replenishment continued until complete loss of the lethal effect. All assays were performed in triplicate. Water and surfactant were the negative controls (ROMANO *et al.* 2018).

2.4 Statistical analysis

The data obtained from the larvicidal assays were submitted to the non-linear regression method of Probit for the determination of the LC of 50, 90 and 99% of mortality ($\alpha = 0.05$). The analysis were conducted using Statistica software version 12.0 (STATSOFT 2013).

2.5 In silico prediction of biological activity

Bioactivity prediction procedure with 2D α -pinene, β -phellandrene and dehydro-aromadendrene structures was performed with PASS online tool (LAGUNIN *et al.* 2000). In PASS prediction, Pa and Pi estimate the probability of compound to be active or inactive respectively for each type of activity from the activity spectrum. The activities presenting $\text{Pa} > \text{Pi}$ were selected for the analysis. The five top-ranked obtained activities related to the experimental tests were selected for analysis.

3 | RESULTS

3.1 Chemical characterization

The yield of the EO of *M. koenigii* leaves was 0.401% (Figure 1). Twenty three

constituents were identified in the essential oil, mainly composed of monoterpenes (67.66%) and sesquiterpenes (24.28%) (Table 1). Major compounds were found to be beta-phellandrene (22.57%), alpha-pinene (20.12%) and dehydro-aromadendrene (13.83%).

N	Compound	KI ¹	AI ²	% ³
Monoterpenes				
1	α – thujene	914	924	1.6
2	α – pinene	922	932	20.12
3	Sabinene	959	969	5.29
4	β – pinene	965	974	3.88
5	Myrcene	975	988	1.7
6	α – phellandrene	995	1002	2.85
7	α – terpinene	1007	1014	2.93
8	β – phellandrene	1020	1025	22.57
9	E-beta-ocimene	1033	1044	1.63
10	γ – terpinene	1044	1054	5.09
Oxygenated monoterpenes				
11	cis-sabinene-hydrate	1056	1065	0.52
12	ρ – mentha-2,4(8)diene	1071	1085	0.92
13	trans-sabinene-hydrate	1088	1098	0.36
14	cis-ρ–mentha-2-en-ol	1112	1118	0.72
15	terpinen-4-ol	1181	1077	4.11
16	lavandulyl-isobutanoate	1403	1421	0.68
Sesquiterpenes				
17	dehydro-aromadendrene	1437	1462	13.83
18	α – humulene	1470	1452	3.22
19	widdra-2,4(14)-diene	1477	1481	1.87
20	Isodaucene	1477	1500	4.91
21	σ – amorphene	1499	1512	0.45
Monoterpenes		-	-	67.66
Oxygenated monoterpenes		-	-	7.31
Sesquiterpenes		-	-	24.28
Not identified		-	-	0.75
Total		-	-	99.25

Table 1. Chemical constituents in EO leaves from *Murraya koenigii* evaluated by GC/MS.

¹Kovatz Index; ²Retention index (values from literature); ³Peak area.

3.2 Bioassays

The first larvicidal activity of *M. koenigii* essential oil records occurred after 15 minutes of exposure to a test solution of 100 ppm. The total mortality of larvae at the highest concentration (100 ppm) occurred after 60 minutes of exposure. The LC₅₀, LC₉₀ and LC₉₉ were respectively 58.8 ppm (IC = 56.8-60.8 ppm), 87.8 ppm (IC = 85.1-90.6 ppm) and 94.4 ppm (CI = 91.2-97.5 ppm). No external morphological alterations or peritrophic matrix extrusion were observed. Mortality events were not observed in solutions containing only surfactant and water. The essential oil presented residual effect of two days, losing half the efficiency on the second day.

3.3 *In silico* prediction

Ligand *in silico* biological activity spectrum evaluation with PASS server was performed in order to determine if the major constituents identified in the essential oil present molecular properties consistent with insecticidal molecules. The prediction data revealed potential insecticidal mechanisms of action for the compounds, including ecdysone 20-monooxygenase inhibition, calcium regulation, neuromuscular blockade of acetylcholine and caspase stimulation (Table 2).

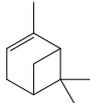
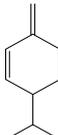
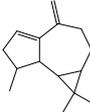
Compound	Pa	Pi	Activity
 α -pinene	0.509	0.072	Calcium channel (voltage-sensitive) activator
	0.486	0.030	Ecdysone 20-monooxygenase inhibitor
	0.439	0.034	Caspase 8 stimulant
	0.397	0.052	Caspase 3 stimulant
	0.384	0.007	Insecticide
 β -phellandrene	0.701	0.030	Calcium regulator
	0.507	0.070	Acetylcholine neuromuscular blocking agent
	0.434	0.065	Insecticide
	0.417	0.007	Ecdysone 20-monooxygenase inhibitor
 dehydro-aromadendrene	0.387	0.00	Apoptosis agonist
	0.499	0.075	Acetylcholine neuromuscular blocking agent
	0.489	0.018	Membrane permeability enhancer
	0.488	0.020	Caspase 8 stimulant
	0.400	0.074	Ecdysone 20-monooxygenase inhibitor
	0.269	0.018	Insecticide

Table 2. Top-ranked bioactivity prediction data of α -pinene, β -phellandrene and dehydro-aromadendrene using Pass tool.

4 | DISCUSSION

The chemical composition of essential oils is usually influenced by edaphic and climatic factors. Chowdhury *et al.* (2008) found 39 compounds in the essential oil of *M. koenigii* from Chittagong, being 3-carene the major compound (> 50%). Nagappan *et al.* (2011) identified 34 compounds and α -caryophyllene as major compound (> 19%) in the essential oil of *M. koenigii* from three locations in Malaysia. The variation in the chemical composition of *M. koenigii* from different locations in Asia was evaluated and the compounds myrcene, α -tujene, α -pinene, and sabinene have been identified in the analyzes (RAINA *et al.* 2002; RANA *et al.* 2004; CHOWDHURY *et al.* 2008; NAGAPPAN *et al.* 2011; RAO *et al.* 2011).

The larvicidal activity of *M. koenigii* extracts against *Ae. aegypti* have been attributed mainly due to the presence of carbazole alkaloids (SUKARI *et al.* 2013). Patil *et al.* (2010) found larval mortality between 59 and 80% depending on the solvent used in the extraction process. Suganya (*et al.* 2013) showed promising results for larvicidal activity of the *M. koenigii* ethanolic extract through the green synthesis of

silver nanoparticles ($LC_{50} = 22.03$ ppm; $LC_{90} = 55.95$ ppm). Krishnamoorthy *et al.* (2015) obtained LC_{90} below 90 ppm for the essential oil of *Murraya exotica* leaves against *Ae. aegypti*. However, there are no studies regarding the changes in morphology or metabolic pathways of *Ae. Aegypti* associated with the lethal effect of the extracts or isolated compounds of *M. koenigii*.

It has been reported that essential oils may interfere in the development and behavior of the insects. Soonwera and Phasomkusolsil (2017) evaluated the insecticidal effect of the essential oil of *Zanthoxylum limonella* (Rutaceae) against *Ae. aegypti* and observed lethality in larvae and adults near to 10%. Pupae submitted to treatments with essential oils usually present incomplete ecdise, which may originate aberrant adults. Pregnant females may exhibit repellency at oviposition sites impregnated with the essential oils (LEYVA *et al.* 2016; SOONWERA; PHASOMKUSOLSIL 2017; OLIVEIRA *et al.* 2017; ROMANO *et al.* 2018; YUSUFOGLU *et al.* 2018). The interference of natural products in metabolic pathways may be observed by the inactivation of the acetylcholine binding site, growth-inhibiting hormones, calcium channel blockade in nerve cells and activation of pathways that lead to apoptosis and/or increase in the nitric oxide production (ISMAN 2006; KABIR *et al.* 2013; OLIVEIRA *et al.* 2017; GUIMARÃES-DE-OLIVEIRA *et al.* 2016).

Regarding the bioactivity prediction of the major compounds of the *M. koenigii* essential oil, although not high values of Pa were obtained in general, it is known that compounds with Pa value greater than Pi, as showed in this study, are the only considered as possible for a particular pharmacological activity (LAGUNIN *et al.* 2000). Hence, the combination of the essential oil experimental results with the computational estimation of the insecticidal activity of its major compounds reveal that its *insecticidal* potential against *Ae. aegypti* may be due to the action on mechanisms important for actual insecticides, especially the modulation of growth inhibitor hormones, neurotoxic action by blocking acetylcholine binding sites and the stimulation of caspases

Considering the epidemiological importance of *Ae. aegypti* in Brazil and its resistance to chemical control, there are a need for development of alternative control methods which stimulate the search for new molecules with insecticidal activity. In this study, the experimental and *in silico* findings indicated that the essential oil from *M. koenigii* presents potential for the development of products to be used in the control of *Ae. aegypti*, since low LC_{50} values were obtained (58.8 ppm) and the oil is a promising source of bioactive compounds which may modulate multiple and important targets of the mosquito. However, further studies should be performed in order to investigate the interaction of these different lethality mechanisms in *in vitro* and *in vivo* models.

5 | ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully the financial support obtained from CAPES, CNPq and FAPEG. This study was financed in part by de Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Financer Code 001.

REFERENCES

Adams, R.P. **Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry**, 4^a ed. Allured Publishing Corporation, Illinois, 2007.

ADEBAJO, A.C.; AYOOLA, O.F., IWALEWA, E.O.; *et al.* Anti-trichomonal, biochemical and toxicological activities of methanolic extract and some carbazole alkaloids isolated from the leaves of *Murraya koenigii* growing in Nigeria. **Phytomedicine**, 2006.

AGUIRRE-OBANDO A.; PIETROBON, A.J.; BONA, A.C.D.; NAVARRO-SILVA, M.A. Contrasting patterns of insecticide reistance and knockdown resistance (kdr) in *Aedes aegypti* populations from Jacarezinho (Brazil) after Dengue outbreak. **Rev Bras Entomol**, 2016.

ALBUQUERQUE, I.G.C.; MARANDINO, R.; MENDONÇA, A.P. *et al.* (2012) Chikungunya vírus infection: report of the first case diagnosed in Rio de Janeiro, Brasil. **Rev Soc Bras Med Trop**, 45:128-129, 2012.

AL-MEKHLAFI, F.A. Larvicidal, ovicidal activities and histopathological alterations induced by *Carum copticum* (Apiaceae) extract against *Culex pipiens* (Diptera: Culicidae). **Saudi J Biol Sci**, 25: 52-56, 2018.

ARRUDA, W. OLIVEIRA, G.M.C.; SILVA, I.G. Alterações morfológicas em larvas de *Aedes aegypti* (Linnaeus, 1762) submetidas à ação do extrato bruto etanólico da casca do caule da *Magonia pubescens* St. Hil. **Entomol Vect**, 10: 47-60, 2003.

ARULSELVAN, P.; SUBRAMANIAN, S.P. Beneficial effects of *Murraya koenigii* leaves on antioxidant defense system and ultra structural changes of pancreatic b-cells in experimental diabetes in rats. **Chemical-Biological Interactions**, 165: 155-164, 2007.

BAYES, E.B. Zika vírus outside Africa. **Emerg Infect Dis**, 15: 1347-1350, 2009.

CHOWDHURY, J.U.; BHUIYAN, N.I.; YUSUF, M. Chemical composition of the leaf essential oils of *Murraya koenigii* (L.) Spreng and *Murraya paniculata* (L.) Jack. **Bangladesh J Pharmacol**, 3: 59-63, 2008.

CORBEL, V.; ACHEE, N.L.; CHANDRE, F. *et al.* Tracking insecticide resistance in mosquito vectors of arboviruses: the worldwide insecticide resistance network (WIN). **PLoS Negl Trop Dis**. 10(12): e0005054, 2016.

DIAS, C.N.; MORAES, D.F.C. Essential oils and their compounds as *Aedes aegypti* L. (Diptera: Culicidae) larvicides: review. **Parasitol Res**, 113: 565-592, 2014.

DOOL, H.V.D.; KRATZ, P.D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas – liquid partition chromatography. **J Chromatogr A**. 1963.

GOURINAT, A.C.; O'CONNOR, O.; CALVEZ, E.; GOARANT, C.; DUPONT-ROUZEYROL, M. Detection of Zika Virus in Urine. **Emerg Infect Dis**, 21: 84-86, 2015.

GOVINDARAJAN, M.; SIVAKUMAR, R. Larvicidal, ovicidal, and adulticidal efficiency of *Erythrina indica* (Lam.) (Family: Fabaceae) against *Anopheles stephensi*, *Aedes aegypti*, and *Culex quinquefasciatus* (Diptera: Culicidae). **Parasitol. Res.** 113,777–791 2014.

GUIMARÃES-DE-OLIVEIRA, L.H.; SOUSA, P.A.P.S.; HILARIO, F.F. *et al.* (2016) *Agave sisalana* extract induces cell death in *Aedes aegypti* hemocytes increasing nitric oxide production. **Asian Pac J Trop Biomed**, 6: 396-399, 2016.

ISMAN, M.B. Botanical insecticides, deterrents and repellents in modern agriculture and an increasingly regulated world. **Annu Rev Entomol**, 51: 45-66. 2006.

JOSHI, T.; JAIN, T.; MAHAR, R.; SINGH, S.K.; SRIVASTAVA, P.; SHUKLA, S.K. Pyranocarbazoles from *Murraya koenigii* (L.) Spreng as antimicrobial agents. **Natural Product Res**, 32: 430-434, 2018.

KABIR, K.E.; CHOUDHARY, M.I.; AHMED, S.; TARIQ, R.M. Growth-disrupting, larvicidal and neurobehavioral toxicity effects of seed extract of *Seseli diffusum* against *Aedes aegypti* (L.) (Diptera: Culicidae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 90: 52-60, 2013.

KESARI, A.N.; GUPTA, R.K.; WATAL, G. Hypoglycemic effects of *Murraya koenigii* on normal and alloxan-diabetic rabbits. **J Ethnopharmacology**, 97: 247-251, 2005.

KRISHNAMOORTHY, S.; CHANDRASEKARAN, M.; RAJ, G.A.; JAYARAMAN, M.; VENKATESALU, V. Identification of chemical constituents and larvicidal activity of essential oil from *Murraya exotica* L. (Rutaceae) against *Aedes aegypti*, *Anopheles stephensi* and *Culex quinquefasciatus* (Diptera: Culicidae). **Parasitol Res** 114: 1839-1845, 2015.

LAGUNIN, A.; STEPANCHIKOVA, A.; FILIMONOV, D.; POROIKOV, V.; PASS: prediction of activity spectra for biologically active substances. **Bioinformatics**, 16, 747-748, 2000.

MACIEL, M.V.; MORAIS, S.M.; BEVILAQUA, C.M.L.; AMÓRA, S.S.A. Extratos vegetais usados no controle de dípteros vetores de zoonoses. **Rev Bras PI Med**, 12: 105-112 2010.

MANDAL, S.; NAYAK, A.; KAR, M.; BANERJEE, S.K. *et al.* Antidiarrhoeal activity of carbazole alkaloids from *Murraya koenigii* Spreng (Rutaceae) seeds. **Fitoterapia**, 81: 72-74, 2010.

MANI, V.; RAMASAMY, K.; AHMAD, A. *et al.* Protective effects of total alkaloidal extract from *Murraya koenigii* leaves on experimentally induced dementia. **Food Chem Toxicol**, 50: 1036-1044, 2012.

MOHIDDIN, A.; LASIN, A. M.; ZUHARAH, W.F. Susceptibility of *Aedes albopictus* from dengue outbreak areas to temephos and *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis*. **Asian Pac J Trop Biomed**, 6: 295-300, 2016.

MUSTAFA, L.C.M.S.; RASOTGI, C.V.; JAIN, C.S.; GUPTA, L.C.V. Discovery of fifth serotype of dengue virus (DENV-5): A new public health dilemma in dengue control. **Med J Arm Force Ind**, 71: 67-70, 2015.

NAGAPPAN, T.; RAMASAMY, P.; WAHID, M.E.A.; SEGARAN, T.C.; VAIRAPPAN, C.S. Biological activity of carbazole alkaloids and essential oil of *Murraya koenigii* against antibiotic resistant microbes and cancer cell lines. **Molecules** 16: 9651-9664, 2011.

OLIVEIRA, M.S.C.; MORAIS, S.M.; MAGALHÃES, D.V. *et al.* (2011) Antioxidant, larvicidal and antiacetylcholinesterase activities of cashew nut shell liquid constituents. **Acta Tropica** 117: 165-170, 2011.

PATIL, S.V.; PATIL, C.D.; SALUNKHE, R.B.; SALUNKE, B.K. Larvicidal activities of six plants extracts against two mosquito species, *Aedes aegypti* and *Anopheles stephensi*. **Trop Biomedicine**, 27: 360-365, 2010.

- RAINA, V.K.; LAL, R.K.; TRIPATHI, S.; KHAN, M.; SYAMASUNDAR, K.V.; SRIVASTAVA, S.K. Essential oil composition of genetically diverse stocks as *Murraya koenigii* from India. **Flavour Fragr J**, 17: 144-146, 2002.
- RANA, V.S.; JUYAL, J.P.; RASHIMI, AMPARO-BLAZQUEZ, M. Chemical constituents of the volatile oil of *Murraya koenigii* leaves. **I J Aromatherapy** 14: 23-25, 2004.
- RAO, B.R.; RAJPUT, D.K.; MALLAVARAPU, G.R. Chemical diversity in curry leaf (*Murraya koenigii*) essential oils. **Food Chem**, 126: 989-994, 2011.
- ROMANO, C.A.; SILVA, H.H.G.; GARCIA, M.; SILVA, I.G. Insecticidal activity of *Anacardium humile* (Anacardiaceae) nut shell liquid against *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). **Rev Patol Trop**, 47: 183-194, 2018.
- SCHWAB, S.R.; STONE, C.M.; FONSECA, D.M.; FEFFERMAN, N.H. The importance of being urgent: the impact of surveillance target and scale on mosquito-borne disease control. **Epidem**, 23: 55-63, 2018.
- SILVA, I.G.; SILVA, H.H.G.; LIMA, C.G. Ovipositional behavior of *Aedes aegypti* (Diptera, Culicidae) in different strata and biological cycle. **Acta Biol Par**, 32: 1-8, 2003.
- SOONWERERA, M.; PHASOMKUSOLSIL, S. Adulticidal, larvicidal pupicidal and oviposition deterrent activities of essential oil from *Zanthoxylum limonella* Alston (Rutaceae) against *Aedes aegypti* (L.) and *Culex quinquefasciatus* (Say). **Asian Pac J Trop Biomed** 7: 967-978, 2007.
- STATSOFT INC. **Statistica** (data analysis software system), version 12. 2013. Available in: <www.statsoft.com>. Access on 17/03/2015.
- SUGANYA, A.; MURUGAN, K.; KOVEDAN, K.; KUMAR, P.M.; HWANG, J.S. Green synthesis of silver nanoparticles using *Murraya koenigii* leaf extract against *Anopheles stephensi* and *Aedes aegypti*. **Parasitol Res**, 112: 1385-1397, 2013.
- SUKARI, M.A.; MOHD-NOOR, H.S.; ABU-BAKAR, N.H. et al (2013) Larvicidal carbazole alkaloids from *Murraya koenigii* against dengue fever mosquito *Aedes aegypti* Linnaeus. **Asian J Chem**, 25: 719-721, 2013.
- TANNYSON, S.; RAVINDRAN, K.J.; ARIVOLI, S. Bioefficacy of botanical insecticides against the dengue and chikungunya vector *Aedes aegypti* (L.) (Diptera: Culicidae). **Asian Pac J Trop Biomed**, S1842-S1844, 2012.
- TAUIL, P.L. Aspectos críticos do controle da febre amarela no Brasil. **Rev Saúde Pública**, 44: 555-558, 2010.
- VALOTTO, C.F.B.; CAVASIN, G.; SILVA, H.H.G.; GERIS, R.; SILVA, I.G. Atividade larvicida do Ácido 3-B-Acetoxyabdano-8(17)-13-Dien-15-óico isolado da planta medicinal *Copaifera reticulata* (Leguminosae) sobre *Aedes aegypti* (Diptera, Culicidae) evidenciada pelas alterações morfohistológicas. **Rev Patol Trop**, 43, 375-384, 2014.
- WHO - World Health Organization. **Dengue**: guias para el diagnóstico, tratamiento, prevención y control. 2009.
- YUSUFOGLU, H.S.; TABACA, N.; BERNIER, U.R. et al. (2018) Mosquito and tick repellency of two *Anthemis* essential oils from Saudi Arabia. **Saudi Pharmaceutical Journal**, 26: 860-864, 2018.

ESTIMATIVA DA CURVA DE RUPTURA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO ATRAVÉS DO ALGORITMO DE REAMOSTRAGEM POR IMPORTÂNCIA

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 16/03/2020

Ianka Cristine Benicio Amador

Universidade Federal do Pará, ITEC, Faculdade de Engenharia Química

Belém – Pará

[//lattes.cnpq.br/4700163915632528](http://lattes.cnpq.br/4700163915632528)

Bruno Marques Viegas

Universidade Federal do Pará, PPGEQ, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/1196600058247902>

Diego Cardoso Estumano

Universidade Federal do Pará, PPGEQ, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/5521162828533153>

Emanuel Negrão Macêdo

Universidade Federal do Pará, PPGEQ, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/8718370108324505>

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro

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

Belém – Pará

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

RESUMO: Para projetar e operar com sucesso o processo de adsorção em coluna de leito fixo deve-se conhecer o modelo matemático que descreve o fenômeno bem como a influência das variáveis e parâmetros do modelo. Porém, em diversos problemas de engenharia há dificuldades de obter medida direta de variáveis de estado. Uma alternativa para realizar inferências em relação ao que não se pode medir é a utilização de Técnicas Bayesianas. Neste trabalho, foi desenvolvido o código computacional utilizando a técnica bayesiana de filtro de partículas *Sequential Importance Resampling* para estimativa de variáveis de estado do modelo de força motriz linear que considera a resistência à transferência de massa no sólido adsorvente. As estimativas de medidas simuladas realizadas por filtro SIR foram avaliadas quanto às incertezas de modelo e de medidas simuladas, sendo possível prever medições ao longo da coluna de leito fixo para baixos valores de incertezas de medidas. Além disso, constatou-se a redução do erro RMS com o aumento de partículas utilizadas na estimativa.

PALAVRAS-CHAVE: Técnicas Bayesianas. Filtro de Partículas. Modelo de Adsorção.

ESTIMATION OF ADSORPTION BREAKING CURVE THROUGH SAMPLING IMPORTANCE RESAMPLING

ABSTRACT: In order to successfully design and operate the adsorption process in a fixed column it must know the mathematical model that describes the phenomenon as well as the influence of the variables and the parameters. However, In many engineering problems there are difficulties in obtaining direct measurement of state variables. An alternative to make inferences about what cannot be measured is the use of Bayesian techniques. In this work, the computational code was developed using the Sequential Importance Resampling Bayesian Particle Filter technique to estimate state variables of the Linear Driving Force model that considers the resistance to mass transfer in the adsorbent solid. Simulated measurement estimates made by SIR filter were evaluated for model and simulated measurement uncertainties, being possible to predict measurements along the fixed bed column for low measurement uncertainty values. In addition, the reduction of the RMS error was observed with the increase of particles used in the estimation.

KEYWORDS: Bayesian techniques. Particle Filter. Adsorption Model.

1 | INTRODUÇÃO

A adsorção é uma técnica eficiente e simples empregada na remoção de contaminantes. No geral, a adsorção tem como princípio a interação meio/partícula de um dado sistema no qual a substância a ser removida é denominada de adsorbato e o responsável pela sua remoção é chamado de adsorvente.

Esse fenômeno físico-químico ocorre quando líquido ou gás entra em contato com um sólido adsorvente que é capaz de reter em sua superfície as substâncias de interesse. Trata-se de uma operação de transferência de massa que tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido (adsorbato) e a superfície do adsorvente (Borba, 2006).

Muitos estudos são realizados para se conhecer com mais detalhes a razão da interação adsorbato/adsorvente. Geralmente, é realizado o estudo sobre as isotermas e modelos cinéticos para entender como ocorre o fenômeno e quais mecanismos estão envolvidos na adsorção.

As isotermas de adsorção representam a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase do fluido e na fase sólida, a uma dada temperatura (Homem, 2001). Dentre as isotermas, o modelo de Langmuir é o mais aplicado com sucesso em inúmeros processos de adsorção (Souza, 2009).

A escolha do leito fixo como sistema operacional é frequentemente utilizado, pois se trata de um processo econômico e altamente eficiente no ramo da separação e purificação de produtos (Homem, 2001). As características como concentração do adsorbato C , comprimento do leito L e vazão do fluido Q permitem avaliar graficamente

o rendimento da adsorção por meio da curva de ruptura, também denominada *breakthrough*. O comportamento da coluna é descrito em termos da razão entre a concentração de adsorbato na saída da coluna C pela concentração inicial C0 versus o tempo ou volume de líquido tratado.

Mesmo que o sistema contínuo possibilite a projeção do processo de adsorção para a escala industrial, chamado de *scale-up*, esse salto depende de diversas variáveis que são testadas em planta piloto (Oliveira, 2013).

A partir da utilização de um modelo matemático que represente o fenômeno de adsorção será possível prever a resposta do sistema em condições de difíceis aplicações (Weber e Smith, 1987), já que os mesmos podem ser validados através da obtenção de dados experimentais em escala laboratorial.

Neste trabalho, estudou-se um modelo teórico apropriado para o cálculo das curvas de ruptura por meio da estimativa das variáveis de estado utilizando a técnica bayesiana de filtro de partículas *Sequential Importance Resampling* (SIR).

2 | MODELAGEM MATEMÁTICA

Existe uma variedade de modelos matemáticos que podem descrever e prever a dinâmica de adsorção de líquidos ou gases em uma coluna de leito fixo. Em geral os modelos teóricos são resultantes do balanço matemático na fase fluida e sólida do leito, isto é, na partícula adsorvente. Ambos tomam como base a transferência de massa no sistema e as condições de equilíbrio da adsorção (Marin, 2013). As hipóteses adotadas para a construção dos modelos foram, conforme Luz (2006):

- equilíbrio termodinâmico na interface sólido/líquido;
- processo isotérmico e isobárico;
- fluxo unidirecional em z;
- velocidade intersticial constante;
- não há mudanças nas propriedades físicas do fluido e geométricas da coluna e do empacotamento;

2.1 EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO

A equação tomada para representar o equilíbrio termodinâmico na interface sólido/líquido foi a isoterma de Langmuir. Esse modelo é usado para representar isotermas favoráveis e apresenta os seguintes pressupostos:

- todos os sítios ativos de adsorção são energeticamente iguais;
- cada sítio ativo adsorve apenas uma molécula de soluto;

- a adsorção é em monocamada;
- não há interações laterais entre as moléculas adsorvidas.

A equação de Langmuir é fornecida quando a adsorção atinge o equilíbrio, ou seja, quando a taxa líquida de mudança de concentração no adsorvente é nula.

Dessa forma, a equação resultante do equilíbrio entre as fases, reduz-se à equação de Langmuir fornecida pela Equação 1:

$$q^* = \frac{q_{m\acute{a}x} b_L C^*}{1 + b_L C^*} \quad (1)$$

sendo q^* a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida (mg g^{-1}); $q_{m\acute{a}x}$ a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), isto é, o número total de sítios disponíveis no material adsorvente; C^* a concentração de equilíbrio de adsorbato no seio da fase líquida (mg L^{-1}); b_L a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}), que representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção.

2.2 MODELAGEM DO FLUXO NA FASE LÍQUIDA

Usualmente, o modelo de dispersão axial representa adequadamente o fluxo do fluido através da coluna empacotada apresentado na Equação 2 (Ruthven, 1998).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_L}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} + u_0 \frac{\partial C}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2)$$

Sendo C a concentração de adsorbato no seio da fase líquida (mg L^{-1}), q a concentração de adsorbato na fase sólida (mg g^{-1}), ρ a densidade do leito, ε a porosidade do leito, u_0 a velocidade intersticial da solução no leito (cm s^{-1}), D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), z sé a coordenada axial, positiva na direção do fluxo e t é a coordenada de tempo.

Para a solução da Equação 2 foram utilizadas as seguintes condições iniciais:

$$C(z,0) = 0 \quad (3)$$

$$q(z,0) = 0 \quad (4)$$

As condições de contorno utilizadas são apresentadas nas Equações 5 e 6.

$$u_0(C(0,t) - C_0) = D_{ax} \frac{\partial C(0,t)}{\partial z} \quad (5)$$

$$\frac{\partial C(L,t)}{\partial z} = 0 \quad (6)$$

Sendo C_0 a concentração do corante na fase líquida na alimentação (mg L^{-1}) e L o comprimento total do leito.

2.3 MODELAGEM NA FASE SÓLIDA

O mecanismo de transferência na fase sólida é estudado por meio dos modelos para a taxa de adsorção. Neste trabalho, o modelo de difusão nos poros do sólido adsorvente foi utilizado para representar a taxa de adsorção do processo (Equação 7) conhecido também como *Linear Driving Force* (LDF).

$$\frac{dq}{dt} = K_s (q^* - q) \quad (7)$$

Este modelo considera apenas a resistência à transferência de massa no sólido adsorvente. Para tanto, faz a suposição de que não existe gradiente de concentração de adsorbato na fase fluida ($C \approx C^*$), como consequência, a resistência à transferência de massa no filme líquido externo pode ser desconsiderada (Marin, 2013).

2.4 RESOLUÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

Para a resolução dos modelos matemáticos que descrevem a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo, realizou-se a discretização das equações apresentadas utilizando o método das linhas, que emprega o uso das derivadas aproximadas na variável espacial, transformando, assim, as equações diferenciais parciais (tempo e espaço) em um sistema de equações diferenciais ordinárias (tempo).

3 | ESTIMATIVA DE VARIÁVEIS DE ESTADO

A abordagem bayesiana de filtro de partículas foi desenvolvida para estimar variáveis de estado de sistemas que são alteradas ao longo do tempo. Muitos fenômenos físicos são bastante complexos como a adsorção e apresentam dinâmica não-linear de difícil estimação.

Para problemas desse tipo, os dados disponíveis são usados junto com o conhecimento prévio sobre os fenômenos físicos e os dispositivos de medição

para produzir estimativas sequenciais das variáveis dinâmicas desejadas (Kaipio e Somersalo, 2004) com o auxílio de métodos numéricos de integração difundidos em estatística a partir do aumento do poder computacional, como o filtro de partículas SIR (Mata, 2017).

A fim de evitar a degeneração das partículas e conseqüentemente o esforço computacional, o filtro SIR realiza a reamostragem das partículas a cada avanço no tempo. Outra forma de evitar esse problema é aumentar o número de partículas (Estumano, 2016).

No filtro SIR, as partículas com menor peso são descartadas e novas partículas são geradas próximas às regiões de maior probabilidade e isto é feito indiscriminadamente em todos os tempos. O algoritmo da técnica é apresentado a seguir:

1. Início

1.1 Tome um conjunto de partículas de distribuição inicial $\pi(x_0)$ e obtenha $\{(x_0^i, w_0^i); i = 1, \dots, N\}$

Fazer $t = 1$

2. Avaliação dos Pesos:

2.1 Avançar os estados no tempo $t-1$ para o tempo t utilizando o modelo de evolução do estado

2.2 Calcular novos pesos: $w_t^i = \pi(z_t | x_{t-1}^j)$

2.3 Normalizar os pesos: $\hat{w}_t^i = \frac{w_t^i}{\sum_{i=1}^N w_t^i}$

3. Reamostragem

3.1 Construir a soma dos pesos acumulativos, sendo computada por $c_i = c_{i-1} + w_t^i$ para $i = 2, \dots, N$, com $c_1 = 0$

3.1.2 Assumir $i=1$ e gerar u_1 de uma distribuição uniforme $U[0, N^{-1}]$

3.1.3 Para $j = 1, \dots, N$ fazer $u_j = u_1 + N^{-1}(j-1)$.

Enquanto $u_j > c_i$ fazer $i = i+1$

Designar as partículas $x_t^j = x_t^i$

Designar os pesos para $w_k^j = N^{-1}$

4. Cálculo da estimativa do estado atual

$$\pi(x_t|z_t) \approx \sum_{i=1}^N x_t^i \widehat{w}_t^i$$

Fazer $t = t + 1$, se $t = t_{\text{final}} + 1$, parar.

Com as novas partículas, retornar ao passo 2.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros utilizados para a resolução do problema da adsorção tomando como base o modelo de dispersão axial com a taxa de adsorção regida pela resistência à transferência de massa na partícula adsorvente e considerando o equilíbrio de Langmuir são apresentados na Tabela 1.

Parâmetro	Valor
Comprimento do Leito L	12 cm
Velocidade intersticial u_0	0,1 cm s ⁻¹
Porosidade do leito ε	0,4
Densidade do leito ρ	1,5 g cm ⁻³
Coefficiente de dispersão axial D_{ax}	8 10 ⁻¹⁴ cm ² s ⁻¹
Capacidade máxima de adsorção $q_{m\acute{a}x}$	1 mg g ⁻¹
Constante de afinidade de Langmuir b_L	0,5 L mg ⁻¹
Concentração inicial do adsorbato C_0	30 mg L ⁻¹

Tabela 1: Parâmetros necessários para a resolução dos modelos

Inicialmente é analisado apenas o modelo direto para diferentes velocidades intersticiais, v . As diferentes curvas de ruptura são apresentadas na Figura 1.

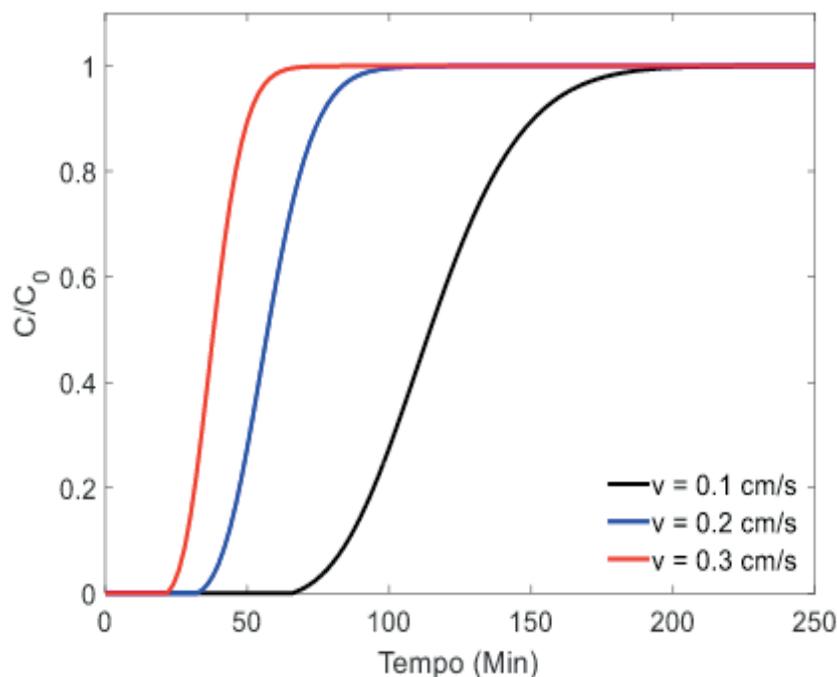


Figura 1: Curvas de ruptura para diferentes velocidades intersticiais.

Verifica-se na figura acima que para menores velocidades, a saturação ocorre mais lentamente, fato que condiz com a física do problema analisado. Dessa maneira, a solução do modelo direto foi verificada.

A geração de medidas simuladas foi realizada a partir da resolução do modelo direto, obtendo-se as estimativas para a variável de estado C/C_0 . Tais medidas simulariam os dados experimentais nas condições anteriormente estabelecidas.

As Figuras 2 e 3 apresentam os resultados das estimativas para diversos valores de incerteza de modelo σ_{mod} e de incerteza de medidas σ_{med} . Os resultados para todos os casos analisados apresentam excelentes estimativas entre os valores medidos e estimados via algoritmo SIR, dentro de um intervalo de credibilidade de 99%.

Observa-se que o erro de medidas e de modelo tem influência sobre as estimativas e mesmo alterando seus níveis de incerteza, verifica-se que a estimativa está qualitativamente de acordo com a solução exata em todos os casos de incerteza analisados.

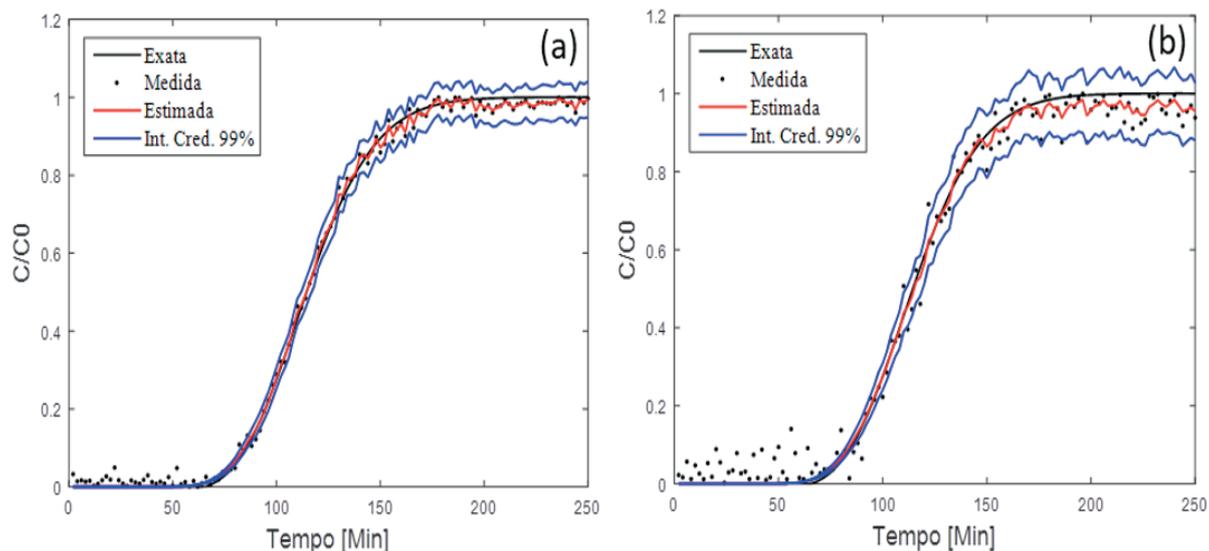


Figura 2: Comparação de C/C_0 estimado com medida simulada e solução exata em $z = L$, para (a) para $\sigma_{med} = 0,02$ e $\sigma_{mod} = 0,02C/C_0$ e (b) para $\sigma_{med} = 0,05$ e $\sigma_{mod} = 0,02C/C_0$

As Figuras 2-a,b mostram que o aumento da incerteza nas medidas afeta a estimativa, distanciando-a das medidas experimentais. O comportamento inverso é observado na Figura 3, no qual o aumento da incerteza de modelo para σ_{mod} igual a 5% de C/C_0 faz com que a estimativa permaneça em maior concordância com as medidas experimentais e não com a solução do modelo.

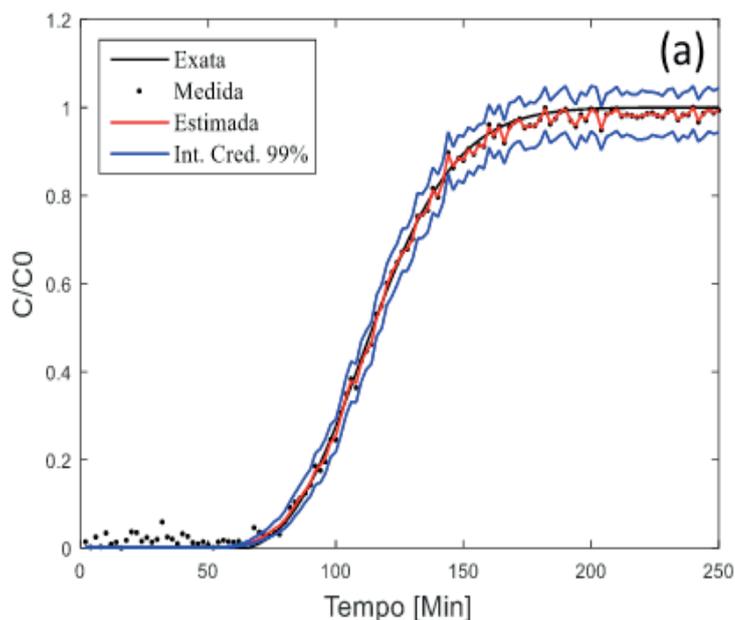


Figura 3: Comparação de C/C_0 estimado com medida simulada e solução exata em $z = L$ para $\sigma_{med} = 0,02$ e $\sigma_{mod} = 0,05C/C_0$

4.1 ESTIMATIVAS AO LONGO DA VARIÁVEL ESPACIAL

Feito o estudo da incerteza, foi possível estimar a variável de estado onde não se obtém medidas experimentais, ou seja, ao longo do comprimento do leito. A Figura 4 mostra o resultado da solução exata e estimada em 25, 50 e 75% do comprimento

do leito L . Essa predição é mais adequada para com baixos valores de incerteza de medidas como foi visto anteriormente.

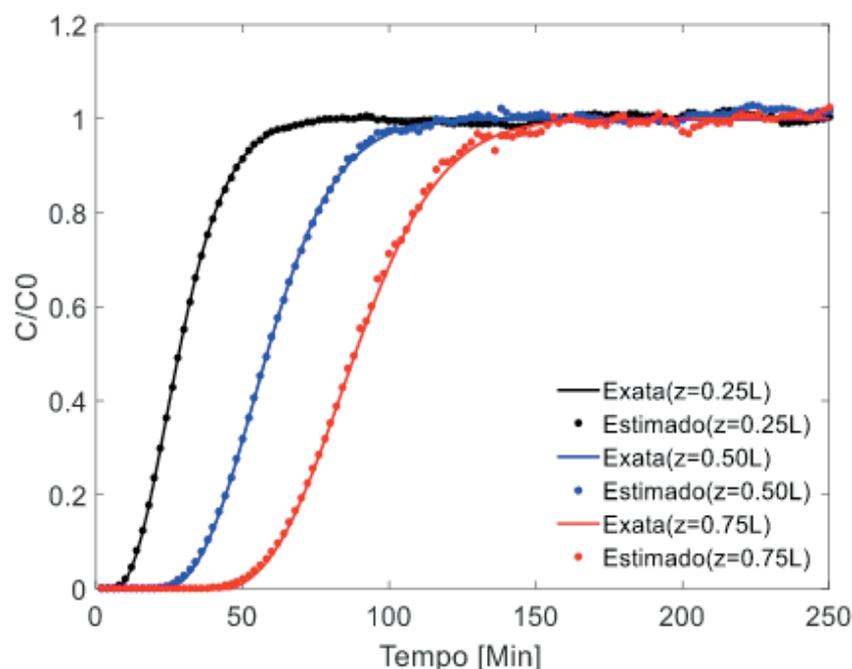


Figura 4: Comparação de C/C_0 estimado com medida simulada e solução em vários valores de z com $\sigma_{\text{med}} = 0,05$ e $\sigma_{\text{mod}} = 0,05C/C_0$

Isso fornece informações sobre o comportamento da curva de ruptura e conseqüentemente de como ocorre a adsorção ao longo do leito. Pode-se extrair o valor da capacidade de adsorção máxima do adsorvente até comprimento z do leito pela área sobre a curva estimada, por exemplo.

4.2 RMS: Análise do erro

A medida de precisão utilizada nesse trabalho foi o Root Mean Square (RMS). O algoritmo do Filtro SIR foi aplicado de 50 a 1000 partículas conforme a Figura 5. Para o modelo adotado, observou-se que o aumento do número de partículas resultou em erros relativos menores, visto que quanto mais partículas utilizar maior será a probabilidade de representar as estimativas com a probabilidade de interesse. Além disso, observou-se que quanto maior for a fonte de incerteza, seja do modelo ou das medidas, maior é o erro RMS.

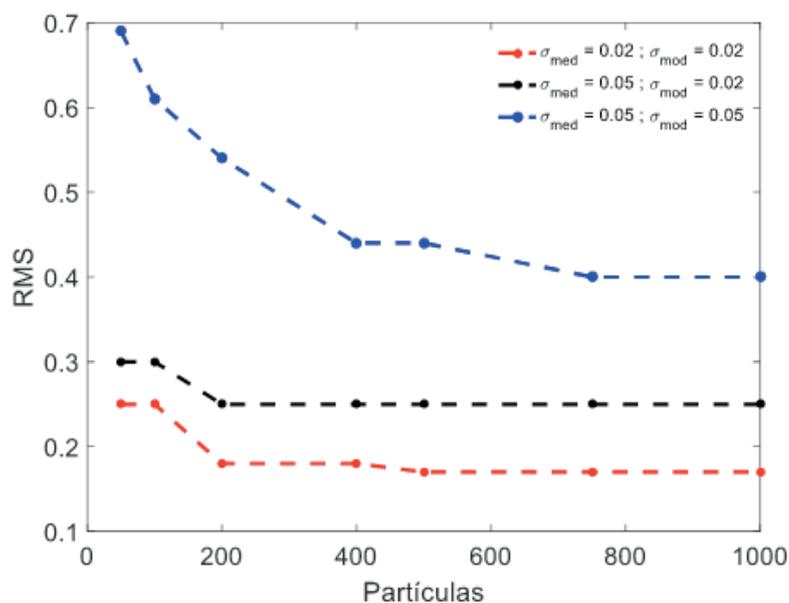


Figura 5: Análise do erro RMS para diferentes níveis de incerteza

5 | CONCLUSÃO

Neste trabalho, avaliou-se o comportamento da curva de ruptura do modelo *Linear Driving Force* para medidas simuladas por meio da técnica bayesiana de filtro de partículas SIR.

Ao se aplicar o filtro SIR, obtiveram-se estimativas da variável de estado coerentes com as medidas simuladas dentro do intervalo de credibilidade estabelecido. De acordo com os resultados, observou-se que a estimativa é regularizada pela alteração das incertezas de medida e de modelo apresentando a melhor estimativa para menores valores de ambos.

Além disso, a técnica bayesiana forneceu estimativas das variáveis de estado onde não se obtém medidas experimentais e o filtro SIR possibilitou a diminuição do RMS na estimativa com o aumento do número de partículas. Dessa forma, pode-se estender essa técnica a outros modelos matemáticos e assim prever e explicar a natureza complexa dos processos de adsorção.

6 | AGRADECIMENTOS

À CAPES, CNPq e FAPESPA pelo projeto Procad Amazônia 2018 número de processo 88881.200618/2018-01.

7 | NOMENCLATURA

q^* concentração de equilíbrio de na fase sólida (mg g^{-1})

$q_{m\acute{a}x}$	capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1})
C^*	concentração de equilíbrio de adsorbato no seio da fase líquida (mg L^{-1})
bL	constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1})
C	concentração do adsorbato na saída da coluna (mg L^{-1})
L	comprimento do leito (cm)
C_0	concentração inicial (mg L^{-1})
q	concentração de adsorbato na fase sólida (mg g^{-1})
ρ	densidade do leito (g cm^{-3})
ε	porosidade do leito
u_0	velocidade intersticial da solução no leito (cm s^{-1})
D_{ax}	coeficiente de dispersão axial ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
z	coordenada axial
t	coordenada de tempo.
KS	coeficiente de transferência de massa no sólido (s^{-1})
σ_{mod}	incerteza de modelo
σ_{med}	incerteza de medidas
<i>SIR</i>	<i>Sequential Importance Resampling</i>
<i>RMS</i>	<i>Root Mean Square</i>

REFERÊNCIAS

- BORBA, C. E. (2006), **Modelagem da Remoção De Metais Pesados Em Coluna De Adsorção De Leito Fixo**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – Campinas – SP, 163 p. (dissertação de mestrado).
- DOUCET, A., DE FREITAS, N., & GORDON, N. (2001). **An introduction to sequential Monte Carlo methods**. In *Sequential Monte Carlo methods in practice* (pp. 3-14). Springer, New York, NY
- ESTUMANO, D. C. (2016), **Estimativa de parâmetros e variáveis de estado de modelos aplicados  neurnios citomeglicos utilizando dados experimentais do protocolo de tensão fixa**. UFRJ/ COPPE – Rio de Janeiro – RJ, 233 p. (dissertação de doutorado).
- HOMEM, E. M. (2001), **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – Campinas – SP, 112 p. (dissertação de mestrado).
- KAPIO, J.P., SOMERSALO, E. (2002), **Estimating Anomalies From Indirect Observations**, *Journal of Computational Physics*, vol.181, pp-398-406.
- LUZ, A. D. (2012), **Aplicação De Coluna De Adsorção Em Leito Fixo Para A Remoção De Compostos Btx Multicomponentes Presentes Em Efluentes Petroquímicos**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico - Florianópolis – SC, 193 p. (Tese de Doutorado).
- MARIN, P. (2013). **Remoção do corante azul reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial Dowex Optipore SD-2**. Programa de ps-graduação stricto sensu em Engenharia química, Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná – Toledo – PR, 92 p. (dissertação de mestrado).
- MATA, A. (2017). **Seleção de Modelos e Estimção de Parâmetros No Tratamento Quimioterápico de Tumores via Inferência Bayesiana**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica,

Universidade Federal do Espírito Santo) – Vitória – ES, 62 p. (dissertação de mestrado).

OLIVEIRA, R. F. (2013), **Estudo da Adsorção De Cromo Hexavalente Em Altas Concentrações**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, - Porto Alegre – RS, 80 p. (dissertação de mestrado).

RUTHVEN, D. M., (1984). **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, Ltd, New York

SOUZA, R. S., CARVALHO, S. M. L., GARCIA JÚNIOR, M. L. R., & SENA, R. S. F. (2009). **Adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular de soluções diluídas utilizando um sistema batelada sob pH controlado**. Acta Amazonica, 39(3), 661-8.

WEBER, JR., W. J., SMITH, E.H. **Simulation and design models for adsorption processes**. Environ. Sci. Technol, v. 21, p. 1040-1050, 1987.

DETERMINAÇÃO DO PERFIL ÓTIMO DE TEMPERATURA PARA UM BIOPROCESSO EM BATELADA DE PRODUÇÃO DE PENICILINA REPRESENTADO POR UM MODELO MATEMÁTICO

Data de aceite: 16/03/2020

Samuel Conceição de Oliveira

<http://lattes.cnpq.br/2041303049625571>

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

Angel Gustavo Tolaba

<http://lattes.cnpq.br/6754400954468158>

UNSa – Universidad Nacional de Salta, Facultad
de Ciencias Exactas,
PPG-EBB – Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos
Araraquara – SP

RESUMO: Neste trabalho, aplicou-se o Princípio do Máximo de Pontryagin para resolver o problema de valor no contorno associado à otimização de um bioprocessamento em batelada não isotérmico de produção de penicilina, o qual foi representado por um modelo matemático fenomenológico, compreendendo as dinâmicas de crescimento celular e formação de produto. Em uma primeira resolução do problema, devido aos parâmetros cinéticos serem dependentes da temperatura, a variável concentração celular exibiu um comportamento incoerente em relação ao pressuposto do modelo de crescimento logístico para a biomassa fúngica,

apresentando uma fase de declínio no período final do bioprocessamento. Esta inconsistência do modelo foi corrigida impondo-se uma fase estacionária à dinâmica de crescimento celular. Assim, foi possível determinar corretamente o perfil ótimo de temperatura que maximiza a concentração de penicilina ao final do bioprocessamento.

PALAVRAS-CHAVE: otimização, Princípio do Máximo de Pontryagin, modelo matemático, bioprocessamento em batelada, produção de penicilina

DETERMINATION OF THE OPTIMUM TEMPERATURE PROFILE FOR A BATCH PENICILLIN PRODUCTION BIOPROCESS REPRESENTED BY A MATHEMATICAL MODEL

ABSTRACT: In this work, the Pontryagin's Maximum Principle was applied to solve the boundary value problem associated with the optimization of a nonisothermal batch penicillin production bioprocess, which was represented by a phenomenological mathematical model, comprising both the cell growth and product formation dynamics. In a first resolution of the problem, due to the kinetic parameters being dependent on the temperature, the cell concentration variable exhibited an incoherent behavior regarding the model assumption of

logistic growth for the fungal biomass, presenting a decline phase at the final period of the bioprocess. This model inconsistency was corrected by imposing a stationary phase on the cell growth dynamics. Thus, it was possible to correctly determine the optimal profile of temperature that maximizes the penicillin concentration at the end of the bioprocess.

KEYWORDS: optimization, Pontryagin's Maximum Principle, mathematical model, batch bioprocess, penicillin production

1 | INTRODUÇÃO

Durante os bioprocessos em batelada, as variáveis de estado mudam significativamente, dos valores iniciais até os valores finais. Esse comportamento dinâmico incentivou o desenvolvimento de métodos de otimização para determinar os perfis temporais ótimos das variáveis de controle visando aumentar a produtividade dos bioprocessos (OLIVEIRA, 2018).

A busca pelos perfis ótimos de pH, temperatura e taxa de alimentação em fermentações antibióticas em batelada e batelada alimentada é um problema típico de otimização e operações evolutivas para as quais o uso de modelos cinéticos e técnicas matemáticas poderosas é essencial para sua solução (OLIVEIRA, 2018).

Várias abordagens baseadas em modelos matemáticos e cálculo variacional têm sido reportadas na literatura para a determinação de perfis temporais ótimos para variáveis de controle de bioprocessos. O problema de otimização é geralmente formulado com base no Princípio do Máximo de Pontryagin em conjunto com um modelo matemático representativo do bioprocessos, geralmente fenomenológico (OLIVEIRA, 2018). Para modelos matemáticos simples, o problema pode ser resolvido analiticamente, a partir do Hamiltoniano do sistema, aplicando um esquema iterativo na variável de controle para determinar o perfil de controle ótimo (OLIVEIRA, 2018).

Sabe-se que a temperatura e o pH exercem forte influência sobre o conjunto da atividade microbiana, existindo intervalos estreitos de valores destas variáveis para os quais a atividade celular é máxima. Em bioprocessos de produção de antibióticos, as condições de temperatura e pH que favorecem a produção de bioproducto são diferentes daquelas favoráveis ao crescimento celular. Assim, a implementação de perfis temporais ótimos de temperatura e pH durante a produção em batelada de antibióticos pode resultar em significativos acréscimos na produtividade do bioprocessos (OLIVEIRA, 2018).

Neste trabalho, um estudo de caso sobre a otimização de uma variável de controle em um bioprocessos batelada de produção de antibiótico é revisitado e resultados adicionais são obtidos e apresentados. O caso revisitado é aquele reportado por Constantinides e Mostouffi (1999) sobre a determinação do perfil ótimo de temperatura para um bioprocessos em batelada de produção de penicilina.

2 | MÉTODOS

2.1 Modelo Matemático

O modelo matemático utilizado neste trabalho para representar o bioprocesso é aquele apresentado por Constantinides e Mostoufi (1999) para o crescimento de *Penicillium chrysogenum*, um microrganismo produtor de penicilina. Este modelo é baseado na lei logística, sendo a limitação do crescimento microbiano não descrita explicitamente em função da dinâmica de variação da concentração do substrato limitante, mas sim, implicitamente pela introdução do termo $(1-X/X_m)$ na equação da taxa de crescimento (r_x), a qual diminui ao longo do tempo e se torna nula quando X atinge o valor máximo X_m , condição em que o crescimento celular é encerrado. A produção de penicilina é também modelada, ao considerar que a cinética de formação de antibiótico é dada pela equação de Luedeking e Piret ($r_p = ar_x + \beta X$), com $a=0$ e $\beta \neq 0$ ($\beta > 0$), uma vez que o antibiótico é um metabólito secundário produzido majoritariamente após a fase de crescimento (BAILLEY; OLLIS, 1986; SINCLAIR; KRISTIANSEN, 1987). Considera-se também o fato comumente observado em fermentações penicilínicas de que o produto é degradado por hidrólise a uma taxa proporcional à sua própria concentração, sendo este processo descrito por uma cinética de primeira ordem. Como a dinâmica de variação da concentração de O_2 dissolvido não é descrita no modelo, admite-se que o processo não é limitado por oxigênio. Da mesma forma, condições isotérmicas são implicitamente assumidas, uma vez que a temperatura também não é modelada. O modelo completo, constituído por duas equações diferenciais ordinárias correspondentes aos balanços de massa de células e de produto em um biorreator batelada, é dado a seguir:

$$\frac{dX}{dt} = r_X = \mu_m X \left(1 - \frac{X}{X_m} \right) \quad (1)$$

$$\frac{dP}{dt} = r_P - r_h = \beta X - k_h P \quad (2)$$

onde t é o tempo, X é a concentração celular (% ms, ms = massa seca), P é a concentração de antibiótico ($U\ mL^{-1}$), r_x é a taxa de crescimento celular (% ms h^{-1}), r_p é a taxa de produção de antibiótico ($U\ mL^{-1}\ h^{-1}$), r_h é a taxa de hidrólise do produto ($U\ mL^{-1}\ h^{-1}$) e μ_m , X_m , β e k_h são os parâmetros do modelo, os quais possuem os seguintes significados: μ_m é a velocidade específica máxima de crescimento (h^{-1}), X_m é a máxima concentração celular possível de ser atingida (% ms), β é a constante de formação de produto não associada ao crescimento ($U\ mL^{-1}\ h^{-1}\ \%\ ms^{-1}$) e k_h é a constante cinética da reação de hidrólise do antibiótico (h^{-1}).

As variáveis do modelo foram então adimensionalizadas e expressões

complementares, descrevendo os parâmetros cinéticos (b_i) em função da temperatura (θ), foram incorporadas ao modelo com o objetivo de ampliar a faixa de validade para condições não isotérmicas. Na versão adimensionalizada do modelo, a hidrólise do antibiótico foi desconsiderada, sendo essa versão representada pelas seguintes equações:

$$\frac{d y_1}{d \tau} = b_1 y_1 - \frac{b_1}{b_2} y_1^2 \quad (3)$$

$$\frac{d y_2}{d \tau} = b_3 y_1 \quad (4)$$

onde:

$$b_1 = w_1 \left[\frac{1.0 - w_2 (\theta - w_3)^2}{1.0 - w_2 (25 - w_3)^2} \right]; b_2 = w_4 \left[\frac{1.0 - w_2 (\theta - w_3)^2}{1.0 - w_2 (25 - w_3)^2} \right]; b_3 = w_5 \left[\frac{1.0 - w_2 (\theta - w_6)^2}{1.0 - w_2 (25 - w_6)^2} \right] \quad (5)$$

$$w_1 = 13.1; w_2 = 0.005; w_3 = 30 \text{ }^\circ\text{C}; w_4 = 0.94; w_5 = 1.71; w_6 = 20 \text{ }^\circ\text{C} \quad (6)$$

2.2 Determinação do Perfil Ótimo de Temperatura em um Bioprocesso Batelada de Produção de Penicilina

Para este estudo de caso, o processo de produção de penicilina foi representado pelo modelo matemático proposto por Constantinides e Mostoufi (1999) em sua versão adimensionalizada, com parâmetros cinéticos (b_i) dados em função da temperatura (θ), conforme as Equações (3) a (6).

As equações de balanço de massa de células e produto do modelo adimensionalizado podem ser escritas na seguinte forma matricial:

$$\frac{d \underline{X}}{dt} = \underline{f}(\underline{X}) \quad (7)$$

Na Equação (7):

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix}; \underline{f}(\underline{X}) = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 y_1 - \frac{b_1}{b_2} y_1^2 \\ b_3 y_1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

O Hamiltoniano (H) para esse sistema é dado por (CONSTANTINIDES;

MOSTOUFI,1999):

$$H = \underline{\lambda}^T \underline{f}(\underline{X}) \quad (9)$$

onde:

$$\underline{\lambda}^T = [\lambda_1 \quad \lambda_2] \quad (10)$$

Assim:

$$H = [\lambda_1 \quad \lambda_2] \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} = \lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 = \lambda_1 \left(b_1 y_1 - \frac{b_1}{b_2} y_1^2 \right) + \lambda_2 (b_3 y_1) \quad (11)$$

As taxas de variação temporal das variáveis adjuntas λ_1 e λ_2 são dadas por:

$$\frac{d\underline{\lambda}}{d\tau} = -\frac{\partial H}{\partial \underline{X}} \Rightarrow \frac{d}{d\tau} \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\lambda_1 b_1 + 2 \frac{b_1}{b_2} y_1 - \lambda_2 b_3 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (12)$$

A partir da Equação (12), as seguintes equações podem ser obtidas:

$$\frac{d\lambda_1}{d\tau} = -b_1 \lambda_1 + 2 \frac{b_1}{b_2} y_1 \lambda_1 - b_3 \lambda_2 \quad (13)$$

$$\frac{d\lambda_2}{d\tau} = 0 \quad (14)$$

A condição necessária para a otimização do bioprocesso é dada por:

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = 0 \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial \theta} = \lambda_1 \left(y_1 \left(\frac{\partial b_1}{\partial \theta} \right) - y_1^2 \frac{\partial (b_1/b_2)}{\partial \theta} \right) + \lambda_2 \left(y_1 \frac{\partial b_3}{\partial \theta} \right) = 0 \quad (15)$$

A partir das expressões dos b_i em função da temperatura, obtém-se:

$$\frac{\partial b_1}{\partial \theta} = - \left[\frac{2w_1 w_2 (\theta - w_3)}{1.0 - w_2 (25 - w_3)^2} \right]; \quad \frac{\partial (b_1/b_2)}{\partial \theta} = 0; \quad \frac{\partial b_3}{\partial \theta} = - \left[\frac{2w_5 w_2 (\theta - w_6)}{1.0 - w_2 (25 - w_6)^2} \right] \quad (16)$$

Substituindo os resultados anteriores na expressão de $\partial H/\partial \theta=0$, obtém-se a expressão do perfil ótimo de temperatura θ :

$$\theta = \left[\frac{2\lambda_1 y_1 w_1 w_2 w_3}{1.0 - w_2 (25 - w_3)^2} + \frac{2\lambda_2 y_1 w_5 w_2 w_6}{1.0 - w_2 (25 - w_6)^2} \right] / \left[\frac{2\lambda_1 y_1 w_1 w_2}{1.0 - w_2 (25 - w_3)^2} + \frac{2y_1 w_5 w_2}{1.0 - w_2 (25 - w_6)^2} \right] \quad (17)$$

Quando o objetivo é maximizar a concentração de antibiótico ao final do bioprocessamento é necessário que $\lambda_1(1) = 0$ e $\lambda_2(1) = 1.0$. Sendo $d\lambda_2/dt = 0$, a segunda condição impõe que λ_2 seja constante e igual a 1,0 em todo o domínio do tempo, isto é, $\lambda_2 = 1.0$ para $0 \leq \tau \leq 1$.

Assim, o algoritmo para a resolução do problema consistiu dos seguintes passos:

- 1) Atribuição de um valor inicial para $\lambda_1(0)$;
- 2) Integração do sistema de EDOs desde $\tau = 0$ até $\tau = 1$ e verificação se $\lambda_1(1) = 0$. Caso não, atribuição de novo valor a $\lambda_1(0)$ até a condição final ser satisfeita.

Para tornar o algoritmo computacional autônomo para a determinação de $\lambda_1(0)$, acoplou-se o método de Newton-Raphson (Constantinides e Mostoufi, 1999) ao método de integração, resolvendo-se a seguinte equação algébrica não linear:

$$f(\lambda_1(0)) = [\lambda_1(1)]_{\text{calculado}} - \underbrace{[\lambda_1(1)]_{\text{especificado}}}_0 = 0 \Rightarrow f(\lambda_1(0)) = [\lambda_1(1)]_{\text{calculado}} = 0 \quad (18)$$

Para o cálculo das derivadas necessárias no método de Newton-Raphson, utilizou-se a fórmula de diferenças finitas à frente. Para a integração numérica das EDOs, utilizou-se o método de Runge-Kutta-Gill de 4ª ordem de passo variável (RAMIREZ, 1989; BEQUETTE, 1998; CONSTANTINIDES; MOSTOUFI, 1999).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O algoritmo proposto foi implementado em linguagem de programação FORTRAN e os perfis das variáveis de estado (y_1 , y_2 e θ) e da variável adjunta λ_1 estão apresentados nas Figuras 1 a 4, respectivamente. Tais perfis estão em estrita concordância com aqueles obtidos por Constantinides e Mostoufi (1999) ao utilizarem o método da colocação ortogonal para resolução do problema de valor no contorno aqui analisado.

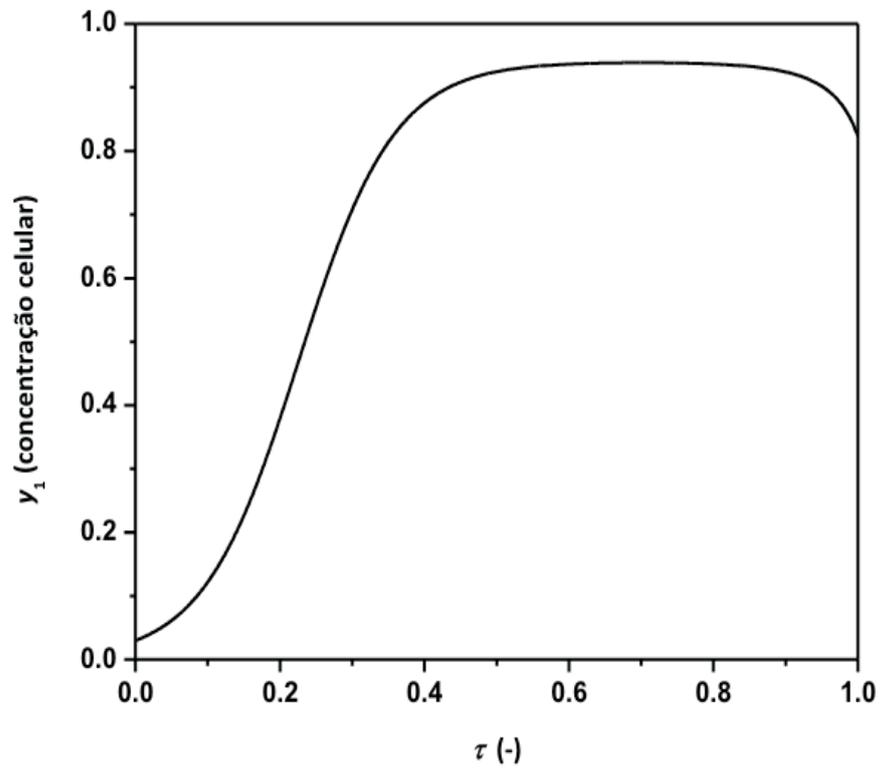


Figura 1 - Perfil de concentração adimensional de células durante uma fermentação penicilínica não isotérmica

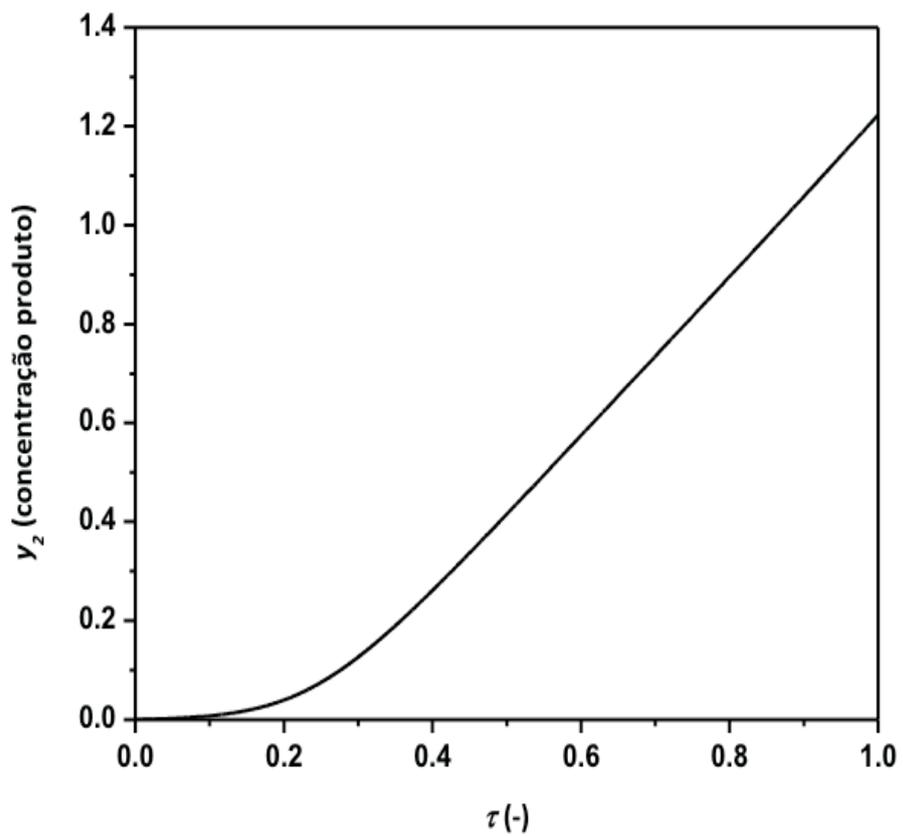


Figura 2: Perfil de concentração adimensional de produto durante uma fermentação penicilínica não isotérmica

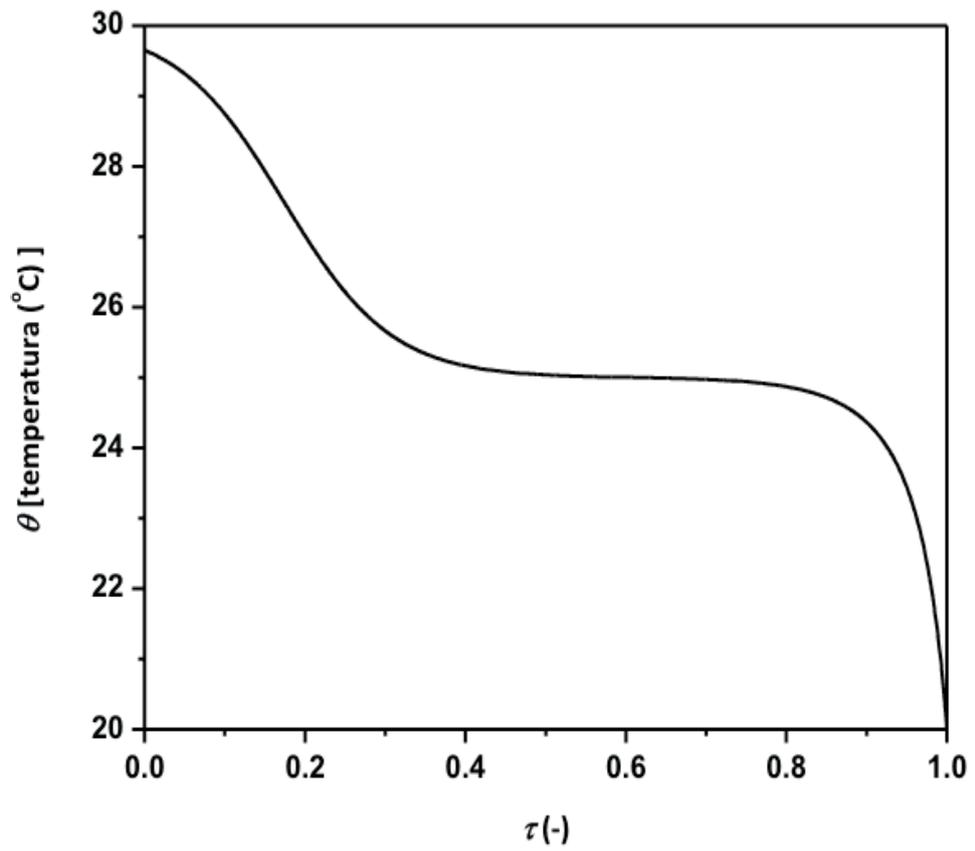


Figura 3 - Perfil de temperatura ótimo durante uma fermentação penicilínica não isotérmica

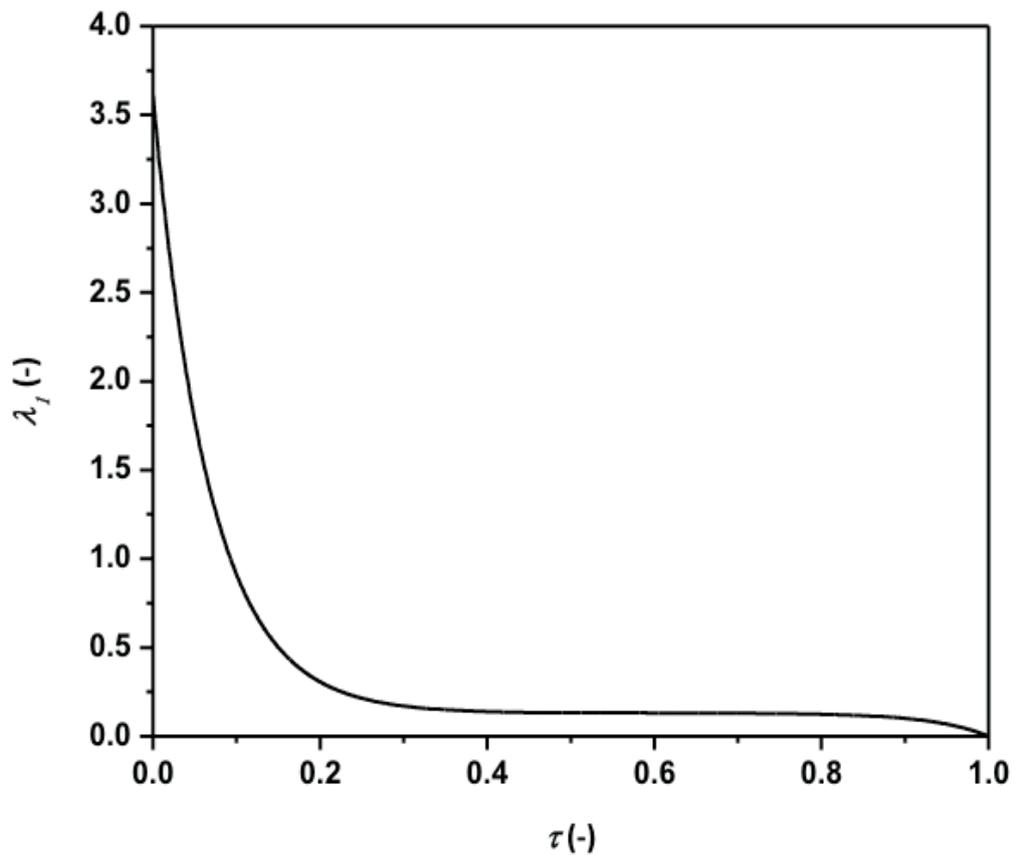


Figura 4 - Perfil da variável adjunta λ_1 durante uma fermentação penicilínica não isotérmica

Analisando-se a Figura 1, observa-se um comportamento anômalo da curva de crescimento microbiano que é o declínio da concentração de células no período final do bioprocessamento, assemelhando-se a um processo de morte celular, não considerado no modelo matemático. A explicação para esse comportamento é que o valor de b_2 representa a máxima concentração celular que pode ser atingida em um tempo infinito, à temperatura constante. Quando se controla o valor de b_2 com a equação $b_2=b_2(\theta)$, sob temperatura variável, poderá existir um ponto no domínio temporal no qual b_2 possa se tornar menor que a concentração celular (y_1) nesse instante, resultando em $dy_1/dt < 0$ e conseqüente declínio da concentração celular (y_1). Este comportamento matemático não é incoerente com eventos reais que podem ocorrer durante o bioprocessamento tais como morte ou autólise celular, os quais provocam decréscimo na concentração de células. Analisando-se o arquivo de dados que gerou a Figura 1, verifica-se que tal declínio inicia-se no instante $\tau = 0.7$.

Se o declínio na concentração celular não for permitido durante a solução do problema, então a restrição $y_1 - b_2 \leq 0$ deve ser incluída na formulação do modelo matemático visando torná-lo coerente com a curva logística postulada para o crescimento fúngico.

Quando a restrição é alcançada em um dado ponto da curva de crescimento, a concentração celular atinge seu valor máximo, devendo a partir deste ponto manter-se constante neste valor e não assumir valores inferiores a este sob pena de ocorrer um declínio na concentração celular em instantes posteriores do bioprocessamento, tal como observado na Figura 1. Durante esta fase estacionária, a equação de estado referente à concentração celular (y_1) torna-se:

$$\frac{dy_1}{dt} = 0 \quad (19)$$

Em decorrência da Equação (19), tem-se que $f_1=0$. Assim, o Hamiltoniano do sistema (H) e a equação de estado para a variável adjunta λ_1 reduzem-se às Equações (20) e (21), respectivamente.

$$H = \lambda_2 b_3 y_1 \quad (20)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \lambda_1} = -\lambda_2 b_3 \quad (21)$$

A condição necessária para a otimização do bioprocessamento fica então dada por:

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = \lambda_2 y_1 \frac{\partial b_3}{\partial \theta} = 0 \quad (22)$$

Substituindo-se na Equação (22) a expressão de $\partial b_3/\partial\theta$, obtém-se:

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = \lambda_2 y_1 \left[-\frac{2w_5 w_2 (\theta - w_6)}{(1 - w_2 (25 - w_6)^2)} \right] = 0 \quad (23)$$

Decorre da Equação (23) que o perfil ótimo de temperatura durante a fase estacionária de crescimento será dado por:

$$\theta = w_6 = 20 \text{ }^\circ\text{C} \quad (24)$$

Do ponto de vista computacional, haverá então dois conjuntos de equações, um válido para o período em que o modelo não está restrito e o outro válido para o período em que ele está, iniciando-se esse segundo período quando a restrição é atingida. Nas Figuras 5 a 8 estão apresentados os perfis temporais referentes à resolução do problema de valor no contorno incorporando a restrição sobre a concentração celular.

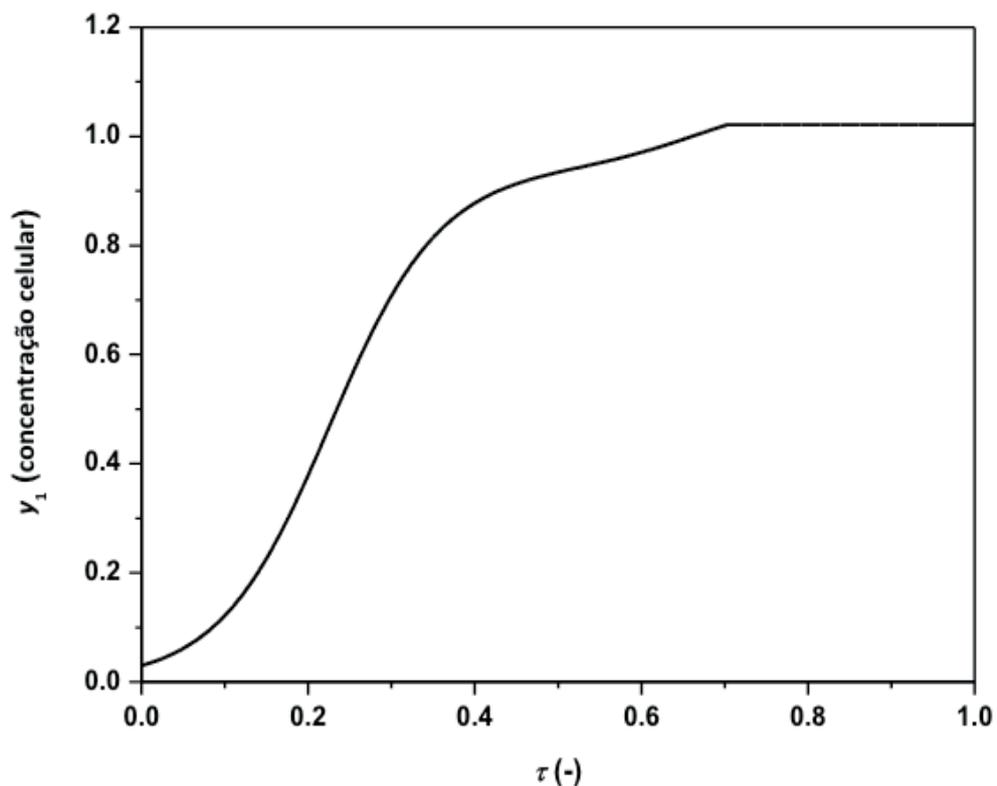


Figura 5 - Perfil de concentração adimensional de células durante uma fermentação penicilínica não isotérmica – modelo incorporando restrição sobre a concentração celular

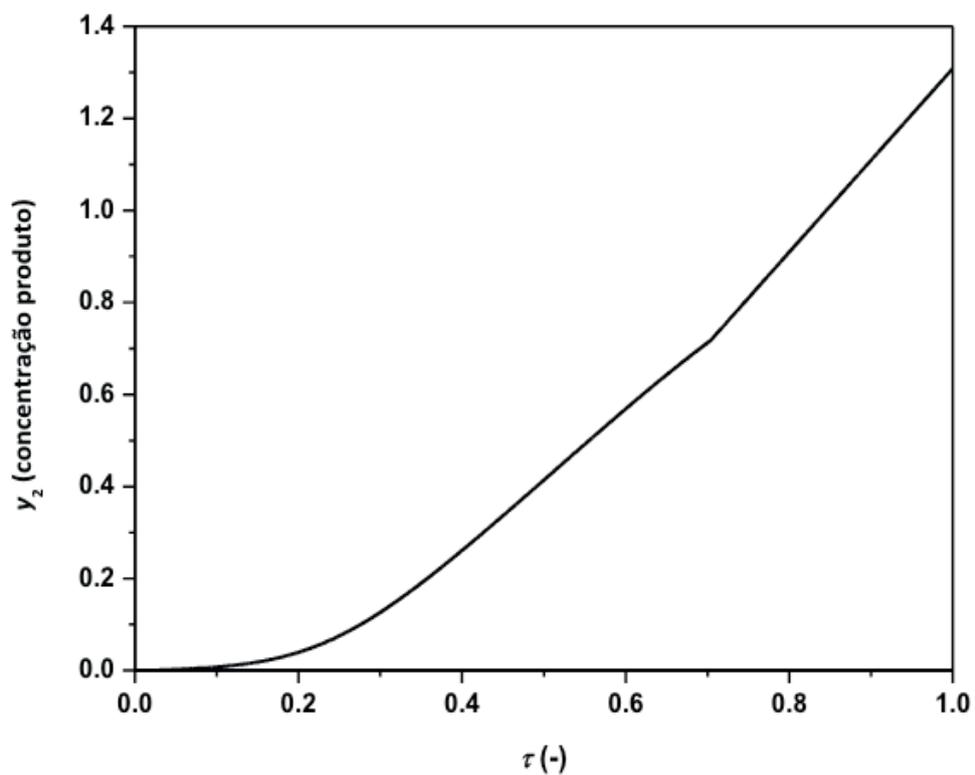


Figura 6 - Perfil de concentração adimensional de produto durante uma fermentação penicilínica não isotérmica – modelo incorporando restrição sobre a concentração celular

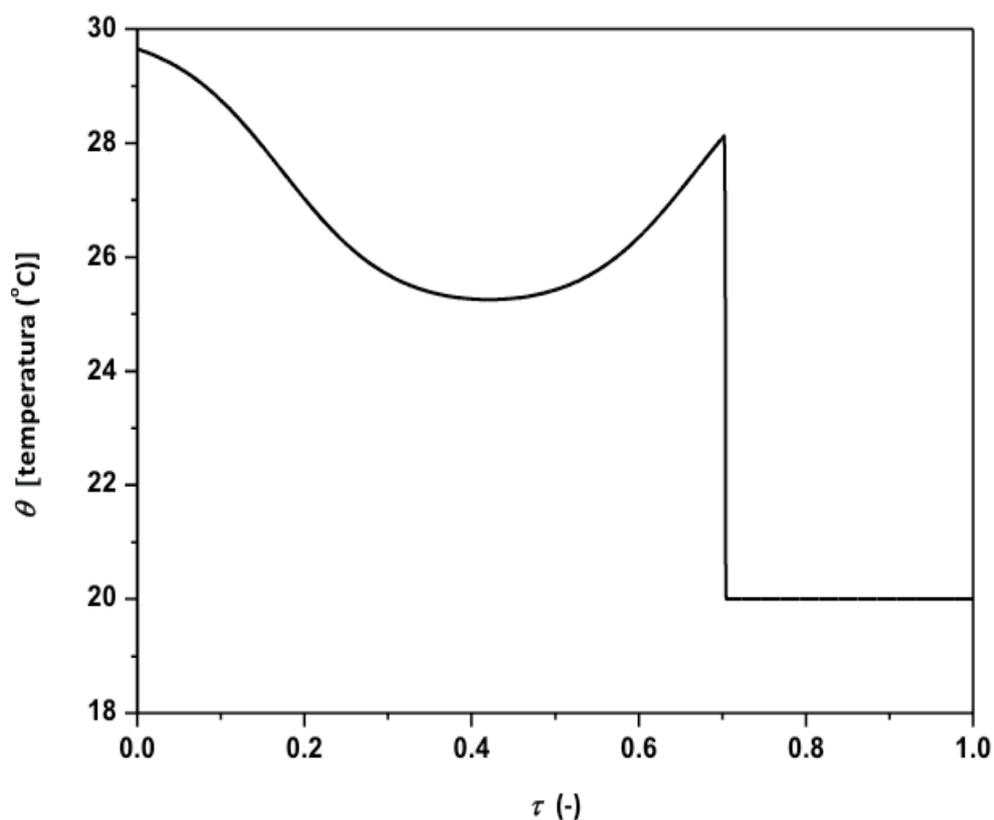


Figura 7 - Perfil de temperatura durante uma fermentação penicilínica não isotérmica – modelo incorporando restrição sobre a concentração celular

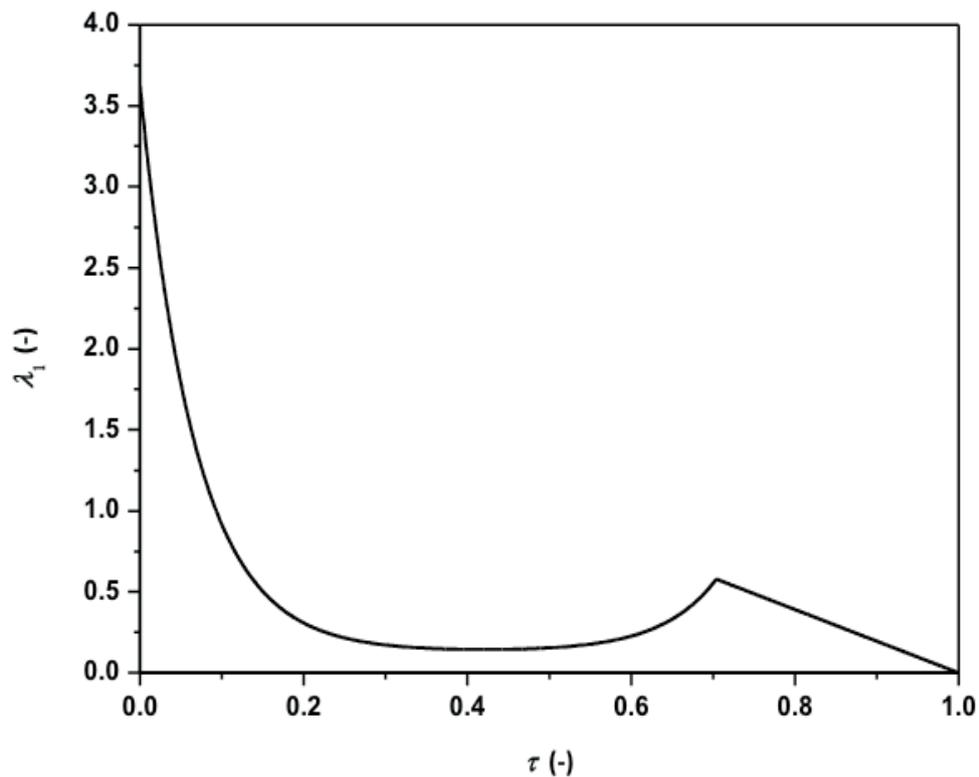


Figura 8 - Perfil da variável adjunta λ_1 durante uma fermentação penicilínica não isotérmica – modelo incorporando restrição sobre a concentração celular

Analisando-se a Figura 5, observa-se que a incorporação da restrição ao conjunto de equações resolveu o problema anteriormente detectado de declínio da concentração celular Figura 1, gerando uma nova curva de crescimento que é coerente com aquela preconizada pelo modelo matemático.

Com relação ao perfil de concentração de produto (Figura 6), este apresentou comportamento similar ao obtido anteriormente (Figura 2) com a diferença de que a partir do instante no qual a restrição é alcançada, em torno de $\tau = 0.7$, a concentração de produto aumenta linearmente com o tempo até o final do bioprocessamento em $\tau = 1.0$.

Quanto ao perfil ótimo de temperatura (Figura 7), observa-se a ocorrência de dois períodos distintos. Um primeiro período no qual a temperatura se mantém relativamente alta para favorecer o crescimento celular em detrimento da produção de antibiótico, estendendo-se este período até a restrição de crescimento nulo ser alcançada em $\tau = 0.7$, quando então a temperatura ótima sofre um degrau negativo, decrescendo abruptamente a 20 °C e dando início ao segundo período no qual a temperatura é mantida constante neste valor relativamente baixo de 20 °C até o final do processo para favorecer a biossíntese do antibiótico.

Analisando-se a Figura 8, verifica-se que ao final do bioprocessamento ($\tau=1.0$), a condição de contorno imposta à variável adjunta λ_1 é cumprida, isto é, $\lambda_1(1)=0$.

4 | CONCLUSÃO

Neste estudo, demonstrou-se a utilidade do Princípio do Máximo de Pontryagin para a otimização de bioprocessos complexos de produção de antibióticos tais como aqueles conduzidos em modo batelada sob condições não isotérmicas.

A partir da aplicação deste princípio foi possível determinar, utilizando-se métodos numéricos simples tais como os de Runge-Kutta-Gill e de Newton-Raphson, o perfil ótimo de temperatura em cultivos em batelada que maximiza a concentração de antibiótico ao final do processo.

O Princípio do Máximo de Pontryagin mostrou ser uma poderosa e adequada ferramenta para a otimização e o controle de bioprocessos visando à máxima produtividade de bioprodutos. Entretanto, para a aplicação deste princípio é necessário dispor de um modelo matemático, preferencialmente fenomenológico e representativo do bioprocessos, que permita avaliar a factibilidade da solução encontrada para o problema. No presente trabalho, um modelo fenomenológico clássico de um bioprocessos de produção de penicilina foi utilizado, juntamente com o Princípio do Máximo de Pontryagin, para determinar o perfil ótimo de temperatura a ser executado durante a produção em batelada desse antibiótico e a solução encontrada é considerada factível, podendo ser implementada na prática industrial sem grandes dificuldades.

REFERÊNCIAS

BAILEY, J.E.; OLLIS D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals**. 2 ed. New York: McGraw- Hill, 1986.

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

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

OLIVEIRA, S. C. Model-based evolutionary operation design for batch and fed-batch antibiotic production bioprocess. In: **Statistical Approaches With Emphasis on Design of Experiments Applied to Chemical Processes**. INTECH. 2018.

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

SINCLAIR, C.G.; KRISTIANSEN, B. **Fermentation Kinetics and Modelling**. New York: Open University Press, 1987. (Biotechnology series)

AVANÇOS RECENTES E PERSPECTIVAS FUTURAS NA MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE SULFATO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS EM BIORREATOR ANAERÓBIO DE LEITO FIXO OPERADO EM BATELADAS SEQUENCIAIS

Data de aceite: 16/03/2020

Samuel Conceição de Oliveira

(<http://lattes.cnpq.br/2041303049625571>)

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

Arnaldo Sarti

(<http://lattes.cnpq.br/2460595811406704>)

UNESP – Universidade Estadual Paulista,
CEMPEQC–IQ – Centro de Monitoramento
e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis,
Biocombustíveis e Derivados de Petróleo –
Instituto de Química, PPG-QUI – Programa de
Pós-Graduação em Química
Araraquara – SP.

RESUMO: Neste trabalho, avanços em um modelo matemático previamente desenvolvido para o bioprocessamento de remoção de sulfato de águas residuárias industriais em biorreator anaeróbico de leito fixo operado em bateladas sequenciais são apresentados. A principal contribuição foi a proposição de uma equação empírica para descrever o perfil temporal de concentração de H_2S , uma das principais variáveis a ser controlada no bioprocessamento devido à sua toxicidade aos microrganismos.

Os resultados obtidos mostraram que o modo de recirculação do meio reacional no biorreator (contínua ou intermitente) interfere nos valores dos parâmetros cinéticos das principais reações envolvidas no bioprocessamento (acidogênese, metanogênese e sulfetogênese) e que o modelo matemático descreve satisfatoriamente as tendências de comportamento das variáveis de estado modeladas. Analogamente, a equação empírica proposta para descrever os perfis temporais de concentração de H_2S mostrou-se adequada para este fim, representando de forma satisfatória o comportamento experimental desta variável. Finalizando, perspectivas futuras para novos avanços na modelagem matemática do bioprocessamento de remoção de sulfato são delineadas.

PALAVRAS-CHAVE: modelagem matemática, remoção de sulfato, bioprocessamento, biorreator anaeróbico, leito fixo

RECENT ADVANCES AND FUTURE
PERSPECTIVES ON THE MATHEMATICAL
MODELING OF THE SULFATE REMOVAL
PROCESS FROM INDUSTRIAL
WASTEWATER IN FIXED BED ANAEROBIC
BIOREACTOR OPERATED UNDER
SEQUENTIAL BATCHES

ABSTRACT: In this work, advances in a previously developed mathematical model for the bioprocess of sulfate removal from

industrial wastewater in fixed bed anaerobic bioreactor operated in sequential batches are presented. The main contribution was the proposition of an empirical equation to describe the temporal profile of H_2S concentration, one of the main variables to be controlled in the bioprocess due to its toxicity to microorganisms. The results showed that the recirculation mode of the reaction medium (continuous or intermittent) in the bioreactor interferes on the kinetic parameter values of the main reactions involved in the bioprocess (acidogenesis, methanogenesis and sulfetogenesis) and that the mathematical model satisfactorily describes the trends of behavior of modeled state variables. Similarly, the empirical equation proposed to describe the temporal profiles of H_2S concentration was adequate for this purpose, satisfactorily representing the experimental behavior of this variable. Finally, future prospects for new advances in mathematical modeling of the sulphate removal bioprocess are outlined.

KEYWORDS: mathematical modeling, sulfate removal, bioprocess, anaerobic bioreactor, fixed bed

1 | INTRODUÇÃO

As descargas descontroladas diretas ou indiretas de águas residuárias contendo sulfato, em corpos receptores, podem prejudicar a qualidade das águas e interferir no ciclo natural do enxofre. Nas zonas anaeróbias, o íon sulfato é reduzido a sulfeto de hidrogênio, aumentando a demanda química de oxigênio e comprometendo o processo natural de autodepuração (SARTI et al., 2008). Dessa forma, os órgãos de controle ambiental têm exigido que as fontes emissoras de sulfato reduzam as concentrações desse ânion nas águas residuárias.

Processos físicos e químicos de remoção de sulfato incluem desde alternativas de menor custo, como precipitação com sais de cálcio, a processos mais caros como osmose reversa, eletrodialise e nanofiltração. Entretanto, os problemas apresentados por esses processos, especialmente quando as concentrações de sulfato a serem removidas são elevadas, têm motivado a busca por novas tecnologias de tratamento, dentre as quais aquelas baseadas em bioprocessos. Dependendo da concentração de sulfato na água residuária e das restrições legais para emissão do ânion, pode ser necessária a integração de processos físicos e químicos aos processos biotecnológicos visando a uma maior eficiência de tratamento (SARTI et al., 2008).

Bioprocessos anaeróbios são de grande interesse para a completa redução do sulfato em águas residuárias que não contêm doador de elétrons ou fonte de carbono em quantidades suficientes. Para essas águas, é necessária a adição de um doador de elétrons apropriado, cuja seleção deve levar em conta critérios econômicos e ambientais relativos à poluição residual gerada pela formação de subprodutos (SARTI et al., 2008). Baseado neste último critério, compostos orgânicos simples (etanol, metanol) ou gás de síntese (mistura de H_2 , CO e CO_2) têm sido preferidos em detrimento de substratos orgânicos mais complexos (OLIVEIRA; SARTI, 2015).

Em anos recentes, os reatores para remoção de sulfato têm sido projetados com objetivo de maximizar a redução anaeróbia de sulfato. Na presença de sulfato, os microrganismos redutores de sulfato proliferam nos reatores, onde competem com microrganismos metanogênicos e microrganismos homoacetogênicos por substratos comuns tais como hidrogênio, acetato, etanol e metanol (SARTI et al., 2008).

A remoção biológica de sulfato de águas residuárias em sistemas de grande porte ainda está sob investigação uma vez que restam algumas incertezas quanto à estabilidade e à eficiência do processo quando realizado em escala ampliada. Neste contexto, modelos matemáticos tornam-se ferramentas úteis para a compreensão, a operação, a otimização e o controle de tais processos.

Sarti et al. (2010) propuseram um modelo matemático para o processo de remoção de sulfato em biorreator de leito fixo operado em bateladas sequenciais (ASBBR). No modelo, os perfis temporais de concentração de sulfato, do doador de elétrons (no caso etanol) e de produto intermediário (ácido acético expresso como AVT) são modelados a partir de um esquema simples de reações de primeira ordem proposto para o processo. Entretanto, a dinâmica de variação de uma das principais variáveis do processo, a concentração de H_2S , não é modelada, constituindo-se, assim, em um dos objetivos do presente trabalho. O outro objetivo é analisar a aplicabilidade do modelo aprimorado a dados do processo obtidos sob modo de recirculação intermitente do meio reacional, diferente do modo de recirculação contínuo para o qual o modelo original foi concebido e aplicado.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Procedimento Experimental

O efluente foi tratado em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas sequenciais (ASBBR). O ASBBR (escala piloto) foi confeccionado em fibra de vidro ($1,2 m^3$) e preenchido com leito fixo composto de fragmentos irregulares de carvão mineral (40 a 80 mm de diâmetro). A massa de carvão mineral usada para preenchimento do leito foi de 500 kg para um volume de reator de $1,0 m^3$, resultando em um volume de líquido de $0,5 m^3$ e porosidade do leito de 50%. O volume destinado ao *headspace* no ASBBR foi de $0,2 m^3$, sendo o nível de líquido na parte acima do leito de carvão correspondente à metade deste volume ($0,1 m^3$). Desta forma, o volume de líquido tratado por ciclo (batelada) foi de $0,6 m^3$ ($0,5 + 0,1 m^3$). A tubulação de saída do biogás foi imersa em um recipiente de 100 litros de capacidade, contendo solução alcalina de NaOH. A temperatura no reator foi mantida igual à do ambiente, em $28 \pm 8 ^\circ C$.

A agitação da massa líquida no ASBBR foi promovida por recirculação ascendente do meio reacional usando-se uma bomba centrífuga operada a uma vazão de $3,5 m^3 \cdot h^{-1}$. Esta mesma bomba foi empregada para alimentação do reator (afluente) com líquido

proveniente do reservatório de 0,6 m³. O ciclo de operação do ASBBR, com duração de 48 h, compreendeu as etapas de alimentação (1 h), reação (46 h) e descarte (1 h). Na Figura 1 apresenta-se um fluxograma esquemático da operação do ASBBR.

O ASBBR foi inoculado com lodo anaeróbio e mantido em operação durante 30 ciclos, aumentando-se a concentração de sulfato de 0,25 para 0,5 g.L⁻¹ para adaptar a biomassa a estes níveis de concentração desse ânion. Esgoto sanitário foi utilizado como diluente da água residuária visando ajustar as concentrações de sulfato aplicadas ao reator. Nessa primeira fase, apenas esgoto doméstico foi utilizado como fonte orgânica para a redução do sulfato, atingindo-se eficiências de remoção da ordem de 99%. Posteriormente, o reator foi alimentado com águas residuárias contendo 1000 (20 ciclos), 2000 (8 ciclos) e 3000 mg SO₄⁻².L⁻¹ (12 ciclos). Nestas concentrações, o etanol foi utilizado como fonte orgânica para a redução do sulfato e o esgoto, apenas como diluente da água residuária a ser tratada. Após o reator atingir a estabilidade operacional (remoção de sulfato superior a 95%), foram monitorados os perfis temporais ao longo do ciclo, com coletas de amostras de efluente nas três condições pré-determinadas de concentração de sulfato, mantendo a agitação por recirculação contínua do meio durante a fase reacional. Em seguida, foram monitorados os perfis temporais para as concentrações de 1000 e 2000 mg SO₄⁻².L⁻¹, com recirculação intermitente de meio reacional. Esta condição de recirculação intermitente era atingida alternando-se a bomba ligada por 1 hora e desligada por 4 horas, resultando em 12 horas de agitação na etapa de reação.

As amostras coletadas durante o monitoramento dos perfis temporais relativos às diferentes condições operacionais de concentração de sulfato e agitação foram analisadas para determinação de sulfato (método turbidimétrico) e sulfeto total dissolvido (método de azul de metileno). Os ácidos voláteis totais (AVT), expressos como ácido acético, foram analisados conforme metodologia descrita por Sarti et al. (2008) e o etanol por meio de cromatografia gasosa.

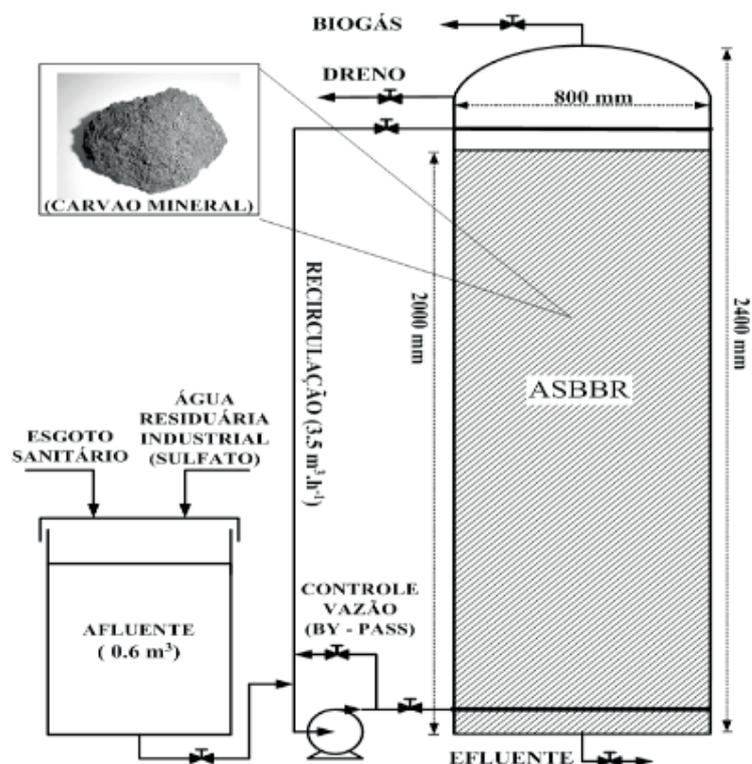
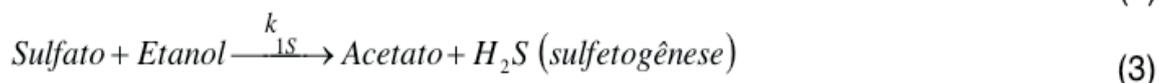
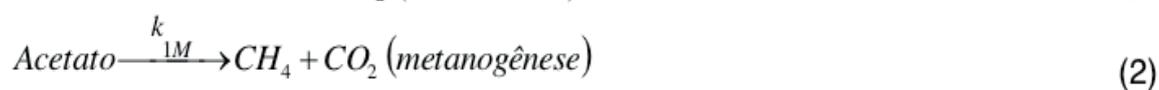
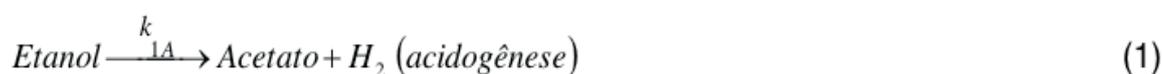


Figura 1 - Fluxograma esquemático da operação do reator ASBBR.

2.2 Modelo Matemático

A proposição do modelo matemático para o processo de tratamento baseou-se no esquema simplificado de rotas metabólicas específicas (reações bioquímicas) para acidogênese, metanogênese e sulfetogênese, na presença de etanol como fonte orgânica redutora do sulfato, e nos correspondentes balanços de massa das espécies reacionais mais importantes (Equações (1)-(8)).



$$\frac{d[\text{Sulfato}]}{dt} = -k_{1S}[\text{Sulfato}] - k_{2S}[\text{Sulfato}] - k_{3S}[\text{Sulfato}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{Etanol}]}{dt} = -k_{1A}[\text{Etanol}] - k_{1S}[\text{Sulfato}] - k_{2S}[\text{Sulfato}] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{Acético}]}{dt} = +k_{1A}[\text{Etanol}] - k_{1M}[\text{Acético}] - k_{3S}[\text{Sulfato}] + k_{1S}[\text{Sulfato}] \quad (8)$$

Em concentrações específicas, o H₂S produzido é tóxico para a maioria dos microrganismos envolvidos na degradação anaeróbia e sua acumulação no meio pode resultar em severa inibição da ação microbiana, levando à falha total do processo de tratamento (SÁ, 2011). A dinâmica de variação da concentração de H₂S é complexa, consistindo de processos biológicos e físicos, tanto na fase aquosa, quanto na fase gasosa (LAHAV et al., 2004). A velocidade de cada um destes processos varia, dentre outros fatores, com as condições de escoamento (quando houver), intensidade de agitação, temperatura e pH (LAHAV et al., 2004). Desta forma, uma abordagem fenomenológica para modelar esta variável pode se tornar difícil devido à complexidade dos processos intervenientes em sua dinâmica de variação, sendo uma abordagem empírica bastante conveniente para este caso. Nesta linha, observa-se experimentalmente que a concentração de H₂S exibe um comportamento de crescimento parabólico durante um dado período inicial de tempo seguido de um decaimento exponencial no período posterior. Assim, a concentração de H₂S foi modelada empiricamente como um produto de duas funções no tempo $f_1(t)$ e $f_2(t)$, as quais representam o comportamento desta variável em cada período separadamente, sendo:

$$f_1(t) = a_1 t^2 \quad (9)$$

$$f_2(t) = a_2 \exp(-\beta t) \quad (10)$$

$$[H_2S] = f_1(t)f_2(t) = (a_1 t^2)[a_2 \exp(-\beta t)] = (a_1 a_2) t^2 \exp(-\beta t) = \alpha t^2 \exp(-\beta t) ; \alpha = a_1 a_2 \quad (11)$$

Os parâmetros cinéticos das Equações (6)-(8) foram estimados separadamente daqueles da Equação (11). Em ambos os casos, os parâmetros foram estimados por regressão não linear utilizando-se o método de Marquardt (CONSTANTINIDES; MOSTOUFI, 1999). Para a integração numérica das Equações (6)-(8) utilizou-se o método de Runge-Kutta-Gill de 4ª ordem (CONSTANTINIDES; MOSTOUFI, 1999). Os parâmetros do modelo original, estimados a partir de dados relativos ao modo contínuo de recirculação de meio reacional, foram reestimados devido à forma de cálculo dos resíduos ter sido modificada neste trabalho. A função minimizada durante a etapa de ajuste de parâmetros foi a somatória dos quadrados dos resíduos entre os valores experimentais e os respectivos valores calculados pelo modelo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Modelagem Matemática

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, o modo de recirculação interfere nos valores dos parâmetros uma vez que estes podem incorporar efeitos

de transferência de massa, os quais são fortemente dependentes das condições de mistura (agitação) no sistema. Além disso, os parâmetros podem variar devido à prevalência da atividade sulfetogênica sobre a metanogênica durante a operação do reator em bateladas sequenciais com o progressivo aumento da concentração inicial de sulfato, o que explica a não ocorrência de algumas reações metabólicas postuladas no modelo devido à inibição verificada em certas condições operacionais de alimentação de sulfato.

Não foi possível estimar um único conjunto de parâmetros para todos os ensaios simultaneamente devido ao ajuste do modelo não ter sido satisfatório quando isso foi feito. Embora os parâmetros pré-exponencial (α) e exponencial (β) possam estar fortemente correlacionados em expressões do tipo da Equação (11), o declínio nos valores destes parâmetros no ensaio de recirculação contínua a $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 3000 \text{ mg/L}$ é principalmente atribuído a fenômenos de inibição do processo que ocorrem nesta condição de operação.

Recirculação	k_{1S} (h^{-1})	k_{2S} (h^{-1})	k_{3S} (h^{-1})	k_{1A} (h^{-1})	k_{1M} (h^{-1})	α ($\text{mgL}^{-1}\text{h}^{-2}$)	β (h^{-1})
Contínua							
SO_4^{2-} : 1000mg/L	0.13749	0.019424	0.034571	0.00000	0.077889	3.1626	0.12555
SO_4^{2-} : 2000mg/L	0.091702	0.01765	0.002866	0.00000	0.042548	3.7229	0.12693
SO_4^{2-} : 3000mg/L	0.063468	0.00000	0.013934	0.00000	0.00000	2.3583	0.080363
Intermitente							
SO_4^{2-} : 1000mg/L	0.10409	0.00000	0.014199	0.0021556	0.0028854	1.3693	0.072978
SO_4^{2-} : 2000mg/L	0.071657	0.00000	0.0076976	0.00000	0.00000	2.1005	0.093043

Tabela 1 - Valores estimados dos parâmetros do modelo matemático para o processo de remoção de sulfato em biorreator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas sequenciais

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentados os perfis experimentais e calculados das variáveis de estado para as diferentes condições de concentração de sulfato na alimentação e de recirculação do meio reacional. Observa-se que, para as diversas condições operacionais aplicadas ao biorreator, o modelo descreve satisfatoriamente as tendências de comportamento das variáveis de estado modeladas. Com relação à equação empírica proposta para descrever o perfil temporal da concentração de H_2S , esta se mostrou adequada para este fim, fornecendo bons ajustes aos dados experimentais desta variável.

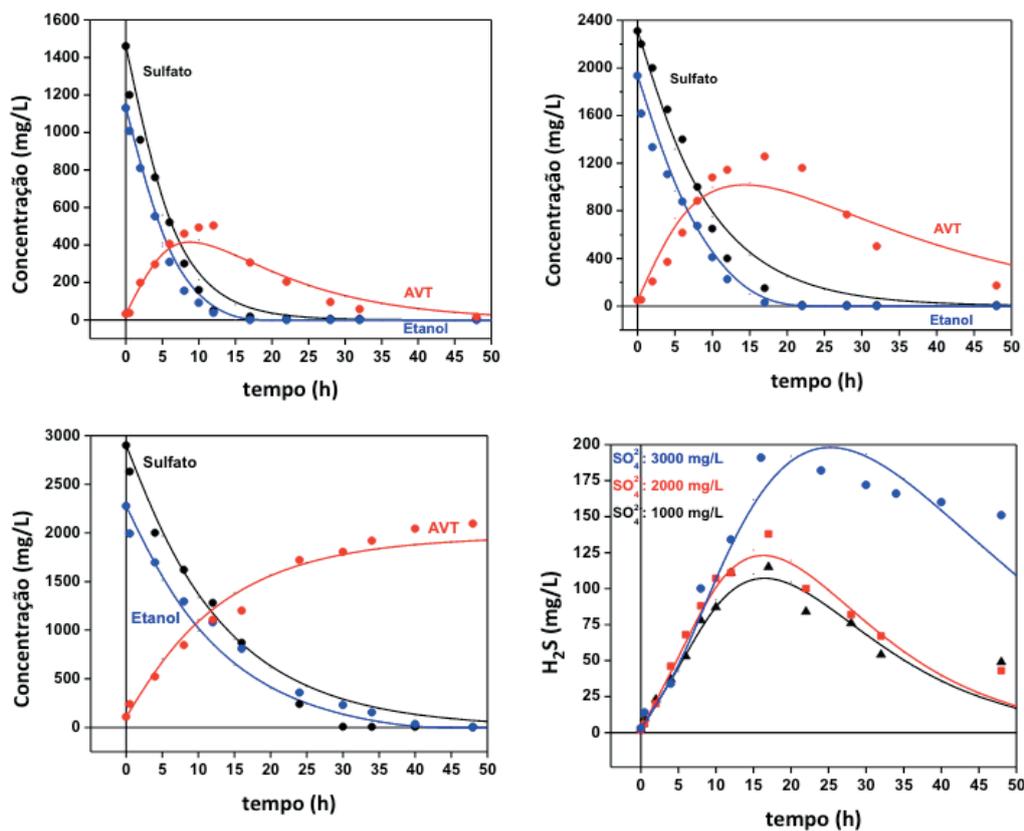


Figura 2 - Perfis experimentais e calculados das variáveis de estado para diferentes concentrações de sulfato na alimentação e recirculação contínua do meio reacional.

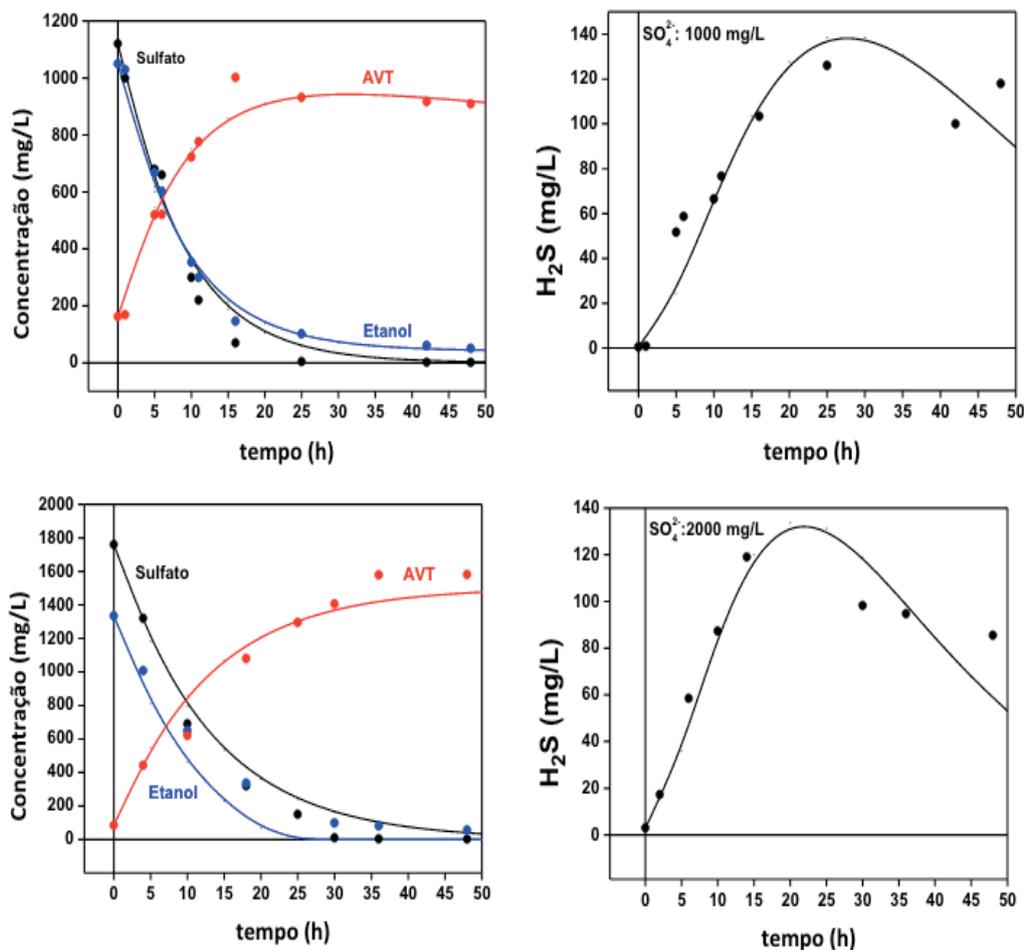


Figura 3 - Perfis experimentais e calculados das variáveis de estado para diferentes concentrações de sulfato na alimentação e recirculação intermitente do meio reacional.

3.2 Perspectivas Futuras

As perspectivas futuras para novos avanços na modelagem matemática do bioprocessamento de remoção de sulfato em ASBRR aqui apresentadas baseiam-se na aplicação da abordagem fenomenológica para descrever a taxa de variação temporal da concentração de H_2S no biorreator. Diferentes formulações, levando em conta os processos de produção e consumo de H_2S , podem ser propostas como aquelas dadas pelas Equações (12) a (15). Nestas formulações, o termo de produção refere-se à geração de H_2S , a partir do sulfato, por todas as reações de sulfetogênese, incluindo as reações incompleta (Equação (3)) e completa (Equações (4) e (5)) enquanto que o termo de consumo difere para cada formulação apresentada.

$$\frac{d[H_2S]}{dt} = (k_{1S} + k_{2S} + k_{3S})[Sulfate] - k_r[H_2S] \quad (12)$$

$$\frac{d[H_2S]}{dt} = (k_{1S} + k_{2S} + k_{3S})[Sulfate] - k_r[H_2S]^n \quad (13)$$

$$\frac{d[H_2S]}{dt} = (k_{1S} + k_{2S} + k_{3S})[Sulfate] - k_L a ([H_2S] - [H_2S]^*) \quad (14)$$

$$\frac{d[H_2S]}{dt} = (k_{1S} + k_{2S} + k_{3S})[Sulfate] - k_L a ([H_2S] - [H_2S]^*)^n \quad (15)$$

Na primeira formulação, Equação (12), o termo de consumo é representado por uma cinética de 1ª ordem. Na segunda formulação, Equação (13), este termo é dado por uma equação do tipo lei de potência, sendo n um parâmetro modulador do decaimento da concentração de H_2S . Na terceira formulação, Equação (14), considera-se que a remoção de H_2S da fase líquida ocorre por um processo de transferência de massa entre as fases líquida e gasosa. A quarta formulação, Equação (15), é uma variante da terceira uma vez que introduz um parâmetro n para modular a força motriz da transferência de massa entre as fases.

Nestas formulações, k_r é um parâmetro que incorpora todos os possíveis processos de remoção de H_2S da fase líquida, $k_L a$ é o coeficiente volumétrico de transferência de H_2S da fase líquida para a fase gasosa e $[H_2S]^*$ é a concentração de saturação de H_2S na fase líquida.

A discriminação entre qual destas formulações é a melhor para descrever a concentração de H_2S dependerá da qualidade do ajuste do modelo completo do bioprocessamento (Equações (6) a (8) e Equação (12), (13), (14) ou (15)) e dos valores dos parâmetros fornecidos por cada uma das formulações, devendo os parâmetros possuírem significado físico, isto é, não serem negativos e nem assumirem valores irreais.

4 | CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser realizadas:

(i) o modo de recirculação contínuo ou intermitente do meio reacional interfere nos valores dos parâmetros cinéticos do modelo proposto;

(ii) o modelo proposto descreveu satisfatoriamente a tendência de comportamento das variáveis de estado nas diversas condições operacionais praticadas no sistema de tratamento;

(iii) a equação proposta para descrever a concentração de H_2S mostrou-se adequada para esta finalidade, embora sendo de natureza empírica e, portanto, de validade restrita ao intervalo de condições experimentais nas quais foi concebida;

(iv) as perspectivas futuras de novos avanços na modelagem matemática do bioprocessamento de remoção de sulfato em ASBBR estão direcionadas para a utilização da abordagem fenomenológica para descrever os perfis temporais de concentração de H_2S no interior do biorreator.

REFERÊNCIAS

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

LAHAV, O.; LU, Y.; SHAVIT, U.; LOEWENTHAL, R.E., 2004. **Modeling hydrogen sulfide emission rates in gravity sewage collection systems**. J. Environ. Eng-ASCE 130(11), 1382-1389.

OLIVEIRA, S. C.; SARTI, A. **Avanços em um modelo matemático para o processo de remoção de sulfato em biorreator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas sequenciais**. In: Anais do XX SINAFERM (Simpósio Nacional de Bioprocessos) e XI SHEB (Simpósio de Hidrólise Enzimática de Biomassa), Fortaleza, CE, 2015.

SÁ, L. M., 2011. **Modelagem matemática da formação e emissão do gás sulfídrico no tratamento de esgotos domésticos**. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, UFES.

SARTI, A.; SILVA, A.J.; CÔRTEZ, R.S.; FORESTI, E., 2008. **Remoção de sulfato de águas residuárias industriais em reator anaeróbio de leito fixo operado em bateladas sequenciais**. Eng. sanit. ambient. 15(1), 15-22.

SARTI, A.; POZZI, E.; CHINALIA, F. A.; ONO, A.; FORESTI, E., 2010. **Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater**. Process Biochem. 45, 164-170.

SOBRE A ORGANIZADORA

Ms. Jéssica Verger Nardeli: Possui graduação em Química Bacharel com Atribuições Tecnológicas pela Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD (2012), com Mestrado em Química pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Química de Araraquara, SP (2014). Desenvolveu estágio de pesquisa no exterior durante o Mestrado e Doutorado na Universidade de Lisboa - Instituto Superior Técnico de Lisboa - IST, Lisboa, Portugal. Atualmente desenvolve Doutorado pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Instituto de Química de Araraquara, SP. Revisora dos periódicos indexados: *Corrosion* e *Advanced Engineering Forum*. Tem experiência na área de Química, Engenharia Química, Engenharia de Materiais com ênfase em Química de Materiais e Eletroquímica. Atualmente a autora tem se dedicado nos seguintes temas: revestimentos contra corrosão, revestimento orgânico, síntese, tratamento de superfície, polímeros, poliuretano, química verde, estudo eletroquímico, caracterização de superfície, caracterização eletroquímica convencional e localizada, revestimento self-healing, smart coating. Possui experiência nas técnicas: *Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR)*, *Optical Microscope - OM*, *Scanning Electron Microscopy - SEM*, *Adhesion tests*, *Raman*, *Nuclear Magnetic Resonance - NMR*, *Atomic Force Microscopy - AFM*, *Thermogravimetric Analysis - TGA*, *Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS*, *Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy - LEIS* and *Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET coupled with the Scanning Ion-selective Electrode Technique - SIET*.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Aedes aegypti 181, 182, 189, 190, 191
Algoritmo 37, 49, 64, 65, 69, 76, 77, 78, 90, 92, 192, 197, 199, 201, 210
Análise do coeficiente de sensibilidade 66, 67, 78, 83, 91, 93
Atividade alelopática 164, 165, 166, 171
Atividade fitotóxica 173, 174

B

Balanço Populacional 59, 60, 61, 62, 63, 70, 73, 74, 75, 83, 84

C

Carvão mineral 26, 28, 32, 33, 220
Coeficiente de aglomeração 62, 63, 65, 66
Comportamento reológico 34, 36, 38, 40, 41, 42, 43
Concentrador solar 1, 3, 4, 5, 9, 11
Concentrador solar biangular 1, 3, 4, 11
Conselho Regional de Química 152, 153
Curva de ruptura 85, 86, 87, 89, 96, 97, 192, 194, 201, 202
Custos de produção 140, 141, 142, 143, 144, 145, 148, 150

E

Energia solar 1, 3, 5, 6, 10, 11
Energias renováveis 1, 2
Ensino 32, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 159, 160, 161, 162, 164, 173
Extração sólido-líquido 1, 2, 3, 4

F

Fibras de coco 100, 102, 103, 105, 106, 107, 109, 112, 113, 114, 115
Fiscalização do CRQ 152, 153

G

Gaseificação do carvão 26, 32

H

Hidrólise de matérias graxas 44, 45, 46, 56

I

Imobilização de lipase 12, 21, 23

J

Jogos didáticos 130, 131, 133, 134, 138

L

Larvicidal activity 181, 183, 186, 187, 190

Lixiviação 1, 2, 3, 5, 6

Lixiviação assistida por energia solar 5, 6

M

Maceração 40, 100, 101, 102, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 168

Modelo de balanço populacional 62, 63, 73, 83

Monte Carlo via Cadeia de Markov 59, 60, 64, 67, 70, 73, 74, 76, 79, 83, 85, 89, 97

O

Óleo de Baru 1, 6, 9, 10

Oxidação do tolueno 116, 121

P

Perda ao fogo 26, 27, 29, 30, 31, 32

Polpa de cupuaçu 34, 36, 37, 38, 40, 41, 42

Processo de adsorção 85, 86, 87, 89, 97, 192, 194

Q

Quiz educativo 159, 160, 161, 162

R

Reação de dupla troca 123, 125

Reamostragem por importância 192

Resíduo agroindustrial 12, 14

Resíduo agroindustrial do café 12

S

Simulador de processos 116, 117

Sistemas particulados 10, 59, 60, 65, 70, 151

Superpro Designer 140, 141, 143, 144, 148, 150

Sustentabilidade 1, 114

T

Tabela Periódica 130, 131, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 159, 160, 161, 163

Taxa de crescimento por coagulação 66

U

Unidade experimental de extração sólido-líquido 4

V

Variáveis de estado 44, 45, 47, 51, 54, 55, 56, 57, 74, 75, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 85, 192, 194, 196, 202, 203, 206, 210, 218, 224, 225, 227

 **Atena**
Editora

2 0 2 0