

Avanços das Pesquisas e Inovações na Engenharia Química

Jéssica Verger Nardeli
(Organizadora)

Avanços das Pesquisas e Inovações na Engenharia Química

Jéssica Verger Nardeli
(Organizadora)

2020 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2020 Os autores

Copyright da Edição © 2020 Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação: Karine de Lima

Edição de Arte: Lorena Prestes

Revisão: Os Autores



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

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso
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 de 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

Prof^a Dr^a Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
 Prof^a Dr^a Andrezza Miguel da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
 Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
 Prof^a Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
 Prof^a 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
 Prof^a 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
 Prof^a Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
 Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
 Prof^a Dr^a 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
 Prof^a Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
 Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
 Prof^a 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
 Prof^a Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
 Prof^a Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
 Prof^a Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
 Prof^a Dr^a 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
 Prof^a 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
 Prof^a Ma. Renata Luciane Posaque Young Blood – UniSecal
 Prof^a 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 1
[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 978-65-86002-53-9
 DOI 10.22533/at.ed.539202003

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 1” 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 de forma categorizada trabalhos, pesquisas que transiram nos vários caminhos da engenharia química de forma mais aplicada tanto para pesquisa como indústria.

O objetivo central foi apresentar de forma categorizada e clara estudos correlacionados a estudo cinético, termodinâmico, físico-químico, caracterização de materiais por meio de várias técnicas (Microscopia eletrônica de varredura, análise de difração de raio-X dentre outras) e abordagens (tamanho de partícula, tratamento estatístico) desenvolvidos em diversas instituições de ensino e pesquisa do país. Em todos esses trabalhos a linha condutora foi o aspecto relacionado à caracterização, aplicação, 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 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 1” 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
RESINA BENZOXAZINA: OBTENÇÃO E POTENCIAL DE APLICAÇÃO NO SETOR AEROESPACIAL	
Cirlene Fourquet Bandeira	
Aline Cristina Pereira Trofino	
Sérgio Roberto Montoro	
Michelle Leali Costa	
Edson Cocchieri Botelho	
DOI 10.22533/at.ed.5392020031	
CAPÍTULO 2	13
ANÁLISE MORFOLÓGICA E LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO	
Bruno Marques Viegas	
Keize Lorena Martins dos Passos	
Edilson Marques Magalhães	
Josiel Lobato Ferreira	
Diego Cardoso Estumano	
José Antônio da Silva Souza	
Emanuel Negrão Macêdo	
DOI 10.22533/at.ed.5392020032	
CAPÍTULO 3	24
ESTUDOS CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA UTILIZAÇÃO DE MESOCARPO DE COCO VERDE NA REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO EM SOLUÇÃO	
César Augusto Canciam	
Nehemias Curvelo Pereira	
DOI 10.22533/at.ed.5392020033	
CAPÍTULO 4	36
ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DE LICORES DE CUPUAÇU (<i>THEOBROMA GRANDIFLORUM</i> SCHUM) COMERCIALIZADOS EM BELÉM DO PARÁ	
João Pedro dos Reis Lima	
Allyson Allennon Pinheiro do Rosário	
José Marcos Nobre de Moura Junior	
Ewerton Carvalho de Souza	
Ivan Carlos da Costa Barbosa	
Ewerton Reginaldo dos Santos Neves	
Ronaldo Magno Rocha	
Charles Alberto Brito Negrão	
Regina Celi Sarkis Müller	
Antonio dos Santos Silva	
DOI 10.22533/at.ed.5392020034	
CAPÍTULO 5	45
INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS NA ELEVAÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO DE SOLUÇÕES DE LEITE/SACAROSE	
Marcio Augusto Ribeiro Sanches	
Rodrigo Rodrigues Evangelista	
Daniele Penteadó Rosa	
Tiago Carregari Polachini	
Javier Telis Romero	
DOI 10.22533/at.ed.5392020035	

CAPÍTULO 6 54

CINÉTICA DE SECAGEM DE *Alpinia zerumbet* E INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DO SEU ÓLEO ESSENCIAL

Paulo Sérgio Santos Júnior
Gustavo Oliveira Everton
Amanda Mara Teles
Bárbara De Souza Silva
Harvey Alexander Villa-Veléz
Adenilde Nascimento Mouchrek
Victor Elias Mouchrek Filho

DOI 10.22533/at.ed.5392020036

CAPÍTULO 7 66

OSCILAÇÕES AMORTECIDAS EM SISTEMAS DE PARTÍCULAS COM MEMÓRIA ACOPLADA

Jair Rodrigues Neyra
Rafael Santos da Costa
José Rodrigues de Souza Chaves Gonçalves
Marcos Vinicius de Souza Araújo
Paulo Gerson da Cruz Ferreira
Vinícius Frantinne Brito Alves
Waldemar Monteiro de Moura
Eliton Lima Rocha
Maria Liduína das Chagas
Thiago Rafael da Silva Moura

DOI 10.22533/at.ed.5392020037

CAPÍTULO 8 79

NANOPARTÍCULAS DE FE E PY COMO CATALISADORES DA LIQUEFAÇÃO DO CARVÃO

Rafael Santos da Costa
Jair Rodrigues Neyra
José Rodrigues de Souza Chaves Gonçalves
Marcos Vinícios de Souza Araújo
Paulo Gerson da Cruz Ferreira
Vinícius Frantinne Brito Alves
Waldemar Monteiro de Moura
Andrew Nunes de Barros Reis
Maria das Graças Dias da Silva
Marcos Lima Cardoso
Thiago Rafael da Silva Moura

DOI 10.22533/at.ed.5392020038

CAPÍTULO 9 90

ANÁLISE E DIMENSIONAMENTO ÓTIMO DE DECANTADOR HORIZONTAL CENTRÍFUGO PARA SEPARAÇÃO DE SISTEMAS CONTENDO FASE OLEOSA DISPERSA

Alex Vazzoler

DOI 10.22533/at.ed.5392020039

CAPÍTULO 10 99

LIPASE EXTRACELULAR DO FUNGO *METARHIZIUM ANISOPLIAE* PRODUZIDA A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRAIS

Fabriele de Sousa Ferraz
Laiane Martins Duarte
Isadora Souza Santos Dias
Lina María Grajales

DOI 10.22533/at.ed.53920200310

CAPÍTULO 11 107

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE ESFERAS POROSAS DE QUITOSANA NA ADSORÇÃO DE NÍQUEL EM SOLUÇÃO AQUOSA

Flávia Cristina Cardoso Dória
Elaine Cristina Nogueira Lopes de Lima

DOI 10.22533/at.ed.53920200311

CAPÍTULO 12 123

ADSORÇÃO DO COBRE II A PARTIR DA ATIVAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE BURITI (MAURITIA FLEXUOSA)

Larissa Tavares Esquerdo
Brenda Thayssa Figueira Daniel
Yuri Leon dos Santos Silva
Elinaldo Silva Caldas
Alacid do Socorro Siqueira Neves
Reginaldo Sabóia de Paiva
Disterfano Lima Martins Barbosa

DOI 10.22533/at.ed.53920200312

CAPÍTULO 13 131

ISOTERMAS DE SORÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINAMICAS DO ABIU (*POUTERIA CAIMITO*)

Emilio Émerson Xavier Guimarães Filho
Ronaldo Maison Martins Costa
Julles Mitoura dos Santos Junior
Nathalia Cristina Ramos Lima
Audirene Amorim Santana

DOI 10.22533/at.ed.53920200313

CAPÍTULO 14 143

CARACTERIZAÇÃO DO OITI *LICANIA TOMENTOSA* (BENTH.) E COMPARAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS POR DIFERENTES MÉTODOS DE SECAGEM

Ianê Valente Pires
Tatyane Myllena Souza da Cruz
Gisélia de Sousa Nascimento
Natasha Cunha
Antonio Manoel da Cruz Rodrigues
Heloisa Helena Berredo Reis de Medeiros

DOI 10.22533/at.ed.53920200314

CAPÍTULO 15 153

EFEITO DO TEOR E DO TIPO DE DOPANTE (MG OU MN) NAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO DESTINADOS A WGRS

Larissa Soares Lima
Mariana Santos Rodrigues
Rodrigo Ribeiro de Souza
Maurício de Almeida Pereira
Maria Luiza Andrade da Silva

DOI 10.22533/at.ed.53920200315

CAPÍTULO 16 164

RESÍDUOS DE FERRO E ALUMÍNIO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Gabriel da Cruz Oliveira
Lucas Rezende Almeida

Willian Rayol da Silva
Bruno Henrique Alves Mendes
Brenda Thayssa Figueira Daniel
Deibson Silva da Costa
Reginaldo Sabóia de Paiva

DOI 10.22533/at.ed.53920200316

CAPÍTULO 17 172

DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA DE BAGAÇO DE MANDIOCA (BLBM)

Rodrigo Rodrigues Evangelista
Tiago Carregari Polachini
Juan A. Cárcel
Javier Telis-Romero
Antonio Mulet

DOI 10.22533/at.ed.53920200317

CAPÍTULO 18 184

DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA DE CASCA DE MANDIOCA (BLCM)

Marcio Augusto Ribeiro Sanches
Tiago Carregari Polachini
Juan A. Cárcel
Antonio Mulet
Javier Telis-Romero

DOI 10.22533/at.ed.53920200318

CAPÍTULO 19 196

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA DE BAGAÇO DE MANDIOCA E DE CASCA DE MANDIOCA: INFLUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Tiago Carregari Polachini
Maria Júlia Neves Martins
Antonio Mulet
Javier Telis-Romero
Juan A. Cárcel

DOI 10.22533/at.ed.53920200319

CAPÍTULO 20 209

ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA GRANULOMETRIA DA LAMA VERMELHA NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

Eryck Eduardo Simplicio dos Santos
Victor Hugo Mafra Monfredo Ferreira
Brenda Thayssa Figueira Daniel
Bruno Henrique Alves Mendes
Deibson Silva da Costa

DOI 10.22533/at.ed.53920200320

SOBRE A ORGANIZADORA..... 217

ÍNDICE REMISSIVO 218

RESINA BENZOXAZINA: OBTENÇÃO E POTENCIAL DE APLICAÇÃO NO SETOR AEROESPACIAL

Data de submissão: 05/02/2020

Data de aceite: 11/03/2020

Edson Cocchieri Botelho

Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho, Departamento de Materiais e Tecnologia

Guaratinguetá – São Paulo

<https://orcid.org/0000-0001-8338-4879>

Cirlene Fourquet Bandeira

Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho, Departamento de Materiais e Tecnologia

Guaratinguetá – São Paulo

<http://lattes.cnpq.br/0337596657877962>

Centro Universitário de Volta Redonda, Departamento de Engenharia Ambiental

Volta Redonda – Rio de Janeiro

<http://lattes.cnpq.br/0337596657877962>

Aline Cristina Pereira Trofino

Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho, Departamento de Materiais e Tecnologia

Guaratinguetá – São Paulo

<http://lattes.cnpq.br/1226546668500566>

Sérgio Roberto Montoro

Centro Universitário de Volta Redonda, Departamento de Engenharia Ambiental

Volta Redonda – Rio de Janeiro

<http://lattes.cnpq.br/4765633201004287>

Michelle Leali Costa

Universidade Estadual Paulista – Júlio de Mesquita Filho, Departamento de Materiais e Tecnologia

Guaratinguetá – São Paulo

<https://orcid.org/0000-0001-9492-8544>

RESUMO: As polibenzoxazinas constituem uma nova classe de resinas fenólicas termorrígidas que surgiram nas últimas décadas, superando as propriedades das tradicionais resinas epóxi e fenólicas aplicadas na indústria aeroespacial. Estas vem sendo consideradas como uma excelente alternativa para aplicações que requerem altas temperaturas, combinando um número singular de elevadas propriedades, tais como excelentes propriedades físicas e mecânicas a altas temperaturas, em meios úmidos, baixa flamabilidade, elevada temperatura de transição vítrea, baixa contração na cura, além de serem armazenadas a temperatura ambiente e não produzirem subprodutos tóxicos durante sua cura. Assim, o presente artigo, objetiva, após discorrer sobre as definições que concernem esta classe de resina, apresentar uma revisão da literatura sobre a obtenção, propriedades e aplicações na área aeroespacial das resinas polibenzoxazinas, relacionando-as com o método de produção empregado, morfologia final e propriedades decorrentes da formação

de seus compósitos.

PALAVRAS-CHAVE: Benzoxazina, termofixos, propriedades superiores.

BENZOXAZINE RESIN: OBTAINING AND POTENTIAL OF APPLICATION IN THE AEROSPACE AREA

ABSTRACT: The polibenzoxazines constitute a new class of phenolic thermosetting resins that have emerged in recent decades, exceeding the traditional properties of epoxy and phenolic resins applied in the aerospace industry. They have been considered as an excellent alternative for applications that requires high temperatures, combining a singular number of high properties such as excellent physical and mechanical properties at high temperatures, in wet environment, low flammability, high glass transition temperature, low shrinkage in cure, and stored at room temperature do not produce toxic sub products during cure. Thus, this article aims, after discoursing about the definitions that concern to this class of resin, to present a review of the literature on the acquisition, properties and applications of aerospace resins polibenzoxazines, relating them to the used production method, final morphology and properties resulting of the composites formation.

KEYWORDS: Benzoxazines, thermoset matrices, superior properties.

1 | INTRODUÇÃO

Desde a sua introdução, no início do século XX, as resinas fenólicas desempenham um importante papel em uma vasta área de aplicações, abrangendo desde materiais de consumo convencionais e artefatos de construção civil até componentes para indústria aeroespacial de alta tecnologia (PILATO; MICHNO, 1994; REGHUNADHAN NAIR, 2004; COSTA, 2018).

Este mérito é devido ao fato de que essas resinas apresentam diversas características desejáveis, podendo-se destacar principalmente: elevada resistência química; boas propriedades elétricas e mecânicas. Além disso, estas resinas apresentam elevada resistência a altas temperaturas, podendo serem utilizadas a estas temperaturas por um longo período sem que ocorra sua decomposição (HAIK, 1995; REGHUNADHAN NAIR, 2004).

A resina fenólica tornou-se uma matriz adequada para ser utilizada na produção de laminados termorrígidos aplicados, principalmente, em interiores de aeronaves, principalmente em aplicações as quais há a necessidade de se utilizar um material com elevada resistência ao calor. Associado a esta característica, esta matriz termorrígida também vem se destacando quanto à sua aplicação em aeronaves, por ser um material que apresenta como características: autoextinguibilidade em relação ao fogo; baixas emissões de calor e fumaça durante sua queima e resistência à temperatura. Por este motivo, estruturas internas de aeronaves, tais como teto, painéis laterais, poltronas e

divisórias, vêm sendo atualmente revestidas pela resina fenólica (HAIK, 1995).

Entretanto, essa classe de resinas apresenta limitações, tais como: fragilidade e liberação de subprodutos (água e amônia) durante a sua polimerização, requer catalisadores de elevada toxicidade e possui curto tempo de prateleira; devendo-se, no caso de sua utilização na formulação de pré-impregnados, ser armazenada sob refrigeração de aproximadamente -18°C para desacelerar o processo de cura. Mesmo assim, esta resina apresenta um período de validade não superior a 6 meses (GHOSH; KISKAN; YAGCI, 2007; OLIVEIRA, 2018; PEREIRA, 2011).

As polibenzoxazinas constituem uma nova classe de resinas fenólicas termorrígidas, que surgiram nas últimas décadas, superando as propriedades das tradicionais resinas epóxi e fenólicas aplicadas na indústria aeroespacial. As polibenzoxazinas associam as propriedades térmicas e de retardante de chama das fenólicas e as propriedades mecânicas da epóxi. Desta forma, geram materiais poliméricos e compósitos de elevado desempenho, com alta resistência a temperatura, estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas, elevada temperatura de transição vítrea, baixa absorção de umidade, além de não necessitarem de catalisadores e não gerarem subprodutos durante sua cura, podendo ser armazenadas em condições ambientes (AGAG; TAKEICHI, 2006; CHERNYKH; LIU; ISHIDA, 2006; ISHIDA; ALLEN, 1996; NAKAMURA; ISHIDA, 2009).

Dentro deste contexto, as resinas polibenzoxazinas são excelentes candidatas a substituírem as atuais matrizes termorrígidas utilizadas na obtenção de compósitos de elevado desempenho, tanto reforçados com fibras de carbono quanto com estruturas nanométricas. Pouco material, na língua portuguesa, encontra-se disponível sobre as resinas benzoxazinas, suas propriedades e seu potencial de aplicação. Assim, o presente trabalho tem como objetivo apresentar um breve resumo sobre a química das resinas benzoxazinas, sua obtenção, principais propriedades físico-químicas e possibilidades de aplicação.

2 | SÍNTESE E CURA

As resinas benzoxazinas foram sintetizadas pela primeira vez em 1944 por Holly e Cope. Entre 1950 e 1960, Burke e seus colaboradores sintetizaram vários tipos de resinas benzoxazinas e naftoxazinas com fins medicinais, destinadas ao combate de tumores (ISHIDA; AGAG, 2011).

A síntese desta resina pode ser realizada por meio da mistura de formaldeído, derivado fenólico e uma amina primária (Figura 1) (PEREIRA, 2011; SHEN, 1995; WANG; ISHIDA, 2002). As matérias-primas utilizadas neste caso geralmente são de baixo custo e encontram-se comercialmente disponíveis, o que permite uma grande variedade de produtos e flexibilidade na aplicação final (BANDEIRA, 2015; CHERNYKH; AGAG; ISHIDA, 2009; CHERNYKH, LIU; ISHIDA, 2006).

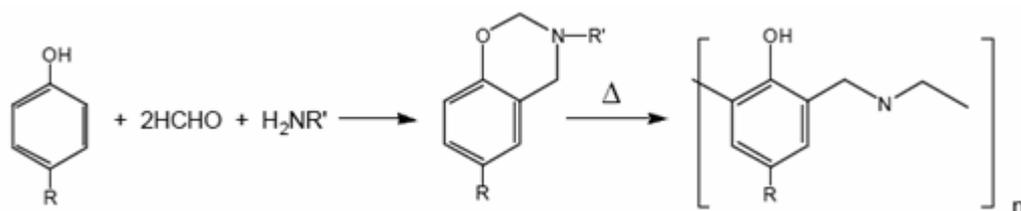


Figura 1. Mecanismo simplificado da síntese da resina benzoxazina (PEREIRA, 2011).

Como pode ser observado a partir da Figura 1, os anéis oxazinas combinados com anéis aromáticos agem como grupos funcionais reativos para a síntese das resinas benzoxazinas. O processo de cura do monômero ocorre com o auxílio de calor ou de um catalisador apropriado, sendo que neste processo ocorre a abertura do anel de oxazina, por polimerização catiônica, por meio de um cátion imínio (imina protonada) e um intermediário poliéter que rapidamente sofre rearranjo da cadeia principal, resultando no polímero final tipo fenólico: a benzoxazina (Figura 2) (PEREIRA, 2011). Diversas patentes descrevem a síntese da benzoxazina pura bem como da benzoxazina tenacificada ou produzida na forma de blends poliméricas (USA Patent 2008/0302471A1) (TSUEI, 2008).

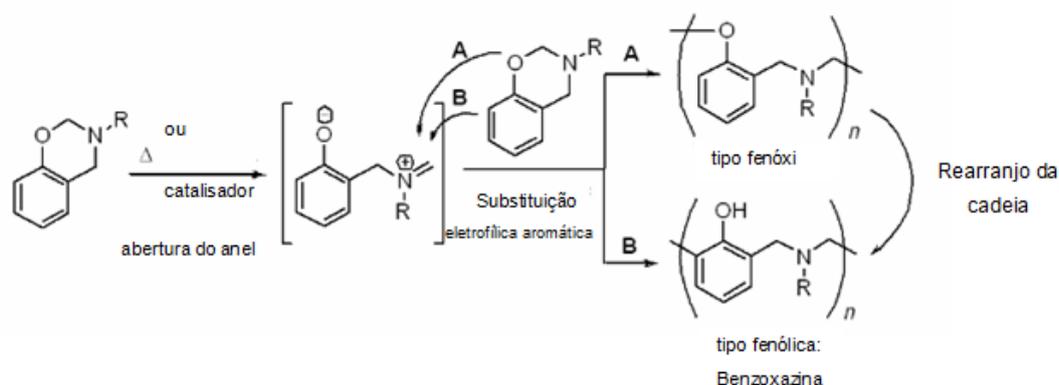


Figura 2. Mecanismo simplificado da cura da resina benzoxazina (PEREIRA).

Riess e seus colaboradores (1985) observaram que a reação de polimerização ocorre preferencialmente na região *orto* do que nas posições *meta* e *para* do fenol. No entanto, a partir destes trabalhos foi demonstrado que a reação na posição *para* é possível, desde que exista uma maior energia de ativação e uma menor taxa de reação nesta posição quando comparado à posição *orto*. Outros pesquisadores também indicaram que a posição *meta* pode ser reativa quando esta é submetida a elevadas temperaturas e/ou longo tempo de polimerização (ALLEN; ISHIDA, 2009; RIESS et al., 1985).

A grande variedade de possibilidade de radicais na resina benzoxazina, representados na reação por R, permite obter resinas com os mais diferentes tipos de comportamentos térmico e mecânico. Deve-se ressaltar que uma das grandes

vantagens da utilização da resina benzoxazina em relação à resina fenólica é que estas não liberam subprodutos na reação de polimerização, como pode ser observado na Figura 2, sendo que a sua cura ocorre a partir da abertura do anel, enquanto que a resina fenólica ocorre por uma reação de condensação (AGAG; TAKEICHI, 2006; ISHIDA; RODRIGUEZ, 1995; SHEN, 1995).

Assim, da mesma forma como ocorre nas resinas fenólicas convencionais, uma formulação de resina benzoxazina pode ser facilmente curada em autoclaves convencionais disponíveis na indústria aeroespacial (temperatura final de cura 180°C), necessitando apenas, em alguns casos, de uma pós-cura (no máximo de 220°C, sem pressão) (LI; LEHMANN; WONG, 1995).

Ishida e Rodriguez (1995) estudaram a cinética de cura da resina benzoxazina por DSC e relataram um mecanismo de cura autocatalítico, sendo válido para os estágios iniciais de sua cura, antes do controle da difusão. Os autores encontraram uma energia de ativação entre 102 e 116 kJ.mol⁻¹, com uma ordem global de reação de aproximadamente 2. Algumas evidências de experimentos isotérmicos e dinâmicos sugeriram a ocorrência de outros rearranjos estruturais na resina a temperaturas elevadas, provavelmente acima de 180°C, onde há as maiores taxas de reação (ISHIDA; RODRIGUEZ, 1995).

Em 2001, Shi e seus colaboradores sintetizaram um compósito nanoestruturado de benzoxazina/montemorilonita (MMT) e estudaram a cinética de cura por métodos isotérmicos. Os resultados evidenciaram um modelo autocatalítico, especialmente quando a temperatura de cura encontra-se entre 170 e 180°C, o que não é observado na resina benzoxazina pura. A razão pela qual o modelo autocatalítico melhor se ajustou na descrição da cinética de cura da benzoxazina/MMT pode estar relacionada com o fato do MMT agir como catalisador da reação de cura, reduzindo, assim, a barreira da energia de ativação da reação de cura (ISHIDA; AGAG, 2011).

Em 2010, Jubsilp e outros, estudaram a cinética de cura do copolímero de benzoxazina e da resina epóxi por métodos dinâmicos por DSC. Os parâmetros cinéticos e os modelos de cinética da cura foram examinados pelo método isoconversional de Flynn Wall-Ozawa e Friedman. Os copolímeros produzidos mostraram duas reações dominantes na cura. A primeira reação, em temperatura mais baixa, foi atribuída à reação entre os monômeros de benzoxazina, e a segunda corresponde à formação de uma eterificação entre o grupo hidroxila da polibenzoxazina e do grupo epóxi. Segundo os autores, o modelo cinético autocatalítico é o que melhor descreveu a reação de cura deste copolímero (JUBSILP, 2010; PEREIRA, 2011).

Yu e outros (2002) estudaram a cinética de cura da resina benzoxazina por meio de ensaio de torção (*Torsional Braid Analysis*, TBA), um método que permite a obtenção da avaliação do comportamento reológico, sendo capaz de medir a resposta dinâmico-mecânica dos termorrígidos durante a cura ou mesmo dos materiais curados. A partir deste trabalho, os autores concluíram que a reação de cura da resina benzoxazina ocorre entre 148 e 237°C e que com o aumento da temperatura, o sistema de cura

atinge a região de amolecimento, de gelificação e da temperatura de transição vítrea. Os autores também observaram que na temperatura de cura de 210°C ocorrem duas transições vítreas (Tg) secundárias além da transição primária (YU, 2002).

A natureza autocatalítica da resina benzoxazina relatada por todos os autores anteriormente apresentados (BANDEIRA, 2015; COSTA, 2018; PEREIRA, 2011;) pode ser explicada pela geração de grupos fenólicos livres, no início da reação de polimerização quando há abertura do anel benzoxazina, o que acelera o processo de cura (ISHIDA; RODRIGUEZ, 1995).

3 | PROPRIEDADES

Cada vez mais, polímeros resistentes a elevadas temperaturas vêm sendo desenvolvidos com o propósito de serem utilizados em diversas aplicações, tais como isolantes em componentes micro-eletrônicos e estruturas internas aeroespaciais. Dentre os diversos exemplos de polímeros termorrígidos resistentes a altas temperaturas que vem sendo comercializados podem ser citadas as resinas epóxi, fenólicas, bismaleimidadas e poliimidadas (AGAG; TAKEICHI, 2006; NAKAMURA; ISHIDA, 2009; PEREIRA, 2011; SHEN, 1995).

As resinas benzoxazinas apresentam propriedades físico-químicas e mecânicas similares a de outros polímeros de alto desempenho, conforme pode ser observado na Tabela 1 (LI; LEHMANN; WONG, 2020; PEREIRA, 2011; SHEN, 1995), com as vantagens anteriormente citadas. Além disso, estudos mostram que a resina benzoxazina quando comparada a outros polímeros tradicionais de alto desempenho apresenta menor índice de inflamabilidade, propriedade esta, muito atrativa para indústria aeroespacial (ISHIDA; RODRIGUEZ, 1995; TAKEICHI; AGAG, 2006).

Propriedades da resina pura	Benzoxazina	Epóxi (Estado da arte)
Densidade (g.m ⁻³)	1,09 a 1,21	1,26
Contração volumétrica (%)	-1,8 a 1,0	5
Absorção de umidade ¹⁾ (peso %)	1 a 2	4
Tg @ G' Onset, Quente/Úmido (°C)	160 a 267	140
Resistência à compressão (MPa)	214 a 234	221
Módulo de compressão (GPa)	4,1 a 4,7	3,5
G _{1C} Tenacidade à fratura (modo 1) (J/m ²)	160 a 500	350

1) Condicionado úmido: 3 dias de imersão - água em ebulição.

Tabela 1. Propriedades físicas e mecânicas da resina benzoxazina pura em comparação com a resina epóxi (LI; LEHMANN; WONG, 2020).

A Tabela 2 compara as propriedades dos laminados obtidos a partir da resina benzoxazina com o estado da arte da resina epóxi, ambos preparados via método

RTM (*Resin Transfer Molding*). A partir destes dados pode ser observado que quando comparados os valores de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS) de ambas as resinas, os valores observados são praticamente os mesmos, entretanto, em situações onde temperaturas elevadas e resistência a absorção de água são requeridas, pode ser observado a superioridade das resinas benzoxazinas, sendo evidenciado aumentos de até 10% nos valores de resistência ao cisalhamento interlaminar. Um comportamento similar ocorre quando se compara os valores de temperatura de transição vítrea e resistência a compressão após impacto (CAI) dentre ambos os sistemas de resina, sendo observado, nestes casos, aumentos de 15% e 12%, respectivamente (LI; LEHMANN; WONG, 2020).

As propriedades do prepreg unidirecional de benzoxazina/fibra de carbono (FC) e do prepreg que utiliza benzoxazina/tecido de fibra de carbono são mostradas nas Tabelas 3 e 4 respectivamente. A coluna denominada requisitos representa as exigências primárias para aplicação de prepregs em estruturas aeroespaciais. Estas formulções, em particular, cumpriram todas as exigências para utilização em estruturas aeroespaciais, exceto as do teste CAI (Compression After Impact) (LI; LEHMANN; WONG, 2020).

Propriedades	Condicionado, Condições de Teste	Epóxi (Estado da arte)	Benzoxazina
Tenacificante		Termoplástico	Benzoxazina
	MEK ²⁾ /RT/1h, RT ³⁾	60	60
	Seco, RT	60	60
	Seco, 120 °C	28	60
ILSS (MPa)	Água 100 °C/2h, 70 °C	60	68
	70°C /85% R. H. ⁴⁾ , 70 °C	60	67
	Seco	160	190
Tg onset E' (°C)	70°C /85% R. H.	140	170
Resistência CAI (MPa)	Seco, RT	200	227

²⁾ MEK – Metil Etil Cetona; ³⁾ Temperatura ambiente (RT) em torno de 25°C; ⁴⁾ R. H. -Humidade Relativa

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos laminados preparados via método RTM. (LI; LEHMANN; WONG, 2020).

No entanto, três grandes problemas podem resultar em limitações para a utilização das resinas benzoxazinas; sendo estes:

- Os monômeros gerados são geralmente na forma de pó, o que dificulta seu processamento e sua transformação em filmes finos;
- Os polímeros são frágeis, devido à sua baixa massa molecular;
- A temperatura necessária para sua cura é elevada (tipicamente próxima a

200°C atingindo, em alguns casos, a 220°C) (KISKAN; GHOSH; YAGCI, 2010; TAKEICHI; AGAG, 2006).

Propriedades	Condições de Teste	Requisitos	Benzoxazina
ILSS (MPa)	MEK/RT/1h, RT	--	102
	Seco, RT	100	99
	Seco, 120 °C	63	68
Tg onset E' (°C)	Seco	150	198
	70°C /85% R. H.	120	169
Resistência à compressão (MPa)	Seco, RT	1200	1373
Módulo de compressão (GPa)	Seco, RT	125	167
CAI (MPa)	25J, Seco, RT	160	183

Tabela 3. Propriedades mecânicas do laminado fabricado a partir do prepreg unidirecional de benzoxazina (LI; LEHMANN; WONG, 2020).

Propriedades	Condições de Teste	Requisitos	Benzoxazina
Tg onset E' (°C)	Seco	--	194
	70°C /85% R. H.	--	172
Resistência à compressão (MPa)	Seco, RT	607	738
Módulo de compressão (GPa)	Seco, RT	48	62
CAI (MPa)	25J, Seco, RT	241	221

Tabela 4. Propriedades mecânicas do laminado fabricado a partir do prepreg de benzoxazina/tecido de fibra de carbono (LI; LEHMANN; WONG, 2020).

4 | PROCESSABILIDADE

Várias estratégias vêm sendo desenvolvidas nestes últimos anos com o intuito de facilitar a processabilidade e elevar as propriedades mecânicas destas resinas, podendo-se citar a incorporação de cargas na matriz benzoxazina para a fabricação de compósitos e/ou a fabricação de blendas poliméricas (KISKAN; AYDOGAN; YAGCI, 2006; KISKAN; GHOSH; YAGCI, 2010).

Chen e seus colaboradores (2006) prepararam compósitos nanoestruturados de benzoxazina/NTC (nanotubos de carbono) com sucesso. Em seus trabalhos estes autores observaram que com a adição de nanotubo de carbono houve a redução da temperatura de cura e um expressivo aumento no módulo de armazenamento e na temperatura de transição vítrea (CHEN; XU; YU, 2006). Neste estudo, o compósito nanoestruturado obtido a partir da concentração de 1,5% (m/m) de nanotubo de carbono foi a que apresentou maiores valores de temperatura de transição vítrea, sendo esta em torno de 195°C.

Ishida e Allen (1996) produziram copolímeros baseados em resinas epóxi e

benzoxazina. Os autores, por meio de análises de DMA (análise dinâmico-mecânica) e de resistência mecânica evidenciaram grandes melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas destes materiais (ISHIDA; ALLEN, 1996; PEREIRA, 2011; BANDEIRA, 2015).

5 | APLICAÇÕES

Apesar de terem sido descobertas a mais de 60 anos, as resinas benzoxazinas encontraram, até a década passada pouca aplicação quando comparadas com as resinas fenólicas e epóxi. Somente recentemente as resinas benzoxazinas despertaram o interesse da indústria aeroespacial, devido às suas propriedades serem semelhantes e em alguns casos superiores as tradicionais resinas epóxi e fenólica. Desta forma, atualmente há vários trabalhos disponíveis em literatura (ISHIDA; ALLEN, 1996; ISHIDA; RODRIGUEZ, 1995) estimam que o grande potencial de aplicação destinado a esta classe de resina deverá ocorrer na área aeroespacial devido à sua estocagem em temperatura ambiente e a sua baixa inflamabilidade e na área de isolantes eletrônicos devido à sua baixa contração na cura (> 30%) e a sua pouca absorção de umidade (> 1,5%) (LI; LEHMANN; WONG, 2020).

6 | PRODUTOS, FABRICANTES E NOMES COMERCIAIS

Atualmente, o principal fornecedor comercial da resina benzoxazina é a Henkel Corporation, onde esta resina vem sendo comercializada sob o nome comercial de Epsilon, sendo disponível na forma de diversos processamentos, dos quais os principais são: infusão; VARTM (Epsilon 99100 RTM com agente tenacificante Epsilon 99900), pré-impregnado e adesivo (LI; LEHMANN; WONG, 2020).

Além desta, existem outros fornecedores tais como a Haihang Industry Co. e a Shanghai Zhaoyu Chemical Material Co., ambas localizadas na China.

7 | CONCLUSÕES

A química das formulações e sua adequada manipulação são ferramentas muito valiosas na busca de novos produtos para a engenharia de materiais. As resinas benzoxazinas são um exemplo disso. Os estudos a respeito desta classe de polímeros vêm sendo motivados principalmente com o objetivo de tentar superar as deficiências das propriedades das resinas epóxi e fenólicas.

As resinas benzoxazinas constituem uma classe de resinas relativamente antigas dentro do grupo das fenólicas, porém, estas vêm sendo pouco exploradas. Apesar das primeiras resinas benzoxazinas terem gerado materiais poliméricos muito frágeis, os

processos atuais que são realizados com a adição de agentes tenacificantes e/ou com a produção de blendas poliméricas, possuem a maioria de suas propriedades semelhantes às das resinas epóxi e fenólicas, superando-as em alguns casos, no que se refere a sua armazenagem em temperatura ambiente e por não produzirem subprodutos de reação de cura.

As resinas benzoxazinas estão disponíveis no mercado tanto na forma de sistemas de resina pura como combinadas com diversos tipos de reforços, tais como fibra de carbono e fibra de vidro. Desta forma, estas vem sendo consideradas na substituição de resinas epóxi e fenólicas para a produção e utilização, como compósitos avançados, em aplicações aeroespaciais.

REFERÊNCIAS

- AGAG, T.; TAKEICHI, T. High-molecular-weight AB-Type benzoxazine as new precursor for high-performance thermosets. **Journal of Polymer Science**, New York, v.45, p. 1878-1888, 2006.
- ALLEN, D. J.; ISHIDA, H. Effect of phenol substitution on the network structure and properties of linear aliphatic diamine-based benzoxazines. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 613-626, 2009.
- BANDEIRA, C. F. **Obtenção e Caracterização de Compósitos de benzoxazina/fibra de carbono**. 2015. 206 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.
- Chen, Q.; Xu, R. Yu, D. Multiwalled carbon nanotube/polybenzoxazine ... characterization and properties, **Polymer**, v.47 p.7711–7719, 2006.
- CHERNYKH, A.; AGAG, T; ISHIDA, H. Synthesis of linear polymer containing benzoxazine moieties in the chain with high molecular design versatility via click reaction. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 382-390, 2009.
- CHERNYKH, A.; LIU, J.; ISHIDA, H. Synthesis and properties of a new crosslinkage polymer containing benzoxazine moiety in the main chain. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.47, p.7664-7669, 2006.
- COSTA, A.C.A. **Obtenção e Caracterização de Compósitos de Resina benzoxazina Reforçada com a Biomassa da Casca de Noz Macadâmia**. 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2018.
- GHOSH, N.N; KISKAN, B; YAGCI.Y. Polybenzoxazines: new high performance thermosetting resins: synthesis and properties. **Progress in Polymer Science**, Amsterdam: Elsevier Science Ltd, v.32. p.1344-1391, 2007.
- HAIK, C. C. **Influência do ciclo de cura da resina fenólica nos testes de inflamabilidade, densidade e emissão de calor**. 1995. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- ISHIDA, H.; AGAG, T. **Handbook of benzoxazine resins**, em: Overview and Historical Background of Polybenzoxazine Research, cap.1, Hatsuo Ishida & Tarek Agag (ed.), Elsevier B. V., Amsterdam (2011).
- ISHIDA, H.; ALLEN, D.J. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.37, p. 4487-4495, 1996.

ISHIDA, H'; RODRIGUEZ, Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry. **Polymer**, v.36, p.3151- 3158. 1995.

ISHIDA, H.; RODRIGUEZ, Y. Catalyzing the curing reaction of a new benzoxazine based phenolic resin. **Journal Appl Polymer Science**, v.58, p.1751-60 1995.

JUBSILP, C.; PUNSON, K.; TAKEICHI, T.; RIMDUSIT, S. Curing kinetics of Benzoxazine-epoxy copolymer investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry. **Polymer Degradation and Stability**, v.95 p.918- 924, 2010.

KISKAN, B.; AYDOGAN, B.; YAGCI, Y. Synthesis, characterization, and thermally activated curing of oligosiloxanes containing benzoxazine moieties in the main chain. **Journal of Polymer Science**, New York, v.47, p. 804-811, 2009.

KISKAN, B.; GHOSH, N, G.; YAGCI, Y. Polybenzoxazine-based composite as highperformance materials. **Polymer Int.** Society of Chemical Industry, v.60, p 167-177, 2010.

LI, W.H.; LEHMANN, S.L.; WONG, R.S. Advanced Composite Structures Using New Resin Technology Offer Weight and Cost Savings”, Henkel Corporation: Product Data, Disponível em: http://www.henkelepsilonresin.com/assets/downloads/Epsilon%202005%20White%20Paper%20Resins%20for%20Advanced_Composite_Structures.pdf. Acesso em: Fev/2020.

LI, W.H.; LEHMANN, S.L.; WONG, R.S. Benzoxazine 99110 – Infusion Resin, Henkel Corporation: Product Data, Disponível em: <http://www.henkelepsilonresin.com/pdf/Henkel%20BZ%2099110%20SI.ppt.pdf>. Acesso em: Fev/2020.

NAKAMURA, M.; ISHIDA, H. Synthesis and properties of a new crosslinkage telechelics with benzoxazine moiety at the chain end. **Polymer**, Amsterdam, Elsevier, v.50, p. 2688- 2695, 2009.

OLIVEIRA, L. F. **Desenvolvimento de compósitos de fibra de carbono/resina benzoxazina para aplicações aeroespaciais**. 2018. 201 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2018.

PEREIRA, A. C. **Estudo da cinética de cura e das propriedades térmicas da resina benzoxazina e de seus compósitos nanoestruturados**. 2011. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

PILATO, L.A.; MICHNO, M.J. Advanced Composite Materials. Berlin, German. Springer Verlag. 1994.19p.

REGHUNADHAN, N, C. P. Advances in addition-cure phenolic resins. **Progress in Polymer Science**, V.29, p 401-498, 2004.

RIESS, G; SCHWOB, J. M.; GUTH, G.; ROCHE, M.; LAUDE, B. Ring opening polymerization of benzoxazines - a new route to phenolic resins. In: CULBERTSON, B.M.; McGrath, J.E. **Advances in polymer synthesis**, New York: Plenum Press, 1985. v.31, cap.2, p. 27-49.

SHEN, S. B. **Development and characterization of high-performance polybenzoxazines and related composites**. 1995. 38p. Argument (PhD Thesis) - Case Western Reserve University, Ohio, 1995.

TAKEICHI, T.; AGAG, T. High performance polybenzoxazines as novel thermosets. **High Performance Polymers**, v.18, p. 777-797, 2006.

TSUEI, D. - Comprising benzoxazine and epoxy resin - USA Patent 2008/0302471A1, USA (2008).

WANG, J. Y.; ISHIDA, H. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Bognor Regis, v.86, p. 2953-2966, 2002.

YU, D.S.; CHEN, H.; SHI, Z. Xu, R, Curing kinetics of benzoxazine resin by torsional braid analysis, **Polymer**, v.43 p.3163–3168, 2002.

ANÁLISE MORFOLÓGICA E LIXIVIAÇÃO DA LAMA VERMELHA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

Data de aceite: 11/03/2020

Bruno Marques Viegas

Universidade Federal do Pará - UFPA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Belém - PA

Keize Lorena Martins dos Passos

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

Edilson Marques Magalhães

Universidade Federal do Pará - UFPA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Belém - PA

Josiel Lobato Ferreira

Universidade Federal do Pará - UFPA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Belém - PA

Diego Cardoso Estumano

Universidade Federal do Pará - UFPA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Belém - PA

José Antônio da Silva Souza

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

Emanuel Negrão Macêdo

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

RESUMO: Este trabalho propõe a análise morfológica e lixiviação da lama vermelha após tratamento térmico visando a extração do óxido de ferro. A lama vermelha foi submetida a um tratamento térmico nas temperaturas de 500, 600 e 1000°C na presença de carvão vegetal, visando a redução da hematita à magnetita. O produto da calcinação foi lixiviado com ácido sulfúrico a 30% (v/v) e 90°C. As análises de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X mostraram que, para a temperatura de calcinação de 1000°C, parte do ferro reagiu com o titânio para formar a ilmenita. O percentual de extração de óxido de ferro foi de 31%.

PALAVRAS-CHAVE: Lama vermelha, Ferro, Tratamento térmico-hidrometalúrgico, Morfologia.

MORPHOLOGICAL ANALYSIS AND LEACHING MUD RED AFTER THERMAL TREATMENT

ABSTRACT: This work proposes the morphological analysis and leaching red mud after thermal treatment to the extraction of iron oxide. The red mud was subjected to a thermal treatment at temperatures of 500, 600 and 1000°C in the presence of charcoal, aiming at the reduction of hematite to magnetite. The calcination product was leached with 30% (v/v) sulfuric acid at 90°C. Scanning electron

microscopy and X-ray diffraction analysis showed that at the calcination temperature of 1000°C, part of the iron reacted with titanium to form the ilmenite. The percentage of iron oxide extraction was 31%.

KEYWORDS: Red mud, Iron, Thermal-hydrometallurgical treatment, Morphology.

1 | INTRODUÇÃO

A lama vermelha é a denominação genérica para o resíduo sólido insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer para o beneficiamento da bauxita, sendo normalmente disposta em lagoas projetadas especialmente para este fim (Silva Filho *et al.*, 2007).

A qualidade da jazida de bauxita utilizada influencia na composição química e na quantidade de lama vermelha gerada. Não existe uma proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e a quantidade de lama vermelha gerada (Silva Filho *et al.*, 2007). Entretanto, Tsakiridis (2011) afirma que uma típica refinaria gera entre 1,0 e 1,6 toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida. Para Komnitsas *et al.* (2004), dependendo da qualidade da bauxita, esta faixa varia entre 0,3 toneladas, para bauxitas de alta qualidade (alto teor de alumínio), e 2,5 para as de baixa qualidade.

Devido ao fato de mais de 90% do óxido de alumínio produzido em todo o mundo ser proveniente do processo Bayer, pesquisas que busquem alternativas a esse tipo de resíduo tem particular importância, pois a estocagem desse resíduo alcalino é cara (entre 1 e 2% do preço da alumina) e requer uma grande área de disposição (Ribeiro, 2011; Singh *et al.*, 1996).

Este trabalho tem como foco principal realizar a análise morfológica da lama vermelha após a calcinação, seguido de um processo hidrometalúrgico para a recuperação do ferro presente no resíduo.

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A Figura 1 apresenta o fluxograma das etapas do procedimento experimental realizado.

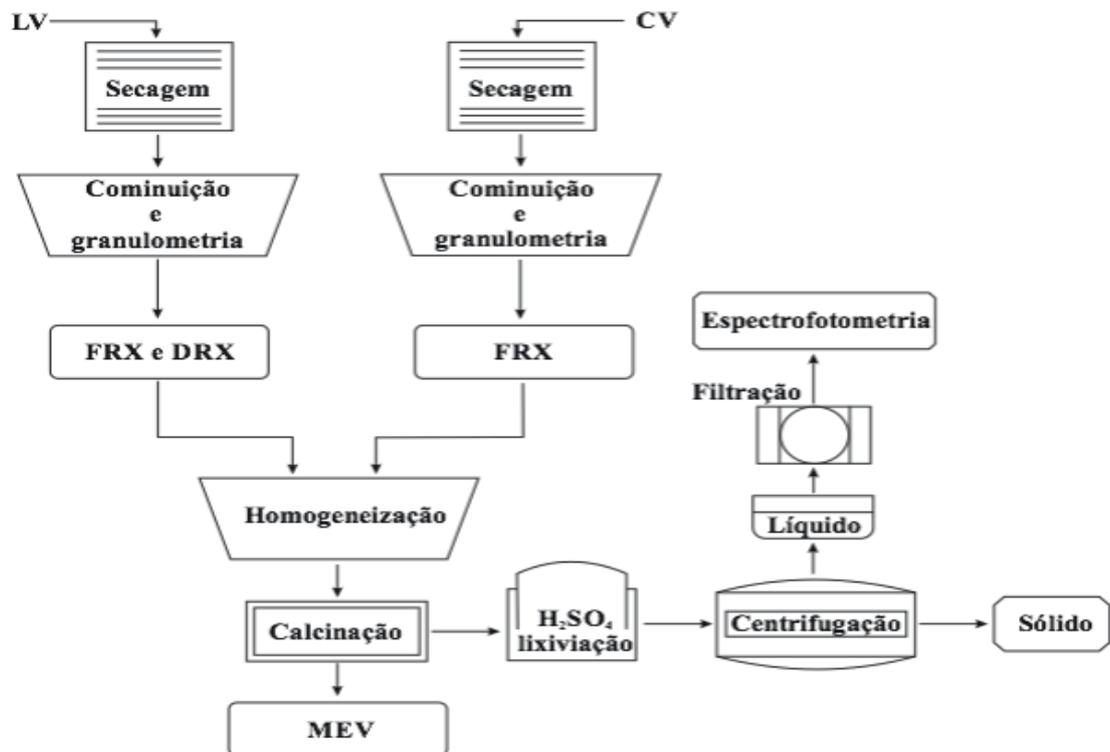


Figura 1: Fluxograma do procedimento experimental.

Conforme verifica-se na Figura 1, inicialmente houve a secagem das matérias-primas, lama vermelha (LV) e carvão vegetal (CV), seguido do processo de cominuição para o ajuste das granulometrias. As granulometrias da lama vermelha e do carvão vegetal foram ajustadas para partículas menores que $150 \mu\text{m}$ e $1,70 \text{ mm}$, respectivamente. Após o pré-tratamento das amostras, a LV foi caracterizada utilizando as técnicas de fluorescência (FRX) e difração de raios X (DRX); enquanto que o carvão vegetal foi caracterizado pelo FRX.

Com o auxílio de um moinho de bolas, preparou-se uma mistura de lama vermelha e carvão vegetal na proporção de 70% de LV e 30% de CV. A mistura foi calcinada em três temperaturas distintas: 500 , 600 e 1000°C durante 2 h. Após o processo de calcinação, as misturas foram caracterizadas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As misturas, provenientes do processo de calcinação, foram lixiviadas com ácido sulfúrico a 30% (v/v) e 90°C durante 5 h. Ao final do processo de lixiviação, realizou-se a separação do lixiviado (fase líquida) e do concentrado (fase sólida). A fase líquida foi filtrada e quantificada com relação ao óxido de ferro extraído, utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção no UV-VIS.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por fluorescência de raios X foi realizada com o propósito de quantificar os compostos de ferro presentes na LV antes e após o tratamento térmico-hidrometalúrgico. A Tabela 1 apresenta a composição química da lama vermelha antes do tratamento térmico.

Compostos	Composição (%)
SiO ₂	18,67
TiO ₂	5,86
Al ₂ O ₃	23,82
Fe ₂ O ₃	34,56
CaO	1,83
MnO	0,14
K ₂ O	0,11
Na ₂ O	12,80
SO ₃	0,17
P ₂ O ₅	0,40
V ₂ O ₅	0,19
ZrO ₂	1,31
Outros	-

Tabela 1: Composição química da lama vermelha antes do tratamento térmico.

Os resultados da Tabela 1 mostram que o óxido de ferro é o componente majoritário no resíduo, com 34,56% em peso. Outros compostos também estão presentes em grandes quantidades, como os óxidos de alumínio, silício e sódio nas concentrações de 23,82%, 18,67% e 12,80% em peso, respectivamente.

A Tabela 2 apresenta a composição química do carvão vegetal obtida através da análise de fluorescência de raios X.

Compostos	Composição (%)
SiO ₂	3,27
TiO ₂	0,03
Fe ₂ O ₃	0,10
CaO	3,29
MgO	0,41
K ₂ O	1,03
SO ₃	0,53
P ₂ O ₅	0,34
CO ₂	90,94
Outros	-

Tabela 2: Composição química do carvão vegetal.

Verifica-se na Tabela 2 que o carvão vegetal contém 90,94% em massa de carbono, apresentado na forma de CO_2 . A grande quantidade de carbono no carvão vegetal justifica a sua utilização no processo de calcinação, uma vez que o mesmo atuará como reagente no processo de redução da hematita à magnetita (LI *et al.*, 2009; Rao *et al.*, 1974). Nas análises de difração de raios X, foram identificadas as fases minerais presente na lama vermelha antes e após o tratamento térmico. A Figura 2 apresenta a comparação entre a lama vermelha não calcinada (LVN) e as misturas calcinadas nas temperaturas de 500, 600 e 1000°C.

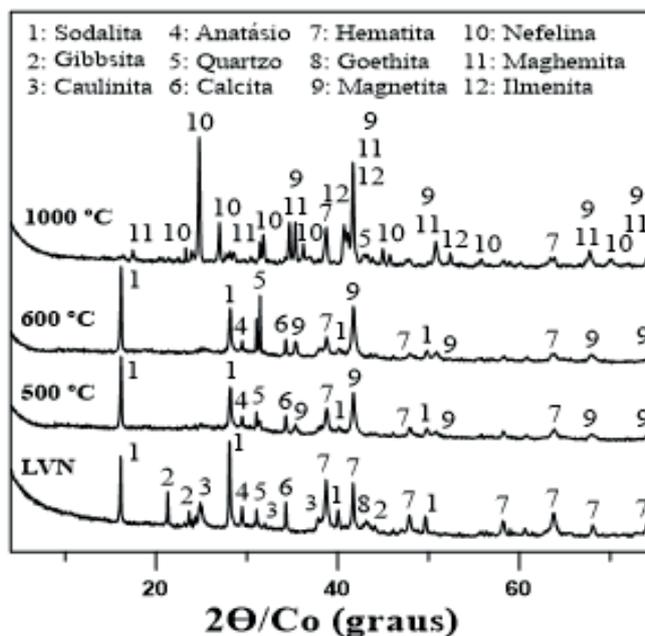


Figura 2: Efeito da temperatura de calcinação.

Verifica-se na Figura 2, para as três temperaturas analisadas, que após o tratamento térmico houve a decomposição da goethita e a formação da magnetita e maghemita. A goethita é antiferromagnética e termicamente estável, mas quando aquecida a temperaturas superiores a 200°C, sofre desidroxilação formando hematita (Magalhães, 2008). Conforme observado por Krimpalis (2008), acima de 600°C ocorre a formação da maghemita, a qual pode ser confirmada pelos difratogramas, pois para a mistura calcinada a 500 e 600°C não há a presença desse mineral, o que confirma a sua formação em temperaturas superiores a 600°C.

A análise de microscopia eletrônica de varredura, em conjunto com a técnica de difração de raios X, teve como objetivo identificar e caracterizar as transformações ocorridas na lama vermelha após o processo de calcinação. A Figura 3 apresenta o mapa de elementos obtido pelo MEV para a mistura calcinada a 500°C.

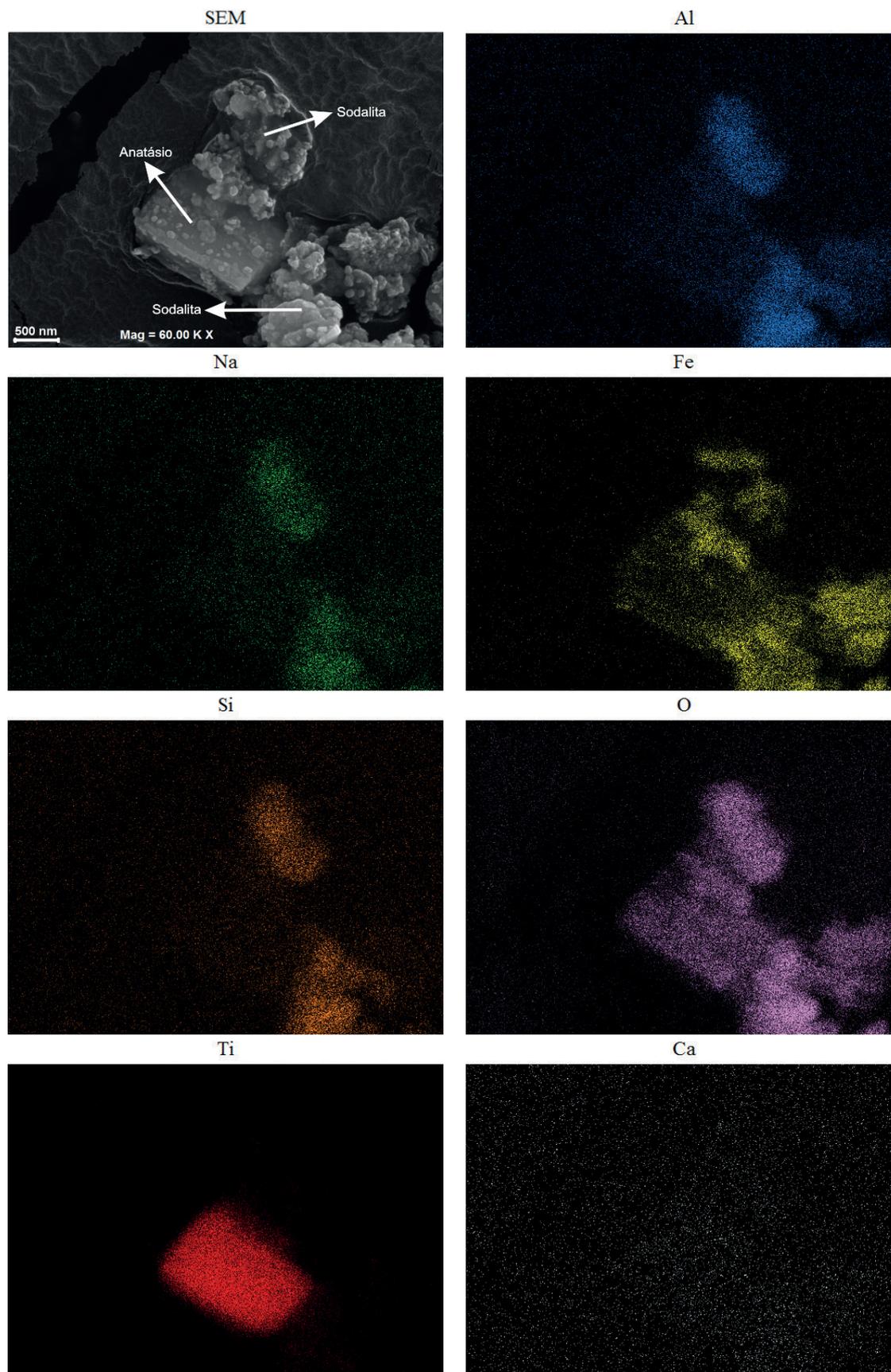


Figura 3: Mapa de elementos da micrografia para a mistura calcinada a 500°C.

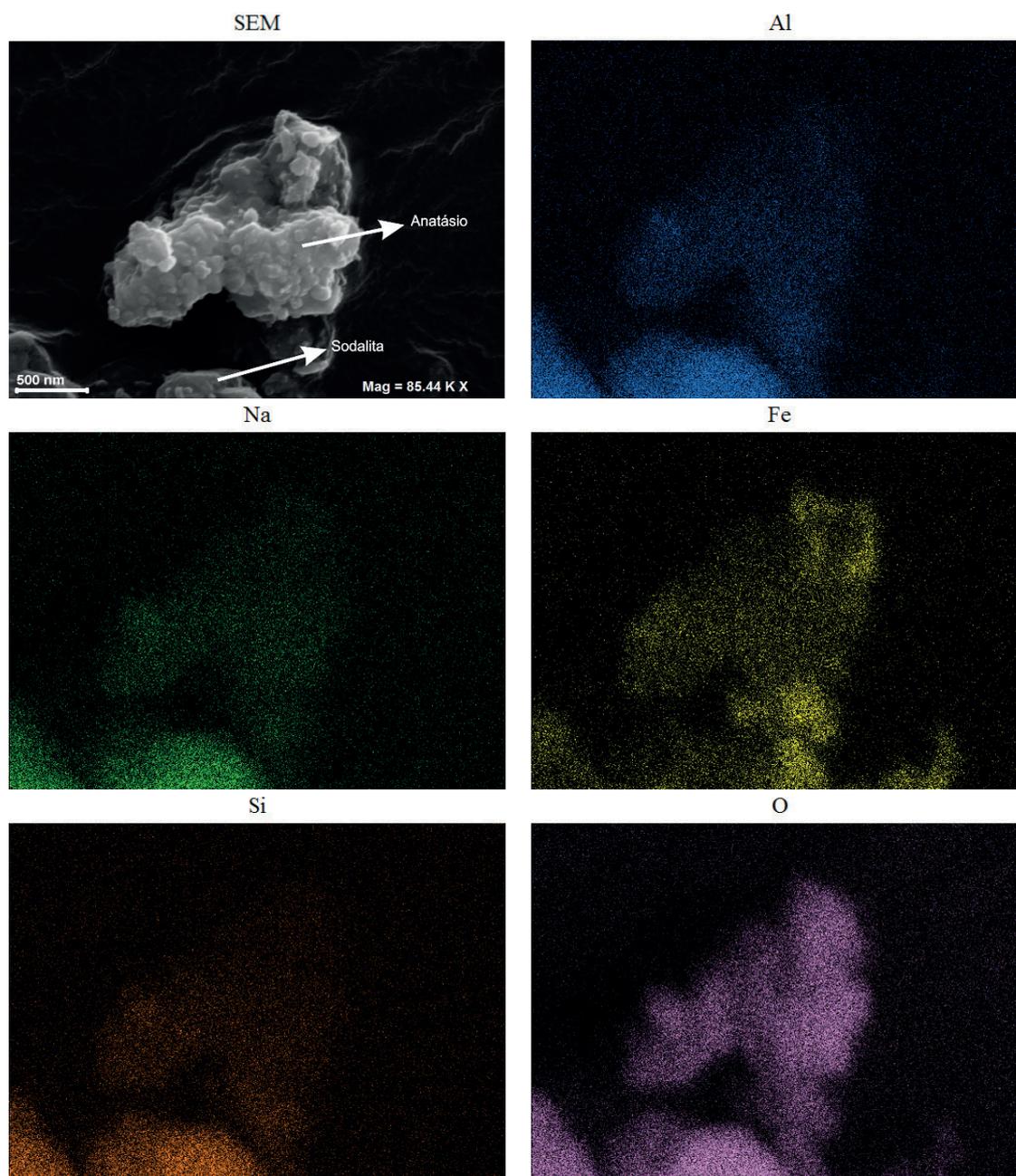
O mapa de elementos da Figura 3 apresenta, na região selecionada, a distribuição dos principais elementos constituintes da lama vermelha. Pode-se verificar que há uma grande concentração de titânio e oxigênio em uma mesma região, o que caracteriza como sendo o anatásio, pois segundo as análises de DRX, esse é o único mineral de

titânio presente na mistura nessa temperatura.

Observa-se na Figura 3 outras duas regiões em que há grandes concentrações de alumínio, sódio, silício e oxigênio, o que caracteriza o mineral de sodalita, segundo as análises de DRX. É possível observar também a presença de óxido de ferro em algumas regiões, o qual pode ser caracterizado tanto como hematita quanto magnetita.

Verifica-se na Figura 3 que as partículas de lama vermelha apresentam tamanhos nanométricos, como por exemplo o óxido de titânio, que apresenta uma morfologia próxima a de uma esfera, com partículas de diâmetros que variam de 50 a 300 nm.

A Figura 4 apresenta o mapa de elementos obtido pelo MEV para a mistura calcinada a 600°C.



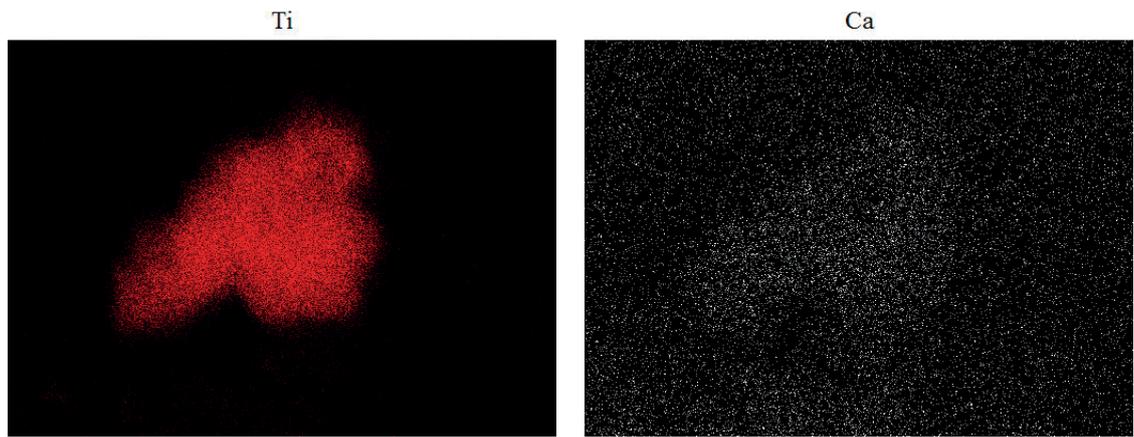
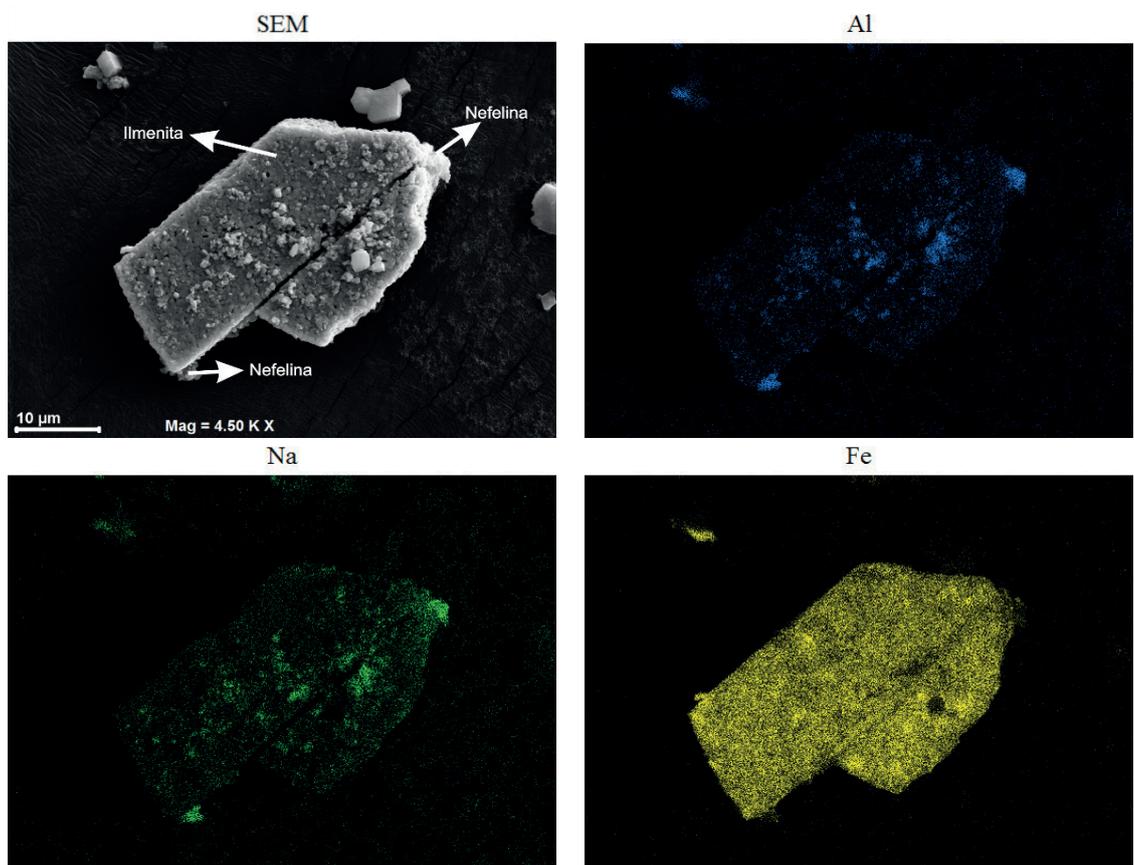


Figura 4: Mapa de elementos da micrografia para a mistura calcinada a 600°C.

Pode-se observar na Figura 4 que há predominância do óxido de titânio, com uma pequena quantidade de sodalita e óxido de ferro, assim como trações de óxido de cálcio. Pelas análises de DRX, para essa temperatura, o único óxido de titânio presente é o anatásio. Assim como é possível observar também a presença do mineral de sodalita, composta por alumínio, sódio, silício e oxigênio.

A Figura 5 apresenta o mapa de elementos obtido pelo MEV para a mistura calcinada a 1000°C.



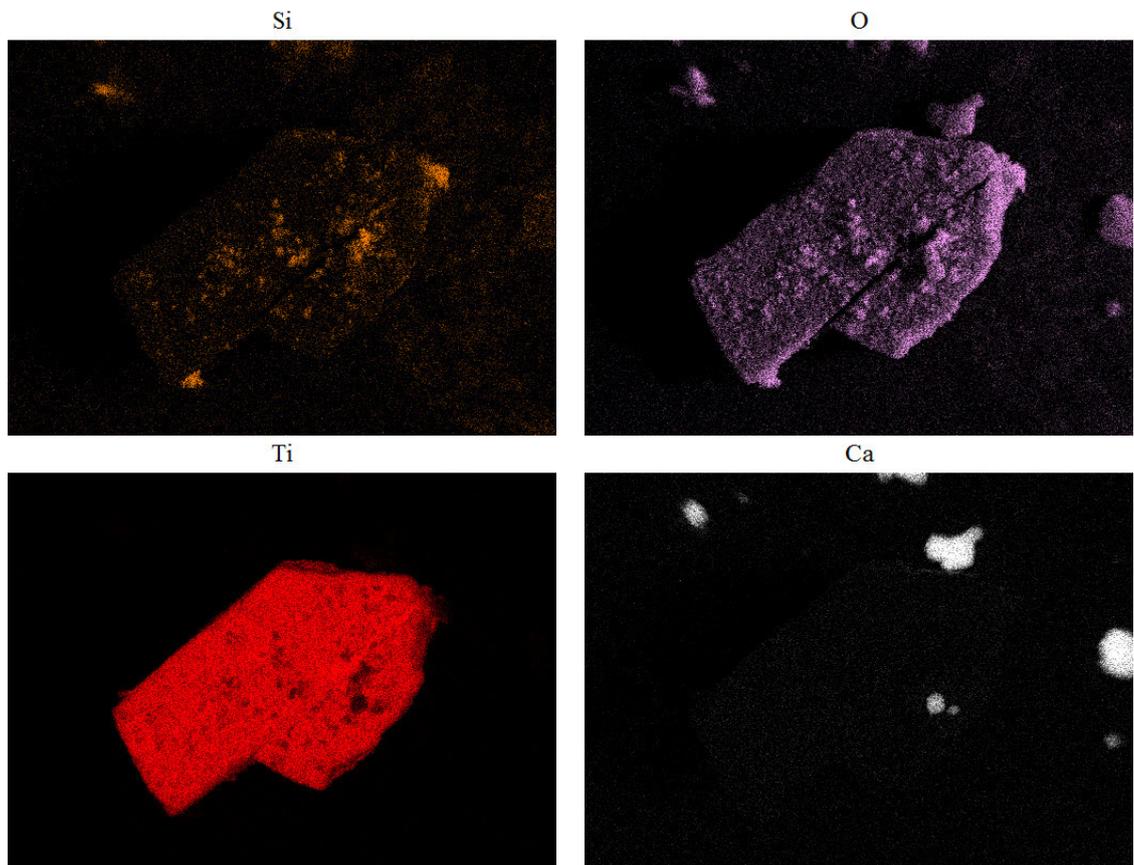


Figura 5: Mapa de elementos da micrografia para a mistura calcinada a 1000°C.

A Figura 5 apresenta uma região com elevada concentração em titânio, ferro e oxigênio. Segundo as análises de DRX, para essa temperatura de calcinação, o único mineral presente com essa constituição é a ilmenita. Portanto, para o tratamento térmico realizado a 1000 °C, verifica-se que parte do ferro reagiu com o titânio para formar a ilmenita.

O mapa da Figura 5 apresenta também algumas regiões com elevada concentração em alumínio, sódio, silício e oxigênio, o que caracteriza a nefelina, segundo a análise de DRX. Verifica-se também a presença de cristais de óxido de cálcio, os quais são provenientes da decomposição da calcita.

A Figura 6 apresenta a análise da influência da temperatura de calcinação na extração do óxido de ferro.

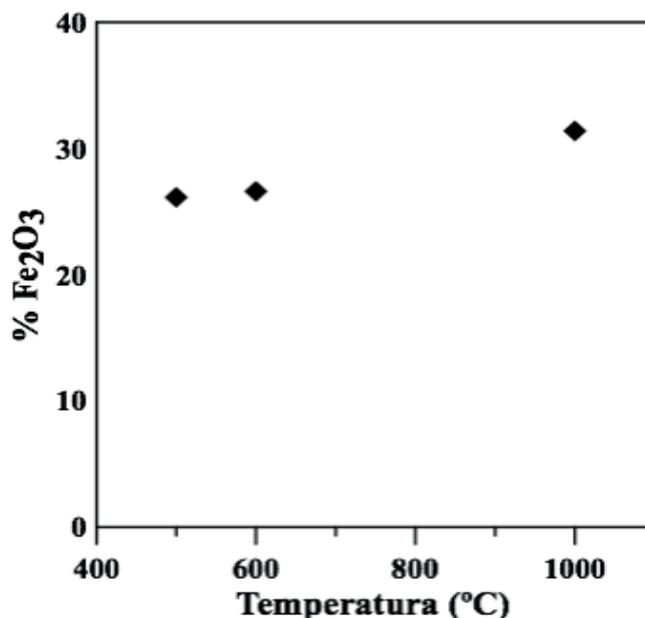


Figura 6: Influência da temperatura de calcinação na recuperação de Fe_2O_3 .

Os resultados apresentados na Figura 6 mostraram que a extração do óxido de ferro foi favorecida com o aumento da temperatura de calcinação. Esse aumento está relacionado com as reações envolvidas no processo de redução da hematita à magnetita, as quais são endotérmicas e fortemente dependentes da temperatura.

O maior percentual de extração alcançado foi de 31% para a mistura calcinada a 1000°C. Por outro lado, as menores eficiências de extração foram obtidas para as amostras calcinadas a 500°C. Isso está relacionado ao fato de que nessa temperatura não são observadas mudanças significativas na magnetização da lama vermelha (Krimpalis, 2008).

4 | CONCLUSÕES

As análises de difração de raios X mostraram que através de tratamento térmico, nas temperaturas de 500, 600 e 1000°C, foi possível reduzir a hematita à magnetita. A temperatura de calcinação é um parâmetro importante no processo, pois para a mistura calcinada a 1000°C, uma maior quantidade de óxido de ferro foi extraída.

As análises de microscopia eletrônica de varredura, em conjunto com a técnica de difração de raios X, mostraram que para a temperatura de 1000°C o óxido de ferro reagiu com o óxido de titânio dando origem a ilmenita.

Os estudos apresentados nesse trabalho mostraram que o resíduo do processo Bayer (lama vermelha), através da utilização de um tratamento térmico-hidrometalúrgico, pode ser utilizado como uma fonte alternativa para a obtenção de óxido de ferro.

REFERÊNCIAS

- KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. **Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies.** *Minerals engineering*, Vol. 17, p. 183-194, 2004.
- KRIMPALIS, S.; PAPADOPOULOS, N.; EFTHIMIADIS, K. G.; KARAGIANNI, C. S.; HRISTOFOROU, E. **Magnetic properties in red mud after thermal treatment,** *Journal of optoelectronics and advanced material*, Vol 10, p. 1085-1088, 2008.
- LI, X-B.; XIAO, W.; LIU, W.; LIU, G-H.; PENG, Z-H.; ZHOU, Q-S.; QI, T-G. **Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering,** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol 19, p. 1342-1347, 2009.
- MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos.** 2008. 190p. Tese (Doutorado em Ciências – Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- RAO, Y. K. **A physico-chemical model for reactions between particulate solids occurring through gaseous intermediates. I- Reduction of hematite by carbon,** *Chemical Engineering Science*, Vol 29, p. 1435-1445, 1974.
- RIBEIRO, D. V. **Influência da temperatura de calcinação nas propriedades cimentícias do resíduo de bauxita.** 2011, 72p. (Pós-doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; MOTTA, M. **Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas.** *Revista Matéria*, Vol. 12, p. 985-989, 2008.
- SINGH, M.; UPADHAYAY, S. N.; PRASAD, P. M. **Preparation of special cements from red mud,** *Waste Management*, Vol 16, p. 665-670, 1996.
- TSAKIRIDIS, P. E.; OUSTADAKIS, P.; KATSIAPI, A.; PERRAKI, M.; AGATZINI-LEONARDOU, S. **Synthesis of TiO₂ nano-powders prepared from purified sulphate leach liquor of red mud.** *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 194, pp. 42-47, 2011.

ESTUDOS CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA UTILIZAÇÃO DE MESOCARPO DE COCO VERDE NA REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO EM SOLUÇÃO

Data de aceite: 11/03/2020

César Augusto Canciam

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
UTFPR, Departamento Acadêmico de Engenharia
Química – Câmpus Ponta Grossa
e-mail: canciam@utfpr.edu.br

Nehemias Curvelo Pereira

Universidade Estadual de Maringá, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química

RESUMO: A casca de coco verde tem sido estudada como adsorvente de cátions. Poucos estudos foram dedicados aos ânions usando este tipo de biossorvente. Dessa forma, esse trabalho desenvolveu um biossorvente para remover íons fluoreto em solução aquosa a partir de mesocarpo de coco verde e estudar a cinética e a termodinâmica de adsorção. A eficiência de remoção variou de $(90,725 \pm 0,017) \%$ (a 25°C) e $(97,425 \pm 0,016) \%$ (a 45°C). Os experimentos cinéticos revelaram que a sorção de íons fluoreto atingiu o equilíbrio em 300 min nas temperaturas de 25, 35 e 45°C . Os parâmetros termodinâmicos determinaram que a adsorção foi um processo espontâneo e endotérmico, sendo classificada como uma adsorção química.

PALAVRAS-CHAVE: Mesocarpo. Coco verde. Adsorção. Íons fluoreto.

KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDIES OF THE USE OF MESOCARP OF GREEN COCONUT FOR REMOVAL OF FLUORIDE IONS IN AQUEOUS SOLUTION

ABSTRACT: Green coconut shell has been studied as a cations adsorbent. Few studies have been devoted to anions using this type of biosorbent. Thus, this work developed a biosorbent to remove fluoride ions in aqueous solution from mesocarp of green coconut and to study the kinetics and thermodynamics adsorption. Removal efficiency ranged from $(90.725 \pm 0.017) \%$ (at 25°C) to $(97.425 \pm 0.016) \%$ (at 45°C). Kinetic experiments revealed that fluoride ion sorption reached equilibrium within 300 min at temperatures of 25, 35 and 45°C . The thermodynamic parameters determined that the adsorption was a spontaneous and endothermic process, being classified as a chemical adsorption.

KEYWORDS: Mesocarp. Green coconut. Adsorption. Fluoride ions.

INTRODUÇÃO

A casca de coco verde é um resíduo proveniente do consumo e da industrialização da água do coco. É um resíduo que apresenta potencial de uso, porém com poucas ações de reutilização implementadas no Brasil. A maior

parte da casca de coco verde produzida é depositada em lixões e aterros sanitários, implicando em um problema ambiental, uma vez que é um resíduo de difícil e longa degradação (cerca de 8 anos) e que ocupa um volume significativo (Carrijo *et al.*, 2002; Bitencourt e Pedrotti, 2008).

O mesocarpo corresponde à camada intermediária, entre o epicarpo (parte externa) e o endocarpo (parte mais interna), sendo considerada a parte mais desenvolvida e volumosa do fruto imaturo. Epicarpo, mesocarpo e endocarpo compõem de 80 a 85 % da massa do fruto (Carrijo *et al.*, 2002; Martins *et al.*, 2006).

A concentração aceitável de íons fluoreto em água potável estabelecida pela Organização Mundial de Saúde é de 1,50 mg L⁻¹. Alguns países adotam outros limites. Por exemplo, na África do Sul, o limite aceitável é 0,75 mg L⁻¹. Brasil segue o que foi recomendado pela Organização Mundial de Saúde (Brasil, 2011; Murutu *et al.*, 2012).

Em pequenas concentrações, os íons fluoreto ajudam a prevenir a cárie dentária e melhoram a calcificação do esmalte dentário. No entanto, em altas concentrações, esses íons podem interferir no funcionamento dos rins, tireóide, paratireóide, fígado, testículos e neurônios (Chinoy e Narayana, 1994; Shanthakumari *et al.*, 2004; Flora *et al.*, 2009; Murutu *et al.*, 2012).

Em adultos, concentrações de íons fluoreto maiores que 1,50 mg L⁻¹ podem levar à fluorose dentária. Enquanto que, em concentrações acima de 3,0 mg L⁻¹, podem causar a fluorose esquelética. Estima-se que 26 milhões de pessoas na China sofram de fluorose dentária e que 1 milhão de pessoas sofram de fluorose esquelética, devido ao consumo de água contaminada com altos níveis de íons fluoreto (Srikanth *et al.*, 2002; Fewtrell *et al.*, 2006; Dar *et al.*, 2011; Odiyo e Makungo, 2012).

Coagulação e precipitação química, processos empregando membrana (diálise, nanofiltração e osmose reversa), tratamento eletrolítico (eletrodialise e eletrocoagulação), troca iônica e adsorção são processos empregados na desfluoretação da água. O processo de adsorção oferece maior acessibilidade, baixo custo e, design e operação simples, em relação aos demais. Como desvantagens, na adsorção é necessário o ajuste de pH e ocorre a interferência de outros íons dissolvidos (Murutu *et al.*, 2012; Habuda- Stanić *et al.*, 2014).

Para tanto, o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética e a termodinâmica de adsorção de íons fluoreto empregando mesocarpo de coco verde. Os estudos foram realizados em duplicata e em batelada, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

As amostras de coco verde (da variedade anão) utilizadas neste trabalho vieram da disposição desse material após o consumo de água de coco e foram fornecidas por uma empresa localizada em Maringá, Paraná.

O coco verde foi descascado manualmente com o auxílio de uma faca especial, produzindo fatias de epicarpo e fatias de mesocarpo. As fatias de epicarpo foram separadas das fatias de mesocarpo e empregadas em outro trabalho. As fatias de mesocarpo apresentaram espessuras, de aproximadamente, 5 mm, e foram secas a 70 °C em secador convectivo de fluxo de ar ascendente. O tempo de secagem em equilíbrio foi determinado experimentalmente e apresentou valor de 140 min. Após a secagem, o material foi triturado e classificado por tamanho, empregando peneiras laboratoriais. As frações utilizadas apresentaram diâmetro médio de 0,75 mm.

Métodos

Os experimentos cinéticos de adsorção foram realizados nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, em batelada e em duplicata, empregando uma incubadora resfriada com agitação (Tecnal, modelo TE-421). Em cada experimento, foram utilizados 0,50 g de biossorvente em uma série de frascos contendo 30 mL de uma solução aquosa de fluoreto de sódio, com concentração inicial de 4,0 mg L⁻¹ de íons fluoreto. Os frascos foram agitados mecanicamente a 150 rpm, em tempos predeterminados (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390 e 420 minutos). O pH da solução foi 8,0.

Na determinação da concentração de íons fluoreto, foi empregado o método colorimétrico SPADNS (Clesceri et al., 1999).

A eficiência de remoção dos íons fluoreto foi calculada pela Equação 1.

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

A capacidade de adsorção em função do tempo pode ser expressa pela Equação 2 (Suzuki, 1990).

$$q(t) = \frac{[C_o - C(t)] \cdot V}{m} \quad (2)$$

Na modelagem matemática dos dados experimentais de cinética de adsorção, foram considerados os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, o modelo cinético de Elovich e o modelo de difusão intrapartículas. As Equações 3, 4, 5 e 6 correspondem a esses modelos nas suas formas não lineares (Ho *et al.*, 2000; Ho, 2004; Qiu *et al.*, 2009).

Modelo de pseudoprimeira ordem

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

Modelo de pseudossegunda ordem

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

Modelo cinético de Elovich

$$q(t) = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (5)$$

Modelo de difusão intrapartícula

$$q(t) = (k_{dif} \cdot \sqrt{t}) + C_d \quad (6)$$

Seleção do modelo cinético de melhor ajuste

Na seleção do modelo cinético de melhor ajuste aos dados experimentais, foi aplicado o critério de Akaike para pequenas amostras. Nessa seleção, foi considerado como modelo de melhor ajuste ao que apresentar o menor valor desse critério. O critério de Akaike para pequenas amostras é determinado pela Equação 7 (Hurvich e Tsai, 1989).

$$AIC_c = \left[n_e \cdot \ln \left(\frac{SQE}{n_e} \right) \right] + (2 \cdot n_p) + \left[\frac{(2 \cdot n_p) \cdot (n_p + 1)}{n_e - n_p - 1} \right] \quad (7)$$

Análise termodinâmica da adsorção

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção foram calculados a partir da constante de equilíbrio k_d , obtida pelo gráfico do logaritmo neperiano da razão $\frac{q_e}{C_e}$ em função de C_e , extrapolando C_e para zero (Biggar e Cheung, 1973).

As Equações 8 e 9 expressam a variação da energia livre de Gibbs, a variação da entalpia e a variação da entropia em função da constante de equilíbrio K_d .

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln k_d \quad (8)$$

$$\ln k_d = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

Plotando o gráfico de $\ln K_d$ em função de $\frac{1}{T}$, o coeficiente angular da reta obtida é numericamente igual a $-\left(\frac{\Delta H}{R}\right)$ e o coeficiente linear é numericamente igual a $\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$ (Biggar e Cheung, 1973).

O efeito da temperatura sobre a adsorção dos íons fluoreto pelo mesocarpo de coco verde foi estudado por meio de uma equação do tipo Arrhenius. A forma linearizada dessa equação é expressa na Equação 10 (Ruthven, 1984).

$$\ln k_{cin} = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (10)$$

A energia de ativação (E_a) é um parâmetro associado com a natureza e intensidade das interações entre o adsorvente e o adsorvato e, geralmente é empregado para distinguir os tipos de adsorção. A adsorção é classificada como física, se o valor determinado da energia de ativação estiver entre 5 e 40 kJ mol⁻¹. Valores determinados da energia de ativação entre 40 e 800 kJ mol⁻¹ classificam a adsorção como química (Ruthven, 1984).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência de remoção dos íons fluoreto por mesocarpo de coco verde foi de (90,725 ± 0,017) % (a 25 °C), (94,375 ± 0,035) % (a 35 °C) e (97,425 ± 0,016) % (a 45 °C).

A Tabela 1 relaciona algumas cascas empregadas como biossorventes de íons fluoreto, o pH da solução tratada e a eficiência de remoção determinada.

Biossorvente	pH	R (%)	Referência
Casca de arroz	2,0	83%	Vardhan e Kartikeyan , (2011)
Casca de café	6,0	38%	Harikumar et al., (2012)
Pó de casca de abacaxi	6,0	86%	Rao e Metre, (2014)
Pó de casca de laranja	6,0	79%	Rao e Metre, (2014)

Tabela 1: Algumas cascas e suas eficiências de remoção de íons fluoreto

Assim como o mesocarpo de coco verde, as cascas indicadas na Tabela 1 são consideradas como materiais lignocelulósicos, ou seja, que apresentam, em sua composição: celulose, lignina e hemiceluloses.

A casca de arroz, por exemplo, é composta de 44 % de celulose, 18% de lignina

e 22 % de hemiceluloses (Fernandes *et al.*, 2015).

A casca de café é composta basicamente de: celulose (23 %), lignina (13 %) e hemiceluloses (15 %) (Souza *et al.*, 2001).

A casca de abacaxi apresenta, aproximadamente, 3 % de celulose, 2 % de lignina e 5 % de hemiceluloses (Silva *et al.*, 2010).

A casca de laranja é composta, aproximadamente, de 9% de celulose, 4% de lignina e 10 % de hemiceluloses (Cypriano *et al.*, 2017).

Na literatura pesquisada, não foi encontrada a composição do mesocarpo de coco verde, em termos de celulose, lignina e hemiceluloses.

Corradini *et al.* (2009) determinaram a composição química das fibras de coco verde de cinco cultivares da variedade coco anão, em termos de lignina e celulose. Os teores variaram de (37,2±0,8) % a (43,9±0,7) % para a lignina, enquanto que para a celulose, de (31,5±0,1) % a (37,4±0,5) %.

Uma análise dos espectros vibracionais do mesocarpo de coco verde (antes e depois da adsorção de íons fluoreto) identificou bandas de adsorção em 1520, 1615, 2930 e 3353 cm^{-1} (Canciam, 2017).

As bandas de absorção em 1520 e 1615 cm^{-1} foram atribuídas, respectivamente, ao dobramento fora do plano do grupo C–H e ao estiramento do grupo C=C. A banda de absorção em 2930 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento do grupo C–H. Enquanto, que a banda de absorção em 3353 cm^{-1} foi atribuída ao grupo C=C do anel aromático (PAVIA *et al.*, 2012).

O grupo C–O é encontrado nas estruturas de celulose, lignina e hemiceluloses. O grupo C–H é encontrado nas estruturas de celulose e lignina. Enquanto, que os grupos C=C e C=C do anel aromático são encontrados na estrutura da lignina (Fengel e Wegener, 1989; Streit *et al.*, 2005).

A cinética de adsorção revela a influência do tempo de contato entre as espécies a serem adsorvidas e o adsorvente e a quantidade de espécies adsorvidas (Dąbrowski, 2001).

Empregando o mesocarpo de coco verde como biossorvente, a adsorção de íons fluoreto atingiu o equilíbrio em 300 min. As concentrações finais de íons fluoreto foram equivalentes a (0,371 ± 0,017) mg L^{-1} (a 25 °C), (0,225 ± 0,035) mg L^{-1} (a 35 °C) e (0,103 ± 0,016) mg L^{-1} (a 45 °C). A Figura 1 mostra a concentração de íons fluoreto em função do tempo.

Na Tabela 2, estão relacionados os valores determinados do critério de Akaike para pequenas amostras.

Pode-se observar na Tabela 2, que de acordo com o critério de Akaike para pequenas amostras, o modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi o modelo que melhor ajustou aos dados experimentais a 25 °C. Enquanto que, o modelo de pseudossegunda ordem foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais a 35 e 45 °C.

Na literatura pesquisada, não foram encontrados trabalhos de adsorção de íons

fluoreto empregando casca de coco verde.

Lima *et al.* (2012) determinaram a cinética de adsorção dos íons fosfato, sulfato e nitrato empregando pó de casca de coco verde tratada com carbonato de cálcio, hidróxido de sódio e reagente Quat 188. Os experimentos de cinética de adsorção foram realizados a 25 °C, em pH 7 e sob agitação, por um tempo total de 24 h. Os modelos cinéticos linearizados de pseudoprimeira ordem, de pseudossegunda ordem e de difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais de cinética de adsorção desses íons. Nestas condições, o modelo linearizado de pseudossegunda ordem foi selecionado como o modelo de melhor ajuste aos dados experimentais.

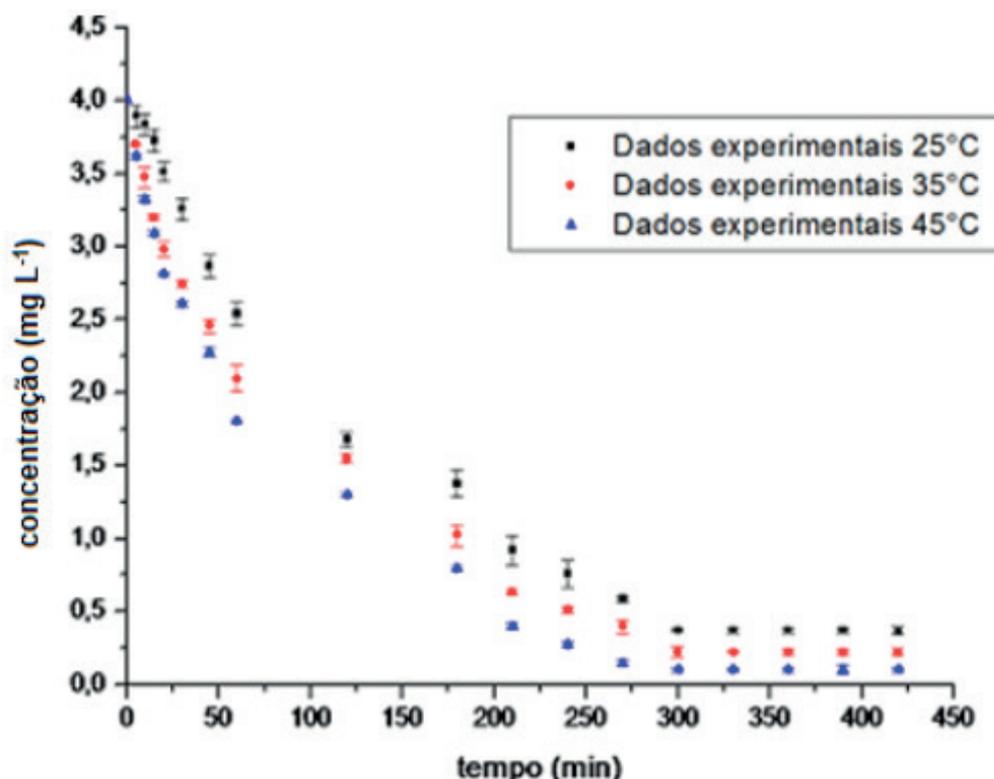


Figura 1: Concentração de íons fluoreto em função do tempo

Modelo cinético	AIC_c		
	25 °C	35 °C	45 °C
Pseudoprimeira ordem	-171,370	-153,734	-151,520
Pseudossegunda ordem	-164,264	-167,088	-165,153
Elovich	-135,057	-147,336	-149,562
Difusão intrapartícula	-143,419	-142,875	-135,825

Tabela 2: Valores do critério de Akaike determinados para os modelos cinéticos estudados

Geralmente, o modelo cinético de pseudossegunda ordem está associado quando a taxa direta do processo de adsorção/dessorção controla a cinética total de sorção. Dessa forma, esse modelo assume que a adsorção pode ser química e que a adsorção pode ser a etapa controladora da velocidade no processo de adsorção (Ho *et al.*, 2000; Dąbrowski, 2001).

A Tabela 3 indica os valores das constantes relacionadas com o modelo cinético

de pseudoprimeira ordem nos experimentos a 25 °C e com o modelo cinético de pseudossegunda ordem nos experimentos a 35 e 45 °C.

Os valores determinados do coeficiente de determinação foram de 0,995 (nos experimentos a 25 °C), 0,993 (nos experimentos a 35 °C) e 0,992 (nos experimentos a 45 °C).

Constantes			
	25 °C	35 °C	45 °C
k_f (min ⁻¹)	0,007	---	---
k^2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	---	0,041	0,051
q_e (mg g ⁻¹)	0,236	0,231	0,280

Tabela 3: Valores das constantes dos modelos cinéticos de melhor ajuste aos dados experimentais

Os valores dos parâmetros termodinâmicos de adsorção estão relacionados na Tabela 4.

	Δ (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Temperatura (°C)		13,849	0,049
25	-0,780		
35	-1,098		
45	-1,766		

Tabela 4: Valores dos parâmetros termodinâmicos de adsorção

Valores da variação da energia livre de Gibbs negativos indicam que o processo adsorptivo foi espontâneo, ou seja, termodinamicamente favorável. Uma diminuição dos valores da variação da energia livre de Gibbs com o aumento da temperatura demonstra um aumento na viabilidade de adsorção em maiores temperaturas (Erdem *et al.*, 2004).

Valores da variação de entalpia positivos indicam que o processo de adsorção foi endotérmico. Na adsorção, os processos endotérmicos podem estar associados à barreira energética necessária para a formação do complexo adsorvente-adsorvato ativado, ou seja, foi necessário fornecer energia para superar a barreira energética (Dąbrowski, 2001).

Na Tabela 4, os valores da variação da entropia foram positivos. Valores positivos da variação da entropia indicam que ocorreu um aumento da desordem do sistema na interface sólido-fluido durante a adsorção (Dąbrowski, 2001).

Os parâmetros da equação do tipo Arrhenius estão relacionados na Tabela 5. A equação do tipo Arrhenius obtida apresentou um coeficiente de determinação equivalente a 0,849.

$\ln k_{cin}$	A (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)
---------------	---	-------------------------------

Temperatura (°C)		4,156.10 ¹¹	77,967
25	-4,934		
35	-3,199		
45	-2,972		

Tabela 5: Valores dos parâmetros da equação do tipo Arrhenius

Na Tabela 5, pode-se observar que a energia de ativação apresentou um valor entre 40 e 800 kJ mol⁻¹. Dessa forma, a adsorção pode ser classificada como uma adsorção química.

A adsorção química é considerada específica, formando uma única camada (monocamada) na superfície do adsorvente. Geralmente, a adsorção química é precedida por uma adsorção física. A adsorção química é dependente da ativação, podendo ser lenta e irreversível (Ruthven, 1984).

Na literatura pesquisada, não foram encontrados trabalhos relacionados à termodinâmica de adsorção de íons fluoreto empregando casca de coco verde.

CONCLUSÕES

O uso de biossorventes produzidos a partir de resíduos, como o mesocarpo de coco verde, além de ser uma alternativa viável e sustentável na remoção de íons fluoreto em corpos hídricos, pode promover a expansão das fronteiras econômicas e sociais.

A eficiência de remoção variou de (90,725 ± 0,017) % (a 25 °C) e (97,425 ± 0,016) % (a 45 °C). Os parâmetros termodinâmicos de adsorção classificam a adsorção de íons fluoreto por mesocarpo de coco verde como um processo espontâneo e endotérmico, sendo a adsorção classificada como uma adsorção química.

NOMENCLATURA

- A: Fator de frequência (unidade de acordo com o modelo selecionado);
AIC_c: Critério de Akaike para pequenas amostras (adimensional);
C_d: Constante associada com a resistência à difusão (mg g⁻¹);
C_e: Concentração no equilíbrio de íons fluoreto (mg L⁻¹);
C_o: Concentração inicial de íons fluoreto (mg L⁻¹);
C(t): Concentração de íons fluoreto na solução no tempo predeterminado (mg L⁻¹);
- E_a: Energia de ativação (kJ mol⁻¹);
k_{cin}: Constante do modelo cinético de melhor ajuste (unidade de acordo com o modelo selecionado);
k_d: Constante de equilíbrio no processo adsortivo (L g⁻¹);
k_{dif}: Coeficiente de difusão intrapartícula (mg g⁻¹ min^{-0,5});
k₁: Constante de pseudoprimera ordem (min⁻¹);

k_2 :	Constante de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$);
m :	Massa de biossorvente empregada (g);
n_e :	Número de dados experimentais (adimensional);
n_p :	Número de parâmetros do modelo analisado (adimensional);
pH	Potencial hidrogeniônico (adimensional);
q_e :	Quantidade de íons fluoreto adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de biossorvente (mg g^{-1});
$q(t)$:	Capacidade de adsorção em função do tempo (mg g^{-1});
R :	Constante universal dos gases perfeitos ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);
$R(\%)$:	Eficiência de remoção (%);
SQE:	Soma dos quadrados dos erros (adimensional);
$\frac{1}{T}$:	Inverso da temperatura absoluta (K^{-1});
t :	Tempo (min);
V :	Volume da solução tratada (L);
α :	Velocidade inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$);
β :	Parâmetro do modelo cinético de Elovich (g mg^{-1});
ΔG :	Varição da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1});
ΔH :	Varição da entalpia (kJ mol^{-1});
ΔS :	Varição da entropia ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

REFERÊNCIAS

BIGGAR, J. W.; CHEUNG, M. W. (1973), "Adsorption of picloram (4-amino-3, 5, 6- trichloropicolinic acid) on Panoche, Ephrata and Palouse soils: a thermodynamic approach to the adsorption mechanism", *Soil Science Society of America Journal*, Vol 37, p.863-868.

BITENCOURT, D. V.; PEDROTTI, A. (2008), "Usos da casca de coco: estudo das viabilidades de implantação de usina de beneficiamento de fibra de coco em Sergipe", *Revista da Fapese*, Vol 4, p.113-122.

BRASIL (2011), Portaria nº 2.914, Diário Oficial da União, Brasília.

CANCIAM, C. A. (2017), Utilização do Epicarpo e do Mesocarpo de Coco Verde e da Casca de Banana na Bioadsorção de Íons Fluoreto. PPGEQ/UEM – Maringá – PR, 218 p. (tese de doutorado).

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. (2002), "Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola", *Horticultura Brasileira*, Vol 20, p.533-535.

CHINOY, N. J.; NARAYANA, M. V. (1994), "In vitro fluoride toxicity in human spermatozoa", *Reproductive Toxicology*, Vol 8, p.155-159.

CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B. P.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. (2009), "Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde", *Revista Brasileira de Fruticultura*, Vol 31, p.837–846.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. (1999), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington.

CYPRIANO, D. Z.; SILVA, L. L.; MARIÑO, M. A.; RASIC, L. (2017), "A biomassa da laranja e seus subprodutos", *Revista Virtual de Química*, Vol 9, p.176-191.

DĄBROWSKI, A. (2001), "Adsorption-from theory to practice", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol 93, p.135-224.

DAR, M. A.; SANKAR, K.; DAR, I. A. (2011), "Fluorine contamination in groundwater: a major challenge", *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol 173, p.955-968.

ERDEM, M.; ALTUNDOĞAN, H. S.; TÜMEN, F. (2004), "Removal of hexavalent chromium by using heatactivated bauxite", *Minerals Engineering*, Vol 17, p.1045-1052.

FENGEL, D.; WEGENER, G. (1989), *Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions*, Walter de Gruyter & Co., Berlin.

FERNANDES, I. J.; SANTOS, E. C. A.; OLIVEIRA, R.; REIS, J. M.; CALHEIRO, D.; MORAES, C. A. M.; MODOLO, R. C. E. (2015), "Caracterização do Resíduo Industrial Casca de Arroz com Vistas a sua Utilização como Biomassa", *Anais do 6º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos*, p.1-9, São José dos Campos –SP.

FEWTRELL, L.; SMITH, S.; KAY, D.; BARTRAM, J. (2006), "An attempt to estimate the global burden of disease due to fluoride in drinking water", *Journal of Water and Health*, Vol 4, p.533-542.

FLORA, S. J. S.; MITTAL, M.; MISHRA, D. (2009), "Co-exposure to arsenic and fluoride on oxidative stress, glutathione linked enzymes, biogenic amines and DNA damage in mouse brain", *Journal of the Neurological Sciences*, Vol 285, p.198-205.

HABUDA-STANIĆ, M.; RAVANČIĆ, M. E.; FLANAGAN, A. (2014), "A review on adsorption of fluoride from aqueous solution", *Materials*, Vol 7, p.6314-6366.

HARIKUMAR, P. S. P.; JASEELA, C.; MEGHA, T. (2012), "Defluoridation of water using biosorbents", *Natural Science*, Vol 4, p.245-251.

HO, I. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. (2000), "Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review", *Separation and Purification Methods*, Vol 29, p.189-232.

HO, Y. S. (2004), "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions", *Scientometrics*, Vol 59, p.171-177.

HURVICH, A. M.; TSAI, C. L. (1989), "Regression and time series model selection in small samples", *Biometrika*, Vol 76, p.297-307.

LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA, F. F.; M. FILHO, J.; OLIVEIRA, A. C. (2012), "Modified coconut shell fibers: a green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, Vol 185-186, p.274-284.

MARTINS, A. P.; SILVA, P. L. R.; WATANABE, T.; BORELLI, C.; MARCIANO, J. P. P.; SANCHES, R. A. (2006), "O problema do pós-consumo do coco no Brasil: alternativas e sustentabilidade", *Sustentabilidade em debate*, Vol 7, p.44-57.

MURUTU, C.; ONYANGO, M. S.; OCHIENG, A.; OTIENO, F. A. O. (2012), "Fluoride removal performance of phosphoric acid treated lime: breakthrough analysis and point-of-use system performance", *Water S.A.*, Vol 38, p.279-286.

ODIYO, J. O.; MAKUNGO, R. (2012), "Fluoride concentrations in groundwater and impact on human health in Siloam Village, Limpopo Province, South Africa", *Water S.A.*, Vol 38, p.731-736.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. (2012), *Introdução à Espectroscopia*,

Cengage Learning, São Paulo.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. (2009), "Critical review in adsorption kinetic models", *Journal of Zhejiang University Science A*, Vol 10, p.716-724.

RAO, K.; METRE, M. (2014), "Effective low cost adsorbents for removal of fluoride from water: a review", *International Journal of Science and Research*, Vol 3, p.120-124.

RUTHVEN, D. M. (1984), *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, John Wiley & Sons, New York.

SHANTHAKUMARI, D.; SRINIVASALU, S.; SUBRAMANIAN, S. (2004), "Effect of fluoride intoxication on lipidperoxidation and antioxidante status in experimental rats", *Toxicology*, Vol 204, p.219-228.

SILVA, J. S.; LOPES, A. S. C.; DAMASCENO, T. S.; BARROS, H. C.; MELO, S. S. (2010), "Reutilização de Resíduos com Ênfase na Casca e Cilindro Central do Abacaxi", *Anais do 50º CBQ 2010 – Congresso Brasileiro de Química, Cuiabá – MT*.

SOUZA, A. L.; GARCIA, R.; PEREIRA, O. G.; CECON, P. R.; VALADARES FILHO, S. C.; PAULINO, M. F. (2001), "Composição químico-bromatológica da casca de café tratada com amônia anidra e sulfeto de sódio", *Revista Brasileira de Zootecnia*, Vol 30, p.983-991.

SRIKANTH, R.; VISWANATHAM, K. S.; KAHSAI, F.; FISAHATSION, A.; ASMELLASH, M. (2002), "Fluoride in groundwater in selected villages in Eritrea (north east Africa)", *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol 75, p.169-177.

STREIT, N. M.; CANTERLE, L. P.; CANTO, M. W.; HECKTHEUER, L. H. H. (2005), "As clorofilas-revisão bibliográfica", *Ciência Rural*, Vol 35, p.748-755.

SUZUKI, M. (1990), *Adsorption Engineering*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

VARDHAN, C. M. V.; KARTHIKEYAN, J. (2011), "Removal of Fluoride from Water Using Low-cost Materials", *Anais do XV International Water Technology Conference 2011*, p.1-14, Alexandria –EGY.

ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DE LICORES DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum* Schum) COMERCIALIZADOS EM BELÉM DO PARÁ

Data de aceite: 11/03/2020

Química.

<http://lattes.cnpq.br/0018366150596190>

Regina Celi Sarkis Müller

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Química.

<http://lattes.cnpq.br/6549414943861479>

Antonio dos Santos Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Farmácia.

<http://lattes.cnpq.br/9765974749424157>

João Pedro dos Reis Lima

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Farmácia (UFPA).

<http://lattes.cnpq.br/7282334861777520>

Allyson Allennon Pinheiro do Rosário

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Farmácia.

<http://lattes.cnpq.br/6683342105677978>

José Marcos Nobre de Moura Junior

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Farmácia.

<http://lattes.cnpq.br/8414385328343288>

Ewerton Carvalho de Souza

Universidade Federal Rural da Amazônia, Centro
de Tecnologia Agropecuária.

<http://lattes.cnpq.br/2811409082832974>

Ivan Carlos da Costa Barbosa

Universidade Federal Rural da Amazônia, Centro
de Tecnologia Agropecuária.

<http://lattes.cnpq.br/3888979612130966>

Ewerton Reginaldo dos Santos Neves

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Farmácia.

<http://lattes.cnpq.br/1147261529074713>

Ronaldo Magno Rocha

Laboratório Central do Estado do Pará-LACEN-PA

<http://lattes.cnpq.br/545888747937182>

Charles Alberto Brito Negrão

Universidade Federal do Pará, Faculdade de

RESUMO: Licores são bebidas alcoólicas largamente consumidas no Brasil, produzidas com o emprego de diversas frutas, como o cupuaçu, que é uma fruta oriunda da Amazônia. O objetivo deste trabalho foi investigar alguns parâmetros físico-químicos de licor de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), produzido e comercializado em Belém do Pará, com a intenção de contribuir para o controle de qualidade do mesmo. Os parâmetros analisados foram: condutividade elétrica (CE), por meio de um condutivímetro, sólidos solúveis totais (SST), pelo método de refratometria, pH, utilizando-se um pHmetro, acidez, por meio do método titulométrico, viscosidade, utilizando-se um copo Ford e densidade por picnometria. O valor de sólidos solúveis totais foi 31,26° Brix (A) e 43,42° Brix (B). Enquanto obteve-se um pH de 3,07 (A) e 3,47 (B) e a condutividade elétrica foi de 0,53 mS/cm (A) e 0,54 mS/cm

(B). A densidade variou de 1,04 g/mL (A) e 1,04 g/L (B) e a viscosidade permaneceu entre 269,97 cSt (A) e 262,15 cSt (B). Esses parâmetros se mostraram concordantes com outros estudos realizados com licores de cupuaçu ou de outros frutos e com a legislação vigente, contribuindo, assim, para o seu controle de qualidade. A análise de componentes principais e hierárquica de agrupamentos empegada aos dados obtidos se revelou eficiente para distinção dos licores conforme sua origem.

PALAVRAS-CHAVE: Quimiometria, Bebidas alcoólicas, Amazônia

PHYSICAL-CHEMICAL STUDY OF COUPUÇU (*Theobroma grandiflorum* Schum) LIQUORS MARKED IN BELÉM DO PARÁ

ABSTRACT: Liqueurs are alcoholic beverages widely consumed in Brazil, produced with the use of various fruits, such as cupuaçu, a fruit from the Amazon. The objective of this work was to investigate some physicochemical parameters of cupuaçu liqueur (*Theobroma grandiflorum*), produced and marketed in Belém do Pará, with the intention of contributing to its quality control. The parameters analyzed were: electrical conductivity (EC), by means of a conductivity meter, total soluble solids (TSS), by the refractometry method, pH, using a pH meter, acidity, by the titrometric method, viscosity, using a Ford glass and density by picnometry. The total soluble solids value was 31.26° Brix (A) and 43.42° Brix (B). While a pH of 3.07 (A) and 3.47 (B) was obtained and the electrical conductivity was 0.53 mS/cm (A) and 0.54 mS/cm (B). Density ranged from 1.04 g/mL (A) to 1.04 g/L (B) and viscosity remained between 269.97 cSt (A) and 262.15 cSt (B). These parameters were in agreement with other studies performed with cupuaçu or other fruit liqueurs and with the current legislation, thus contributing to their quality control. The principal component analysis and hierarchical cluster applied to the obtained data proved to be efficient to distinguish the liquors according to their origin.

KEYWORDS: Quimiometric, Alcoholic beverages, Amazon

1 | INTRODUÇÃO

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) é um fruto típico da região Norte do Brasil. A fruticultura regional tem no cupuaçuzeiro uma das frutas mais populares da Amazônia. A polpa é muito apreciada para preparo de sucos, doces, compotas, bolos, tortas, licores, geleias, sorvetes, picolés, cremes, etc. (Souza, 1996; Ribeiro, 1997; Rocha Neto et al., 1999).

O cupuaçuzeiro é nativo da Amazônia oriental, e atualmente está disseminado por toda a bacia amazônica e norte do maranhão, atingindo também outros estados (Venturieri et al., 1993; Rocha Neto et al., 1999).

Na legislação, licores são bebidas alcoólicas com o teor entre quinze a cinquenta e quatro por cento, a vinte graus Celsius, com o percentual de açúcar acima de trinta gramas por litro, elaborada com álcool etílico, tendo adicionado substância de origem

vegetal ou extrato (Brasil, 2009). Os licores são uma alternativa para o aproveitamento de frutas regionais, agregando valor e possibilitando a geração de renda para as famílias rurais (Vieira, 2010).

Devido a carência na literatura de trabalhos que sejam regionais abordando o uso derivado do cupuaçu, o presente trabalho propôs-se estudar a diferenciação de licores de cupuaçu de duas marcas diferentes, através de parâmetros físico-químicos e sensoriais.

2 | OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a caracterização físico-química de dois licores de cupuaçu de marcas distintas comercializados em Belém do Pará, com a intenção de realizar uma comparação entre as mesmas, via análise miultivariada, além de ajudar no controle de qualidade de ambas.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

Foram coletadas 10 amostras de licor de cupuaçu, de duas fábricas distintas, totalizando 20 amostras. Estas foram adquiridas em Belém do Pará. as amostras foram levadas para o Laboratório de Física Farmacêutica da Faculdade de Farmácia da UFPA para realizar as análises físico-químicas, seguindo metodologias estabelecidas pelas normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008), tendo sido cada parâmetro realizado em triplicata.

3.2 Parâmetros Físico-Químicos

Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos:

3.2.1 Determinação de pH

Em uma alíquota de 5 mL do licor de cupuaçu, diluída com água destilada para 50 mL, se introduziu o eletrodo de um pHmetro previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. Fez a leitura direta no visor do aparelho.

3.2.2 Condutividade Elétrica (CE)

Para a determinação da condutividade elétrica foi adicionado à mesma solução preparada para a medição de pH, o eletrodo de um condutímetro portátil previamente calibrado com solução padrão de 1,43 mS/cm, indicando a condutividade elétrica da solução diretamente no visor do aparelho.

3.2.3 Densidade

Foi determinada através do método picnométrico, utilizando-se um picnômetro de 10 mL previamente calibrado e uma balança analítica para determinar a massa m contida no recipiente. A densidade foi determinada através da equação.

$$d \text{ (g/mL)} = \frac{m}{V} \quad (1)$$

3.2.4 Sólidos Solúveis Totais (SST)

Foram determinados através de leitura direta em refratômetro portátil (Instrutherm, modelo ATAGO 090), colocando-se sobre o prisma 1 ou 2 gotas da amostra de licor, sendo o valor de SST lido diretamente na escla do aparelho, em ° Brix.

3.2.5 Acidez

Pesaram-se de 1 a 5 g de cada amostra e se transferiu para um frasco Erlenmeyer de 125 mL, diluindo-se a alíquota com 50 mL de água destilada. Adicionaram-se de 2 a 4 gotas de solução fenolftaleína a 1 %, e foi titulado com solução de hidróxido de sódio 0,01 mol/L, até coloração rósea. Para o cálculo da acidez se empregou a equação (2), onde V é o volume consumido na titulação, em mL, da solução de hidróxido de sódio 0,01 mol/L, f é o fator de correção da solução de hidróxido de sódio empregada, m representa a massa de licor, em g, da amostra usado na titulação e 1000 é o fator de diluição da amostra inicial.

$$\text{Acidez} \left(\frac{\text{meq}}{\text{kg}} \right) = \frac{V \cdot f \cdot N \cdot 1000}{m} \quad (2)$$

3.2.6 Viscosidade

Para a verificação da viscosidade, utilizou-se um copo de Ford. Preenchendo o Copo com amostra e fechando o orifício, com o dedo, enchendo o copo até o nível máximo com a amostra. Após a amostra atingir o nível máximo o dedo foi movido de lugar para que a amostra escoasse. No momento do início do escoamento foi acionado o cronometro, descobrindo assim, o tempo total de escoamento do licor no determinado copo. Depois de obtido o tempo, observou-se o nº do copo ford e sua fórmula de viscosidade, substituiu-se os valores do tempo na fórmula e o valor da viscosidade foi encontrada.

$$\text{viscosidade (cSt)} = 12,1 \cdot (t - 2) \quad (3)$$

3.3 Análises Estatísticas dos dados

Aos dados obtidos foram aplicados testes t de Student para se verificar se os valores médios obtidos para cada um dos parâmetros analisados são significativamente diferentes ou não de acordo com a marca do licor estudada, sendo o resultados expresso em letras, que, se iguais, oindicam não haver diferença significativa entres as médias obtidas para os dois conjuntos amostrais (duas marcas de licores), com 95 % de significância.

Aos dados que apresentaram diferença significativa entre as marcas de licores, foi aplicada a técnica estatística multivariada de análise de componentes principais (ACP) e análise hierárquica de agrupamentos (AHG) com o intuito de verificar se tais parâmetros são suficientes na discriminação do produto conforme a fábrica de origem.

4 | RESULTADO E DISCUSSÃO

Os resultados das análises físico-químicas estão dados na Tabela 1, onde são apresentados valores médios de três determinações por amostra, seguido do desvio padrão.

O pH influencia na palatabilidade, no desenvolvimento de microrganismos, na escolha da temperatura de esterilização, na escolha de aditivos entre outros (Chaves et. al., 2004). O pH médio encontrado foi de 3,07 (marca A) e 3,47 (marca B), valores abaixo do 3,6 encontrado no licor de camu-camu (Vieira, 2010) e no licor de acerola (Penha et. al., 2001). O baixo valor de pH encontrado é importante por ser um fator limitante para o crescimento de bactérias.

A Condutividade elétrica (CE) média encontrada para as marcas analisadas foi de 0,53 mS/cm (marca A) e 0,54 mS/cm (marca B), sendo mais elevada que as encontradas por Martins et al. (2015) para licor de bacuri (entre 0,21 e 0,50 mS cm⁻¹).

As amostras A e B obtiveram valores de densidade de 1,04 g/mL, sendo menores que os valores 1,16 g/mL a 1,18 g/mL encontrados no licor de banana (Teixeira et. al., 2005).

Amostra	pH	CE (mS/cm)	Viscosidade (cSt)	SST (o Brix)	Densidade (g/mL)	Acidez (%)
A1	3,53 ± 0,00	0,54 ± 0,00	274,30 ± 8,73	31,33 ± 0,11	0,99 ± 0,03	2,77 ± 1,30
A2	3,30 ± 0,00	0,52 ± 0,01	270,91 ± 1,39	31,20 ± 0,00	1,05 ± 0,01	1,85 ± 0,00
A3	3,30 ± 0,00	0,52 ± 0,01	269,14 ± 3,13	31,33 ± 0,11	1,07 ± 0,00	3,70 ± 2,61
A4	3,20 ± 0,00	0,54 ± 0,00	268,94 ± 1,73	31,33 ± 0,11	1,03 ± 0,03	2,77 ± 1,30
A5	3,03 ± 0,00	0,54 ± 0,00	269,02 ± 2,30	31,26 ± 0,11	1,01 ± 0,00	3,70 ± 0,00
A6	2,96 ± 0,00	0,52 ± 0,00	269,58 ± 1,92	31,26 ± 0,11	1,03 ± 0,00	3,70 ± 2,61
A7	2,90 ± 0,00	0,54 ± 0,00	270,15 ± 3,02	31,20 ± 0,00	1,04 ± 0,00	2,77 ± 1,30
A8	2,80 ± 0,00	0,54 ± 0,00	269,50 ± 0,72	31,26 ± 0,11	1,04 ± 0,00	1,85 ± 0,00
A9	2,80 ± 0,00	0,54 ± 0,00	270,51 ± 1,33	31,26 ± 0,11	1,05 ± 0,00	1,85 ± 0,00
A10	2,90 ± 0,00	0,54 ± 0,00	267,61 ± 3,04	31,26 ± 0,11	1,06 ± 0,00	1,85 ± 0,00

Geral	3,07 ^a ± 0,05	0,53 ^a ± 0,00	269,97 ^a ± 2,73	31,26 ^a ± 0,09	1,04 ^a ± 0,01	2,68 ^a ± 0,91
B1	3,40 ± 0,00	0,54 ± 0,00	266,07 ± 7,50	43,46 ± 0,23	0,96 ± 0,07	2,89 ± 1,36
B2	3,40 ± 0,00	0,54 ± 0,00	259,50 ± 1,64	43,33 ± 0,23	1,05 ± 0,00	1,92 ± 0,00
B3	3,40 ± 0,00	0,54 ± 0,00	261,52 ± 1,99	43,33 ± 0,23	1,06 ± 0,00	2,89 ± 1,36
B4	3,50 ± 0,00	0,54 ± 0,00	263,25 ± 1,77	43,60 ± 0,00	1,03 ± 0,03	2,89 ± 1,36
B5	3,50 ± 0,00	0,54 ± 0,00	262,93 ± 1,21	43,60 ± 0,00	1,02 ± 0,00	1,92 ± 0,00
B6	3,50 ± 0,00	0,54 ± 0,00	262,32 ± 2,18	43,33 ± 0,23	1,04 ± 0,00	1,92 ± 0,00
B7	3,50 ± 0,00	0,54 ± 0,00	261,03 ± 1,64	43,20 ± 0,00	1,04 ± 0,01	1,92 ± 0,00
B8	3,50 ± 0,00	0,54 ± 0,00	262,69 ± 0,72	43,60 ± 0,00	1,04 ± 0,02	1,92 ± 0,00
B9	3,50 ± 0,00	0,54 ± 0,00	260,31 ± 0,77	43,33 ± 0,23	1,06 ± 0,00	3,85 ± 2,72
B10	3,50 ± 0,00	0,54 ± 0,00	261,84 ± 0,48	43,46 ± 0,23	1,07 ± 0,01	1,92 ± 0,00
Geral	3,47 ^b ± 0,00	0,54 ^a ± 0,00	262,15 ^b ± 1,99	43,42 ^b ± 0,00	1,04 ^a ± 0,00	2,40 ^a ± 0,68

Legenda: Letras iguais sobre as médias gerais dos parâmetros (mesma coluna) significam não haver diferença significativa, com 95% de confiança, conforme test t de Student (VIEIRA, 2011).

Tabela 1 – Resultados dos seis parâmetros estudados para os licores

A viscosidade média para as duas marcas, A e B, foram de 269,97 cSt e 262,15 cSt. Sendo que, a viscosidade pode ser definida como a medida do atrito interno de um fluido, ou seja, a resistência que ele tem para fluir. Logo, quanto maior a viscosidade, menor será a velocidade que ele se movimenta (LANCHMAN et. al., 2001). Com isso, admite-se que o licor de cupuaçu é um fluido de baixa viscosidade e com um rápido escoamento. Também se observou que não houve diferença significativa deste parâmetro nas amostras.

Segundo Chaves et. al. (2004), os Sólidos Solúveis Totais (SST) representam todos os constituintes da matéria-prima alimentícia que não seja a água e substâncias que vaporizem a temperaturas inferiores ou iguais a 105° C, essa medida é utilizada nas indústrias para intensificar o controle de qualidade de produtos e é constituída em maior parte de açúcares. No presente estudado encontrou-se uma média 31,26° Brix (marca A), que se aproxima do valor de 33° Brix encontrado por Vieira (2010) no licor de camu-camu. Por outro lado, a marca B apresentou valor de 43,42° Brix que, juntamente, com a marca A, estão dentro do preconizado pela legislação, que estipula valor superior a 30° Brix (Brasil, 2008).

Os valores encontrados para acidez foram de 2,68 % (marca A) e 2,40 (marca B) que são superiores ao encontrado por Leite et al. (2012) para licor de mangaba (1,13 %). Esse alto valor de acidez confirma o que o pH já havia sugerido.

A aplicação de ACP produziu o gráfico presente na Figura 1.

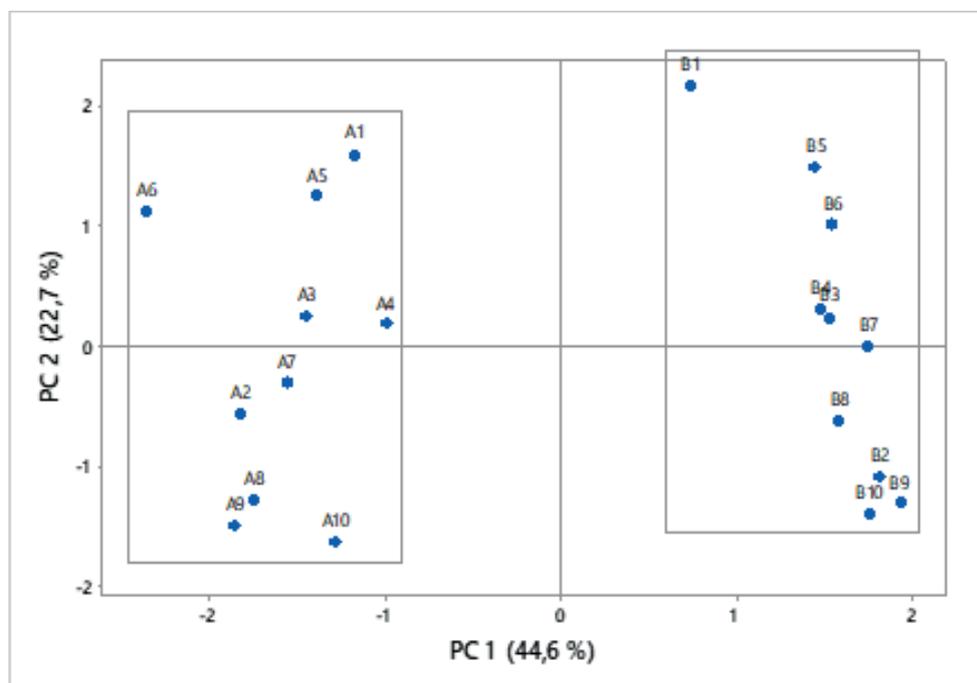


Figura 1. Gráfico das duas primeiras componentes principais

Pelo gráfico acima se percebe que os parâmetros investigados foram suficientes para a distinção dos licores de acordo com a sua fábrica produtora, sendo que as duas primeiras componentes principais juntas explicam 67,3 % da variabilidade dos dados.

A aplicação da técnica de análise de agrupamentos, executada com dados padronizados, usando a distância euclidiana e ligações completas produziu o gráfico da Figura 2.

Percebe-se que as amostras de licor da marca A são totalmente não similares as amostras da marca B. Confirmando os resultados da análise de componentes principais.

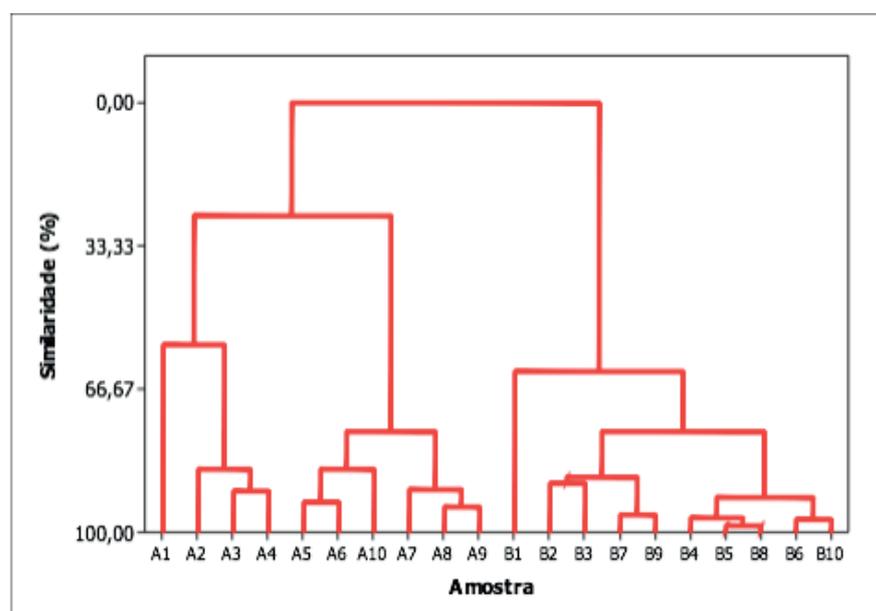


Figura 2. Dendrograma referente às amostras estudadas

5 | CONCLUSÃO

As análises empregadas visaram avaliar a qualidade em relação a quesitos físico-químicos presentes no licor de cupuaçu, comparando os dados obtidos das amostras com a faixa que a legislação brasileira preconiza, além de comparar com outros dados presentes na literatura. Sempre lembrando que são vários os fatores que podem alterar as características físico-químicas do licor e vale ressaltar que estas análises são importantes na detecção de licores com a qualidade comprometida, visto que podem ser prejudiciais aos consumidores. A ACP e a AHG aplicadas aos dados obtidos se mostraram suficiente e eficiente na discriminação dos licores de cupuaçu de acordo com a fábrica produtora, indicando que ela pode ser útil no controle de qualidade desse produto.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 55, de 31 de outubro de 2008. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 31 de out. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 6.871, de 4 de Julho de 2009. Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 05 de jun.2009.

CHAVES, M.C.V.; GOUVEIA, J.P.G.; ALMEIDA, F.A.C.; LEITE, J.C.A.; SILVA, F.L.H. Caracterização físico-química do suco da acerola. Rev. Biol. Ciênc. Ter., v 4, 2004.

LACHMAN, L.; LIEBERMAN, H.A.; KANING, J.L. *Teoria e prática na indústria farmacêutica*. Lisboa: Fundação Calouse Gulbenkian, 2001.

LEITE, N. D.; PLÁCIDO, G. R.; FURTADO, D. C.; OLIVEIRA, K. B.; MOURA, L. C.; SILVA, K. S. AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E SENSORIAL DE LICOR DE MANGABA. In: I Congresso de Pesquisa e Pós-Graduação do Câmpus Rio Verde do IFGoiano, 2012.

MARTINS, D. S.; PINHEIRO, D. S.; SOUZA, E.C. (UFRA) ; SILVA, P.M.M.; BARBOSA, I.C.C.; SILVA, A.S.. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE LICOR DE BACURI COMERCIALIZADO EM BELÉM DO PARÁ. In: 55º Congresso Brasileiro de Química, Goiânia-GO, 2015.

PENHA, E. M.; BRAGA, N.C.A.S.; MATTA, V.M.; CABRAL, L.M.C.; MODESTA, R.C.D.;FREITAS, S.C. Utilização do retentado da ultrafiltração do suco de acerola na elaboração de licor. B. *CEPPA*., v. 19 n. 2, p. 267-276, 2001.

RIBEIRO, G. D. Situação atual e perspectiva da cultura do cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum* Schum.). In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE PIMENTA-DO-REINO E CUPUAÇU, 1., 1996, Belém. Anais...Belém: Embrapa Amazônia Oriental/JICA, 1997. P. 109-118. (Embrapa Oriental Documentos, 89).

ROCHA NETO, O. G. da; OLIVEIRA JÚNIOR, R. C. de; CARVALHO, J. E. U. De; LAMEIRA, O. A.; SOUZA A. R. De; MARADIAGA, J. B. G. Cupuaçu. In: principais *produtos extrativos da amazônia e seus extrativos técnicos*. Brasília: Instituto Brasileiro Do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Centro Nacional de Desenvolvimento Sustentado das Populações Tradicionais, 1999. P.

SOUZA, A. das G. C. de. Recursos genéticos do cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum* (Willd. ex. Spreng.) schum.). In: WORKSHOP SOBRE AS CULTURAS DE CUPUAÇU E PUPUNHA NA AMAZÔNIA, 1., 1996, Manaus. Anais...Manaus: Embrapa-CPAA, 1996. P110-126. (Embrapa-CPAA. Documentos,6).

TEIXEIRA, L.J.Q.; RAMOS, A.M.; CHAVES, J.B.P.; SILVA, P.H.A.; STRINGHETA, P.C. Avaliação tecnológica da extração alcoólica no processamento de licor de banana. B. CEPPA, v. 23, n. 2, p. 329-346, 2005.

TEIXEIRA, L.J.Q.; RAMOS, A.M.; CHAVES, J.B.P.; STRINGHETA, P.C. Teste de Aceitabilidade de Licores de Banana. *Rev. Bras. Agroci.* v. 13, 2007.

VENTURIERI, G. A.; RONCHI-TELES, B.; FERRAZ, I. D .K.; LOURDE, M.; HAMADA, N. *Cupuaçu: a espécie, sua cultura, usos e processamento*. Belém: clube do cupu, 1993.

VIEIRA, S. **Introdução à Bioestatística**. 4^a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2011.

VIEIRA, V.B.; RODRIGUES, J.B.; BRASIL, C.C.B.; ROSA, C.S. Produção, caracterização e aceitabilidade de licor de camu-camu (*Myrciaria dúbia* (H.B.K.) MCVAUGH). *Alim. Nutr.*, v. 21, p. 519-522, 2010.

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS NA ELEVAÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO DE SOLUÇÕES DE LEITE/SACAROSE

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Marcio Augusto Ribeiro Sanches

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6940419114030772>

Rodrigo Rodrigues Evangelista

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4542903012584676>

Daniele Penteado Rosa

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8899247565154195>

Tiago Carregari Polachini

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8131881326108138>

Javier Telis Romero

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4985772200782832>

RESUMO: O leite é um dos principais alimentos consumidos no mundo devido ao seu alto valor nutricional. O conhecimento da temperatura do ponto de ebulição de misturas de leite e sacarose para uma ampla gama de concentrações é de primordial importância para as indústrias de leites e derivados, pois elas fazem amplo uso da evaporação em processo de concentração dos produtos. Neste trabalho objetivou-se determinar e modelar a elevação da temperatura do ponto de ebulição de soluções de leite/sacarose em diferentes concentrações de sólidos totais. A elevação do ponto de ebulição foi determinada experimentalmente usando evaporador rotativo modificado (Marconi, Brasil). Os resultados experimentais foram simulados usando duas equações (regra de Dühring e equação de Antoine). As duas equações indicam uma boa correlação com os dados experimentais, mostrando que ambos podem ser utilizados pela indústria para se determinar o EPE de soluções leite/sacarose em diferentes concentrações de

sólidos totais, podendo proporcionar informações úteis para a modelagem, desenho e controle das operações unitárias envolvidas na indústria de produtos lácteos.

PALAVRAS-CHAVE: Leite; Sacarose; EPE.

INFLUENCE OF TOTAL SOLIDS CONCENTRATION ON THE BOILING POINT ELEVATION OF MILK / SACAROSE SOLUTIONS

ABSTRACT: Milk is one of the main foods consumed in the world due to its high nutritional value. Knowing the boiling point temperature of milk and sucrose mixtures over a wide range of concentrations is of prime importance for the dairy and dairy industries, as they make extensive use of evaporation in the product concentration process. This work aimed to determine and model the boiling point temperature increase of milk / sucrose solutions in different concentrations of total solids. Boiling point elevation was experimentally determined using modified rotary evaporator (Marconi, Brazil). The experimental results were simulated using two equations (Dühring rule and Antoine equation). Both equations indicate a good correlation with the experimental data, showing that both can be used by industry to determine the EPE of milk / sucrose solutions in different total solids concentrations and can provide useful information for modeling, design and control of operations involved in the dairy industry.

KEYWORDS: Milk; Sucrose; EPE.

1 | INTRODUÇÃO

O leite é um dos principais alimentos consumidos no mundo devido ao seu alto valor nutricional. Os produtos derivados do leite passam por processos de aquecimento, seja por objetivos tecnológicos ou visando alcançar níveis de segurança indispensáveis para o consumo humano e que resulta na extensão de sua vida útil através da remoção de água (MARKOSKA; HUPPERTZ; GREWAL; VASILJEVIC, 2019).

O sabor é um dos fatores mais importantes para a aceitação do produto por parte do consumidor. Devido a reclamações dos consumidores, os sabores desagradáveis são uma grande preocupação para a indústria de alimentos (KARAGÜL-YÜCEER; CADWALLADER; DRAKE, 2002). Vários estudos já relataram o desenvolvimento e modificação de características sensoriais em produtos lácteos que foram diretamente associadas as variáveis como temperatura e pressão empregadas durante as operações unitárias no processamento dos alimentos. Uma das modificações mais conhecidas em doce de leite é o “sabor cozido” causado por uma variedade de aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos graxos livres, principalmente compostos de oxidação lipídica (KARAGÜL-YÜCEER; CADWALLADER; DRAKE, 2002; PARK; DRAKE, 2016).

O conhecimento da temperatura do ponto de ebulição de misturas de leite e sacarose para uma ampla gama de concentrações é de primordial importância para as indústrias de leites e derivados, pois elas fazem amplo uso da evaporação em

processo de concentração dos produtos, bem como para projeto de equipamentos e controle de processos. Com isso o objetivo do trabalho foi determinar e modelar a elevação da temperatura do ponto de ebulição de soluções de leite/sacarose em diferentes concentrações de sólidos totais.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material

As soluções de leite e sacarose foram preparadas com a mistura de leite semidesnatado pasteurizado e homogeneizado com sacarose comercial (açúcar cristal). Para tal operação foram adquiridos 24 litros de leite e 20 kg de açúcar cristal, ambos materiais foram adquiridos com mesma numeração de lote, obtido em comercio local de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil.

2.2 Caracterização química das amostras

As amostras de solução de leite e sacarose foram caracterizadas de acordo sua composição química, determinando os componentes: umidade, conteúdo de lipídeos, conteúdo de proteínas, conteúdo de cinzas e carboidratos. A umidade das amostras foi determinada pelo método gravimétrico estático através de secagem em estufa (IAL, 2008, p. 1020 – método 012/IV); o conteúdo de proteínas foi determinado pelo método de Kjeldahl (AOAC, 2005 – método 991.20); o teor de lipídeo foi quantificado pela leitura direta do percentual de gordura através do butirômetro de Gerber (AOAC, 2005 – método 2000.18); o conteúdo de cinzas foi determinado por incineração em mufla (AOAC, 2005 – método 935.42), por fim o total de carboidratos foi determinado por diferença. As análises foram realizadas com oito repetições cada.

2.3 Procedimento experimental

Foram preparadas 11 amostras das soluções de leite e sacarose com diferentes teores de sólidos totais, variando de 18,7 até 59,9%. A faixa de concentração empregado para o estudo foi escolhida com base no processo de produção de leite condensado utilizado pelas indústrias. A obtenção das amostras nas diferentes concentrações dos sólidos totais foi realizada por meio de um evaporador rotativo de baixa pressão (Marconi MA 120/TH). As misturas de leite e sacarose foram submetidas a diferentes etapas de evaporação, obtendo-se diferentes composições químicas para cada amostra, sendo estas determinadas a partir de balanços de massa, conforme reportado na Tabela 2.

2.4 Determinação da elevação do ponto de ebulição (EPE)

Foi empregado um equipamento para as medições experimentais das pressões

de vapor das soluções de leite e sacarose, semelhante ao empregado por Moresi e Spinosi (1980), conforme reportado na Figura 1. As pressões empregadas no estudo variaram de 7,0 a 70,3 kPa. Para manter o equilíbrio vapor-líquido foi utilizado um evaporador rotativo de baixa pressão (Marconi MA 120/TH) com refluxo total da fase de vapor. Para cada amostra foram empregadas alíquotas de 500 mL da mistura de leite e sacarose no evaporador rotativo, sendo empregado óleo de silicone aquecido em um banho termostático. A pressão de operação do sistema foi controlada e ajustada por meio de uma bomba de vácuo (Marconi, Brasil), monitorado com um manômetro em “U”, de mercúrio, com precisão de 0,1 mmHg. Foi utilizado um Erlenmeyer entre a bomba e o equipamento para evitar variações de pressão. No condensador acoplado ao equipamento, circulava água proveniente de um banho termostático para resfriar o fluido até $283,15 \pm 0,1\text{K}$, de modo a elevar a força motriz de condensação da fase vapor. A diferença de temperatura entre o banho de óleo de silicone e a mistura leite e sacarose em ebulição foi mantida a aproximadamente $283,15\text{K}$ para manutenção da força motriz afim que aconteça a evaporação. O processo evaporativo foi mantido até o equilíbrio ser atingido, ou seja, temperatura e pressão constante. As medidas de temperatura foram realizadas por um sensor de precisão PT-100, enquanto a concentração da fase líquida (sólidos totais a $293,15\text{K}$) foi medida utilizando um densímetro digital eletrônico (DMA 4500 BRASEQ, Áustria), para verificar a concentração da solução leite e sacarose durante o experimento.

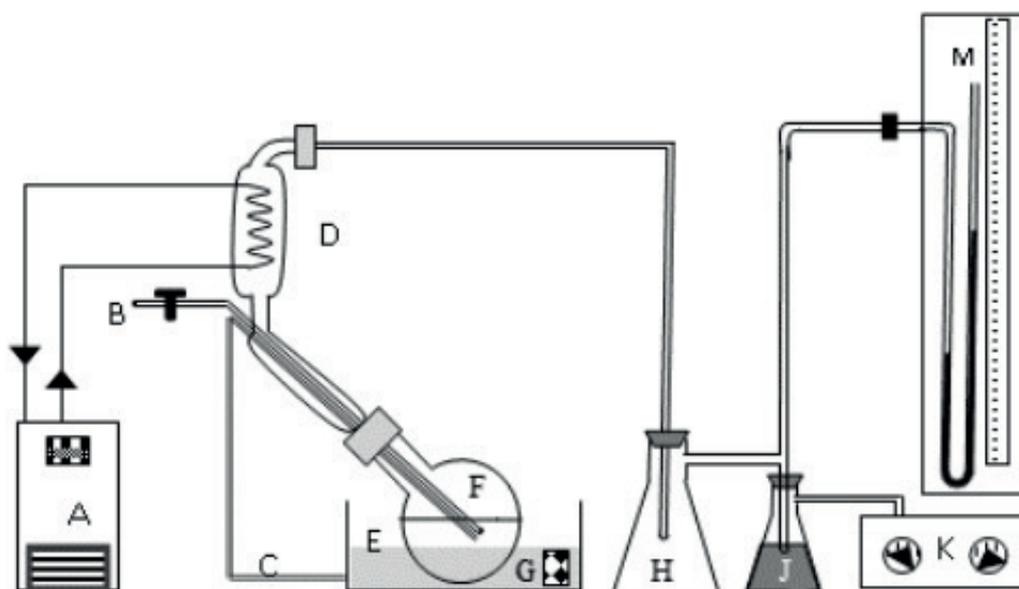


Figura 1 – Sistema utilizado para determinar a elevação do ponto de ebulição: (A) banho termostático de água, (B) coletor de amostra, (C) sensor PT-100, (D) condensador, (E) banho de óleo de silicone, (F) evaporador rotativo, (G) controlador de temperatura, (H) Erlenmeyer para evitar variações de pressão, (J) Erlenmeyer de segurança, (K) bomba de vácuo, (M) manômetro de mercúrio tipo “U”.

2.5 Modelagem e análise estatística dos dados

Uma maneira de representar os dados da elevação do ponto de ebulição de produtos alimentícios líquidos, consiste em relacionar os valores da temperatura de

ebulição da água na mesma pressão. Pela regra de Düring, tem-se que a temperatura que um líquido exerce a uma dada pressão de vapor é uma função linear da temperatura na qual um líquido de referência (água) exerce sobre a mesma pressão (HELDMAN; SINGH, 1981), logo em uma concentração constante, esta relação linear pode ser descrita pela Equação 1:

$$T_{Fluido} = m_0 + m_1 T_{Água} \quad (1)$$

em que T_{Fluido} e $T_{Água}$, representa a temperatura de ebulição do fluido de estudo e água, respectivamente, à pressão constante. Os valores m_0 e m_1 são parâmetros empíricos da relação.

A elevação do ponto de ebulição, por sua vez, pode ser determinada pela Equação 2:

$$\Delta T_B = T_{Fluido} - T_{Água} \quad (2)$$

Outra maneira de representar a elevação do ponto de ebulição de soluções baseia-se no uso de equações que descrevam a dependência da pressão de vapor com a temperatura, em substâncias puras, como é o caso da equação de Antoine (AOAC, 2000). Uma equação empírica tipo Antoine (Equação 3), pode ser escrita como:

$$\ln P_{vapor} = A - \frac{B}{(T_{Fluido} - C)} \quad (3)$$

em que A, B e C são constantes empíricas do modelo, P_{vapor} representa a pressão de vapor (Pa) e T_{Fluido} a temperatura de ebulição do fluido em escala absoluta (K).

A modelagem dos dados foi realizada através de regressões lineares e não lineares utilizando o software OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA), o qual a acuracidade dos modelos foi verificada de acordo com o coeficiente de determinação ajustado e raiz quadrada do erro médio (RQME), conforme a Equação 4:

$$RQME = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (V_{Experimental} - V_{Predito})^2} \quad (4)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição química do leite semidesnatado pasteurizado homogeneizado

está apresentada na Tabela 1 com as respectivas repetições.

Componentes	Média ± Desvio Padrão
Água	89,575 ± 0,436
Proteína	3,849 ± 0,065
Carboidrato	3,946 ± 0,505
Lipídeos	1,686 ± 0,013
Cinzas	0,944 ± 0,003

Tabela 1 – Composição química de leite semidesnatado pasteurizado e homogeneizado.

A Tabela 2 mostra a composição química das misturas de leite e sacarose obtidas após o processo de evaporação.

Amostra	Água	Proteína	Carboidratos	Gordura	Cinzas
1	81,297	3,448	12,225	2,166	0,865
2	80,298	3,632	12,878	2,282	0,911
3	77,976	4,060	14,395	2,551	1,018
4	75,059	4,597	16,302	2,889	1,153
5	71,211	5,307	18,817	3,335	1,331
6	66,991	6,085	21,575	3,824	1,526
7	65,946	6,277	22,258	3,944	1,574
8	62,561	6,901	24,471	4,337	1,731
9	58,355	7,676	27,220	4,824	1,925
10	46,566	9,849	34,925	6,189	2,470
11	40,067	11,047	39,173	6,942	2,771

Tabela 2 – Composição química das misturas de leite/sacarose obtidas após o processo de evaporação.

O leite é uma suspensão diluída composto majoritariamente por água, onde se encontram os outros componentes como proteínas, gorduras, carboidratos e sais, que são denominados como sólidos totais (VENTURINI; SARCINELLI; SILVA, 2007).

A temperatura de ebulição das soluções de leite e sacarose pode ser afetada por mudanças de pressão, temperatura e concentração de sólidos totais. O efeito do teor de sólidos totais e da pressão foram primeiramente avaliados pela regra de Dühring (Equação 1) e os resultados dos parâmetros desta equação estão expressos na Tabela 3.

Observa-se que os valores de m_0 apresentaram uma tendência de diminuição com o aumento da concentração de sólidos totais, enquanto os valores de m_1 apresentaram uma leve tendência de aumento com o aumento da concentração, mostrando que o teor de sólidos totais e pressão devem ser levados em consideração e que são variáveis que alteram a temperatura do ponto de ebulição de soluções de leite e sacarose. Essa mesma tendência dos parâmetros m_0 e m_1 também foi relatada por Polachini et al. (2017) para extrato de carne.

Sólidos Totais	m_0	m_1	R_{Adj}^2	RQME
18,703	-0,8066	1,0049	0,99999	0,0125
19,702	-0,8051	1,0050	0,99999	0,0124
22,024	-1,0706	1,0062	0,99999	0,0157
24,941	-1,2793	1,0073	0,99999	0,0168
28,789	-1,5268	1,0089	0,99999	0,0224
33,009	-2,0541	1,0117	0,99999	0,0275
34,054	-2,2580	1,0126	0,99999	0,0255
37,439	-2,4910	1,0145	0,99999	0,0355
41,645	-2,8537	1,0166	0,99999	0,0359
53,434	-4,7612	1,0269	0,99998	0,0724
59,933	-5,3311	1,0328	0,99999	0,0638

Tabela 3 – Parâmetros da Equação (1) para soluções de leite e sacarose em diferentes concentrações de sólidos totais.

Uma alternativa para representar a elevação do ponto de ebulição das soluções de leite e sacarose é usar uma equação tipo Antoine. A Tabela 4 mostra os valores dos parâmetros da equação tipo Antoine para as soluções de leite e sacarose.

Os coeficientes de determinação ($R_{Adj}^2 \geq 0,99954$) e os baixos valores de erro ($RQME \leq 0,0146$) indicaram uma boa concordância entre o modelo proposto e os dados experimentais obtidos em todos os níveis de concentração da solução de leite e sacarose. Entretanto, não foi possível notar um comportamento linear dessas constantes em função do teor dos sólidos totais. Gabas et al. (2008) e Telis-Romero et al. (2002), também não encontraram uma dependência explícita dessas constantes em função do teor de sólidos solúveis em suco de amora e extrato de café.

Sólidos Totais	A	B	C	R_{Adj}^2	RQME
18,7030	23,412	3966,89	-40,390	0,99999	0,0006
19,7020	23,937	4282,91	-28,984	0,99954	0,0146
22,0240	23,391	3959,43	-40,669	0,99999	0,0007
24,9410	23,325	3924,42	-41,989	0,99999	0,0006
28,7890	23,42	3988,03	-39,645	0,99999	0,0009
33,0090	23,368	3967,09	-40,443	0,99999	0,0013
34,0540	23,344	3956,68	-40,799	0,99999	0,0011
37,4390	23,386	3989,69	-39,680	0,99999	0,0016
41,6450	23,24	3908,95	-42,803	0,99999	0,0014
53,4340	23,559	4145,19	-33,904	0,99998	0,0028
59,9330	23,415	4079,66	-36,913	0,99998	0,0027

Tabela 4 – Parâmetros da equação tipo Antoine para solução de leite/sacarose em diferentes concentrações de sólidos totais.

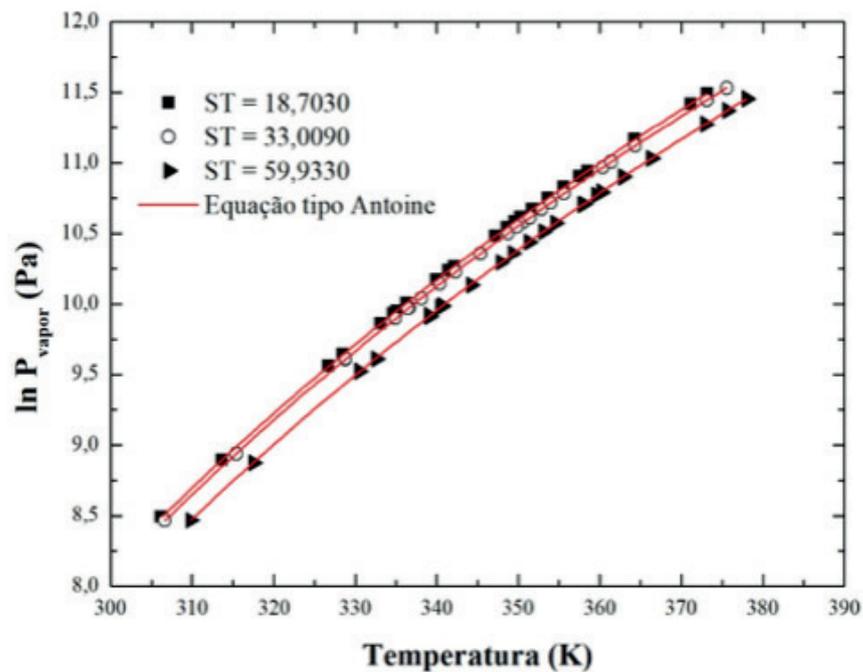


Figura 2 – Pressão de vapor em função da temperatura de ebulição para soluções de leite e sacarose em diferentes concentrações de sólidos totais.

A Figura 2 mostra o comportamento da temperatura do ponto de ebulição de soluções de leite e sacarose em função da pressão e temperatura.

Como já esperado, a temperatura do ponto de ebulição das soluções de leite e sacarose aumentou com o aumento da pressão e da temperatura, semelhante ao encontrado por Polachini et al. (2017) para o extrato de carne.

4 | CONCLUSÕES

A influência do teor de sólidos totais de soluções de leite e sacarose na elevação da temperatura do ponto de ebulição foi investigada por duas relações (regra de Dühring e equação de Antoine). A regra de Dühring mostrou que o aumento do ponto de ebulição foi dependente da pressão e teor de sólidos totais. Entretanto, para a equação de Antoine, não foi possível estabelecer uma dependência explícita de suas constantes em função do teor de sólidos totais em soluções de leite/sacarose. As duas equações indicam uma boa correlação com os dados experimentais, mostrando que ambos podem ser utilizados pela indústria para se determinar o EPE de soluções leite/sacarose em diferentes concentrações de sólidos totais, podendo proporcionar informações úteis para a modelagem, desenho e controle das operações unitárias envolvidas na indústria de produtos lácteos.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo nº. 2017/ 06518-2) pelo auxílio financeiro prestado e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001.

REFERÊNCIAS

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of AOAC international**, (17th ed.). Gaithersburg, MD: AOAC. Washington, D.C, 2000.

Gabas, A. L., Sobral, P. J. D. A., Cardona-Alzate, C. A., Telis, V. R. N., & Telis-Romero, J. **Influence of fluid concentration on the elevation of boiling point of blackberry juice**. International Journal of Food Properties, v. 11, n. 4, p. 865-875, 2008.

Gabas, A. L., Sobral, P. J. D. A., Cardona-Alzate, C. A., Telis, V. R. N., & Telis Romero, J. **Influence of fluid concentration on the elevation of boiling point of blackberry juice**. International Journal of Food Properties, v. 11, n. 4, p. 865-875, 2008.

HELDMAN, D. R.; SINGH, R. P. **Food Process Engineering**. 2ed. New York: Van Nostrand Reinhold.

IAL. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Instituto Adolfo Lutz. (4 ed.), 2008. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz.

KARAGÜL-YÜCEER, Y.; CADWALLADER, K. R.; DRAKE. **Volatile Flavor Components of Stored Nonfat Dry Milk**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 50, n. 2, p. 305–312, 2002.

Markoska, T., Huppertz, T., Grewal, M. K., Vasiljevic, T., 2019. **FTIR analysis of physiochemical changes in raw skim milk upon concentration**. LWT, 102, 64-70.

MORESI, M.; SPINOSI, M. **Engineering factors in the production of concentrated fruit juices 1**. Fluid physical properties of orange juices. Journal of Food Technology, v. 15, n. 3, p. 265–276, 1980.

PARK, C. W.; DRAKE, M. A. **Condensed milk storage and evaporation affect the flavor of nonfat dry milk**. Journal of Dairy Science, v. 99, n. 12, p. 9586–9597, 2016.

Polachini, T. C., Betiol, L. F. L., Bastos, M. G., Telis, V. R. N., & Telis-Romero, J. **Boiling point and specific heat of meat extract**. International journal of food properties, v. 20, n. sup2, p. 1392-1402, 2017.

Telis-Romero, J., Cabral, R. A. F., Kronka, G. Z., & Telis, V. R. N. **Elevation on boiling point of coffee extract**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 19, n. 1, p. 119-126, 2002.

Venturini, K. S., Sarcinelli, M. F., Silva, L. D., 2007. **Características do leite**. Boletim Técnico, Universidade Federal do Espírito Santo, Pró-Reitoria de Extensão, Programa Institucional de Extensão, PIE-UFES, 1007(6).

CINÉTICA DE SECAGEM DE *Alpinia zerumbet* E INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DO SEU ÓLEO ESSENCIAL

Data de submissão: 03/12/2019
Data de aceite: 11/03/2020

São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/0141868231910835>

Victor Elias Mouchrek Filho

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química

São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2381183158978639>

Paulo Sérgio Santos Júnior

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química

São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/6275003261077006>

Gustavo Oliveira Everton

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química

São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/2869354189480139>

Amanda Mara Teles

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química

São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/3933255152524601>

Bárbara De Souza Silva

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química

São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/8114689448625532>

Harvey Alexander Villa-Veléz

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química

São Luís – MA

<http://lattes.cnpq.br/9207609617198847>

Adenilde Nascimento Mouchrek

Universidade Federal do Maranhão,
Departamento de Tecnologia Química

RESUMO: Este estudo avaliou como a secagem das folhas de *Alpinia zerumbet* influencia nas propriedades dos seus óleos essenciais (OE's) extraídos, ainda aplicando predição de modelos matemáticos para o fenômeno de secagem nas condições realizadas. As folhas de *Alpinia zerumbet* foram coletadas em São Luís-MA, sendo secas em estufa de secagem de ar convectiva nas temperaturas de 30, 45 e 55 °C. Foram aplicados seis modelos matemáticos a cinética de secagem da planta nas três temperaturas, onde a melhor secagem foi verificada pela análise estatística do software Statistica 10 por regressão não linear. Para extração dos OE's empregou-se o processo de hidrodestilação com verificação das propriedades físico-químicas, atividade antimicrobiana e toxicidade. Através dos resultados obtidos foi possível determinar o melhor modelo matemático para cada cinética de secagem. Foram observadas diferenças significativas das propriedades dos OE's. A temperatura de 45 °C possibilitou a obtenção

do melhor rendimento do OE, ainda apresentando a melhor atividade antimicrobiana e atoxicidade. Conclui-se que a temperatura de secagem influencia nas propriedades físico-químicas e biológicas dos OE's, sendo desta forma necessários estudos como este que avaliem o melhor modelo matemático para prever a secagem como também como as temperaturas influenciam nas propriedades do produto obtido.

PALAVRAS-CHAVE: secagem, *Alpinia zerumbet*, óleo essencial.

DRYING KINETICS OF *Alpinia zerumbet* AND TEMPERATURE INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF YOUR ESSENTIAL OIL

ABSTRACT: This study evaluated how the drying of *Alpinia zerumbet* leaves influences the properties of their extracted essential oils (EO's), still applying prediction of mathematical models to the drying phenomenon in the conditions performed. The leaves of *Alpinia zerumbet* were collected in São Luís-MA, being dried in a convective air-drying kiln at temperatures of 30, 45 and 55 °C. Six mathematical models were applied to plant drying kinetics at three temperatures, where the best drying was verified by statistical analysis of the Statistica 10 software by nonlinear regression. The hydrodistillation process was used to extract the EO's with verification of physicochemical properties, antimicrobial activity and toxicity. Through the results obtained it was possible to determine the best mathematical model for each drying kinetics. Significant differences in the properties of the EO's were observed. The temperature of 45 °C allowed the achievement of the best OE yield, still presenting the best antimicrobial activity and atoxicidade. It is concluded that the drying temperature influences the physicochemical and biological properties of the EO's, thus being necessary studies such as this that evaluate the best mathematical model to predict drying as well as temperatures influence the properties of the obtained product.

KEYWORDS: drying, *Alpinia zerumbet*, essential oil.

1 | INTRODUÇÃO

A secagem é um processo físico que objetiva a eliminação de água por evaporação, de modo a melhorar a conservação de um produto (ALMEIDA et al., 2016). Este processo retira a água livre presente nos tecidos vegetais, impedindo que ocorra degradação enzimática, mantendo a qualidade do material. Além disso, a redução da quantidade de água aumenta a quantidade de princípios ativos em relação à massa seca (HII et al., 2012).

As plantas medicinais são sensíveis ao processo de secagem e as temperaturas a que são submetidas podem causar alterações na quantidade e qualidade dos princípios ativos, porém no geral, temperaturas entre 40°C e 60°C são as mais indicadas independentes do método de secagem (MELO et al., 2004).

A parte aérea das plantas medicinais, principal fonte de produtos fitoterápicos,

é colhida geralmente com alto teor de água, o que ocasiona o aumento de atividades metabólicas, resultando em alterações químicas e físicas no produto quando armazenado. Neste sentido, a secagem de plantas medicinais e aromáticas, é fundamental para o controle e a manutenção da qualidade do produto final, uma vez que as indústrias farmacêuticas de fitoterápicos possuem baixa capacidade de processamento de produtos úmidos, e por isso precisam armazenar este material (LORENZI&MATOS, 2008; GONELI et al., 2014).

Dentre os produtos obtidos das plantas medicinais destacam-se os óleos essenciais. Estes se originam do metabolismo secundário das plantas, sendo extraídos de flores, botões, folhas, ramos, cascas, sementes, frutos, raízes e rizomas (SARTO&JANUZZO, 2014). Apresentam compostos aromáticos voláteis como terpenos e seus derivados (carvacrol, timol, eugenol, terpineno, linalol e carvona), que são os principais responsáveis por sua atividade antimicrobiana (SANTOS et al., 2010).

Entre as plantas medicinais produtoras de óleos essenciais encontra-se a *Alpinia zerumbet* (Pers.) B.L. Burtt & R.M. Sm, uma espécie originária da Ásia, pertencente à família Zingiberaceae, e encontrada na literatura científica com as sinônimas de *Alpinia speciosa* K. Shum, *Costus zerumbet* Pers., *Languas speciosa* Small e *Zerumbet speciosum* J. C. Wendel (LORENZI&SOUZA, 2001). Essa planta é conhecida popularmente como colônia, sendo muito encontrada no Nordeste do Brasil, e utilizada como anti-hipertensiva, diurética e febrífuga (CORREA et al., 2010). Tem como classes de constituintes químicos, alcaloides, flavonoides e como principais componentes do óleo essencial são os monoterpenos com maior concentração de 1,8-cineol e terpeno-4-ol, havendo trabalhos que comprovam sua atividade antimicrobiana (VICTÓRIO et al., 2009).

Em função da necessidade de conhecimento à cerca do pré-processamento desta espécie, este estudo teve por objetivo avaliar como a secagem em temperaturas de 30°, 45° e 55° de folhas de *Alpinia zerumbet* (jardineira) provenientes da cidade de São Luís- MA influencia nas propriedades dos óleos essenciais extraídos dessas folhas, ainda aplicando predição de modelos matemáticos para o fenômeno de secagem nas condições realizadas

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta, seleção e preparo do material vegetal

Foram coletadas para a realização da cinética de secagem folhas de *Alpinia zerumbet* (jardineira), provenientes do bairro Vila Itamar, na cidade de São Luís-MA (Figura 1). As folhas foram coletadas manualmente pela manhã, apresentando teor de água em torno de 62% (base úmida).



Figura 1 - *Alpinia zerumbet*

O material foi encaminhado ao Laboratório de Pesquisa e Aplicação de Óleos Essenciais da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) para triagem, determinação do teor de água e secagem em estufa digital de ar convectivo FANEM 520. No laboratório, o material vegetal foi analisado e foram selecionadas quanto aos aspectos visuais as folhas não danificadas. As folhas foram cortadas manualmente, havendo cautela na padronização dos cortes. Os cortes foram realizados de maneira transversal em partes de no máximo 5 cm de comprimento e 2 cm de largura.

2.2 Secagem

Para realização da secagem das folhas de *Alpinia zerumbet* utilizou-se uma estufa digital de secagem de ar convectiva FANEM 520, velocidade do ar padrão em 1 m/s. A secagem foi realizada em dias alternados empregando-se as temperaturas de 30, 45 e 55 °C e a umidade relativa do ar monitorada através de um termo-higrômetro digital (modelo INS-28 Intrusul).

Foi empregada uma massa de 200g para cada temperatura de secagem e cerca de 3g das amostras foram colocadas em placas revestidas por alumínio de dimensões 90 x 15 mm, sendo a massa monitorada durante todo o processo por pesagens descontínuas em balança analítica Shimadzu AUY220 e o esquema das pesagens seguindo intervalos de 5, 10, 20, 30 e 60 min, até o final do processo. As pesagens foram realizadas até que as variações de massa fossem insignificantes. A secagem foi concluída quando não havia variação da massa em 0,0100 g entre cinco pesagens sucessivas. Para determinação da razão de umidade (RU) durante a secagem das folhas de jardineira para as diferentes temperaturas de secagem foi

utilizada a Equação 1:

$$RU_{(adm)} = \frac{U_{bs} - U_e}{U_{bs_{inicial}} - U_e} \quad (1)$$

onde: $RU_{(adm)}$ = razão de umidade, (adimensional); $U_{bs_{inicial}}$ = teor de água inicial (b.s.); U_e = teor de água no equilíbrio (b.s.); U_{bs} = teor de água no tempo t (b.s.).

2.3 Modelagem matemática para predição da secagem das folhas de *Alpinia zerumbet*

Os valores de RU obtidos para cada temperatura do ar de secagem foram analisados por seis diferentes equações empíricas e semiempíricas e regressão não linear, conforme a Tabela 1. Para o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, realizou-se análise de regressão não linear, pelo método QuasiNewton, empregando-se o programa computacional Statistica 10.0.

Modelo	RU_{pre}	Eq	Referência
Dois termos	$a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-k \cdot t)$	(2)	Jittanit (2011)
Aproximação por Difusão	$a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	(3)	Corrêa et al. (2010)
Cavalcanti Mata	$a1 \cdot \exp((a2 \cdot (ta3)) + a4 \cdot \exp(a2 \cdot (ta5))) + a6$	(4)	Carvalho et al. (2007)
Logarítmico	$a \cdot \exp(-k \cdot t) + c$	(5)	Apkinar (2006)
Page	$\exp(-k \cdot t^n)$	(6)	Kumar et al. (2006)
Midilli	$a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	(7)	Midilli et al. (2002)

Tabela 1 - Modelos matemáticos de regressão não linear para prever o fenômeno de secagem de folhas de *Alpinia zerumbet*

Os critérios usados para determinação do melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais foi o coeficiente de determinação (R^2), a magnitude do erro médio relativo (P) foi calculado pela Equação 8 e o desvio quadrático médio (DQM) pela Equação 9.

2.4 Extração dos óleos essenciais

As folhas de *Alpinia zerumbet* secas nas temperaturas de 30°C, 45°C e 55°C na estufa de secagem de ar convectiva foram trituradas individualmente em moinho de facas elétrico, sendo posteriormente armazenadas para extração dos seus respectivos óleos essenciais.

Para extração dos óleos essenciais utilizou-se a técnica de hidrodestilação, empregando-se um extrator de Clevenger modificado de vidro, acoplado a um balão de fundo redondo de 6000 mL acondicionado em manta elétrica como fonte geradora de calor, conforme a Figura 2. As folhas em cada rotina de extração foram acondicionadas

no balão de fundo redondo, acrescentando-se água destilada na proporção de 1:10.

A hidrodestilação foi conduzida a 100°C por 3h, recolhendo-se os óleos essenciais extraídos. Os óleos foram secos com sulfato anidro de sódio (Na₂SO₄). Os óleos foram armazenados em ampolas de vidro âmbar sob refrigeração de 4°C para evitar possíveis perdas de constituintes voláteis.

Os óleos essenciais extraídos das folhas secas a 30, 45 e 55 °C foram analisados quanto a densidade, índice de refração, solubilidade em álcool 70% (v/v), cor e aparência conforme descrito pela Farmacopeia Brasileira (2010). Os rendimentos dos óleos essenciais foram expressos em porcentagem na relação massa/volume pela medida de densidade descrita pela quarta edição da Farmacopeia Brasileira (2010).

2.5 Atividade antimicrobiana dos óleos essenciais extraídos

Foram utilizadas duas cepas padrões American Type Culture Collection (ATCC) doadas pelo Laboratório de Microbiologia do Controle de Qualidade de Alimentos e Água da Universidade Federal do Maranhão (PCQAUFMA), sendo uma Gram-negativa: *Escherichia coli* (*E. coli*) e uma Gram-positiva: *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Para determinação do potencial antimicrobiano foi aplicada o “Método de Difusão de Disco (MDD) descrito por Bauer (1966), adaptada por Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, 2003).

2.6 Toxicidade pelo bioensaio de *Artemia salina*

Para a avaliação da letalidade de *Artemia salina* Leach, foi preparada uma solução salina estoque de cada óleo essencial na concentração de 10.000 mg L⁻¹ e 0,02 mg de Tween 80 (tenso ativo). Alíquotas de 5, 50 e 500 µL desta foram transferidas para recipientes e completados com solução salina já preparadas anteriormente até 5 mL, obtendo-se no final concentrações de 10, 100 e 1000 mg L⁻¹, respectivamente. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas, onde dez larvas na fase náuplio foram transferidas para cada um dos recipientes. Após 24 horas de exposição, realizou-se a contagem das larvas vivas, considerando-se mortas aquelas que não se movimentaram durante a observação e nem com a leve agitação do frasco.

A análise estatística dos dados foi realizada de acordo com o método de Reed&Muench (1938). Adotou-se o critério estabelecido por Dolabela (1997) para classificação da toxicidade dos óleos essenciais, sendo considerado produto altamente tóxico quando CL₅₀ ≤ 80 mg L⁻¹, moderadamente tóxico para 80 mg L⁻¹ ≤ CL₅₀ ≤ 250 mg L⁻¹ e levemente tóxico ou atóxico quando CL₅₀ ≥ 250 mg L⁻¹.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a cinética de secagem da *Alpinia zerumbet* nas temperaturas de 30, 45 e 55 °C melhor ajustados aos dados experimentais são apresentados na Figura 2 pelo modelo de Cavalcanti Mata e Midilli. Os tempos de secagens máximos estiveram em torno de 50h para a temperatura de 30 °C, 30h para a temperatura de 45 °C e 20h para a temperatura de 55 °C.

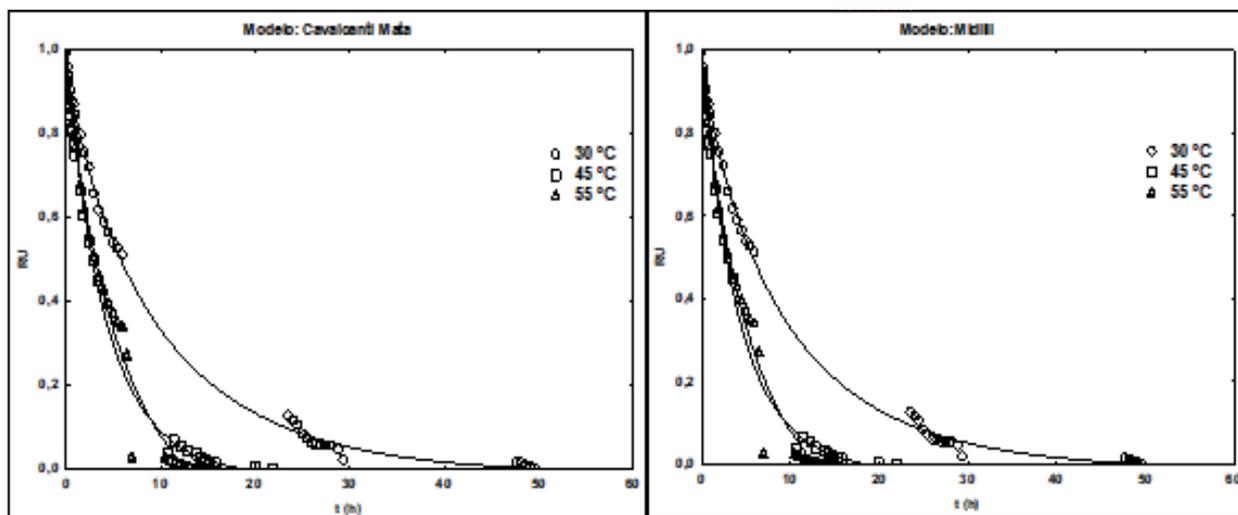


Figura 2 - Curvas de secagem (tempo x razão de umidade) de *Alpinia zerumbet* ajustadas ao modelo matemático Cavalcanti Mata e Midilli.

Mediante análise dos gráficos apresentados na Figura 2, verifica-se que quando ocorre à elevação da temperatura do ar diminui-se o tempo de secagem, sendo esta observação para secagem de produtos constatada por Vega-Gálvez et al. (2012). Isto fundamenta-se no princípio de que ao aumentar a temperatura eleva-se a transferência de calor para as folhas, logo a taxa de migração da água do interior para a superfície-ambiente será maior.

Os resultados obtidos de forma experimental foram ajustados aos modelos matemáticos. Na Tabela 2 está apresentado o ajuste dos seis modelos analisados aos dados experimentais da secagem de folhas de *Alpinia zerumbet*, considerando as diferentes temperaturas de secagem.

Modelo	30 °C			45 °C			55 °C		
	R ²	DQM	P	R ²	DQM	P	R ²	DQM	P
Dois termos	0,9984	0,4937	1,3472	0,9941	0,1076	0,2148	0,9881	0,0187	0,5442
Aproximação por Difusão	0,9961	0,0319	0,0036	0,9941	0,04175	0,0009	0,9907	0,0232	0,0250
Cavalcanti Mata	0,9992	0,0145	4,24E-09	0,9943	0,1108	2,08E-01	0,9923	0,0110	0,4540
Logarítmico	0,9986	0,0002	2,17E-08	0,9941	0,1079	0,2133	0,9921	0,0156	0,4698
Page	0,9989	0,0002	0,0117	0,9941	0,1085	0,2124	0,9879	0,0247	0,5796
Midilli	0,9992	0,0147	0,0006	0,9943	0,1102	0,5442	0,9922	0,0201	2,1691

Tabela 2 - Ajuste dos modelos analisados aos dados experimentais da cinética de secagem das folhas de *Alpinia zerumbet* (jardineira)

Todos os modelos apresentaram um coeficiente de determinação superior a 0,9900, refletindo um bom ajuste dos modelos aplicados aos dados experimentais, como pode ser observado na Tabela 2.

Para as secagens a 30 e 45 °C pode-se observar que o maior coeficiente de determinação foi apresentado pelos modelos de Calvacanti Mata e Midilli. Enquanto que, para a secagem a 55 °C o modelo Cavalcanti Mata teve o melhor desempenho, porém com diferença mínima em seguida esteve o modelo de Midilli. Desta forma, sendo este um critério de seleção dos modelos poderíamos inferir que os modelos satisfatórios para prever a secagem da espécie seriam os modelos de Cavalcanti Mata e Midilli.

Como enfatizado por Madamba et al. (1996) e Almeida et al. (2015), além do coeficiente de determinação (R^2) para melhor prever o modelo mais satisfatório aplica-se o DQM (desvio para estimativa). Partindo disto, pode se constatar que para os mesmos modelos este parâmetro manteve-se aceitável.

Um dos critérios também comumente utilizado para seleção dos modelos é o erro médio relativo (P) devendo ser menor que 10% (Mohapatra&Rao, 2005). Ambos os modelos Cavalcanti Mata e Midilli também estiveram dentro dos critérios estabelecidos por Mohapatra&Rao (2005), visto que os valores do parâmetro P observados nas Tabelas 2 foram relativamente baixos.

Para a escolha do modelo melhor ajustado entre Cavalcanti Mata e Midilli para a secagem da *Alpinia zerumbet* foi utilizado o recurso de análise dos resíduos, obtidos através do suplemento Análise de Dados do Microsoft Office Excel 2016. Os resíduos para o modelo de Cavalcanti Mata e Midilli variaram entre -0,2 e 0,2, expressando uma tendência simétrica na distribuição em torno de 0, caracterizando um bom ajuste dos dados ao modelo.

Como critério de escolha final foram avaliados o valor do erro padrão obtidos para cada um dos ajustes através da análise de resíduos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Modelo	Erro padrão		
	30 °C	45 °C	55 °C
Cavalcanti Mata	0,0397	0,0618	0,0310
Midilli	0,0419	0,0618	0,0310

Tabela 3 - Erro padrão obtido para o ajuste dos modelos Cavalcanti Mata e Midilli.

Na Tabela 3 observa-se um erro padrão menor para a secagem da planta em estudo na temperatura de 30 °C no modelo de Cavalcanti Mata. Visto que os erros padrões obtidos nas outras temperaturas foram aproximadamente semelhantes, o modelo de Cavalcanti Mata é apontado como escolha de modelo para prever a

secagem da *Alpinia zerumbet*.

Após a secagem nas temperaturas estabelecidas, os óleos essenciais foram extraídos e posteriormente foram determinadas suas propriedades físico-químicas. Os parâmetros físico-químicos dos óleos essenciais extraídos são expressos na Tabela 4.

Parâmetros	30 °C	45 °C	55 °C
Densidade (g mL ⁻¹)	0,8950	0,8888	0,8745
Índice de refração (nD 25°)	1,5000	1,478	1,476
Solubilidade EtOH (70% v/v)	1:3	1:4	1:5
Cor	Amarelo alaranjado	Amarelo	Amarelo claro
Aparência	Límpido	Límpido	Límpido
Rendimento (m/m %)	0,24	0,71	0,64

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos do óleo essencial de *Alpinia zerumbet*

Através dos resultados obtidos observou-se uma variação pequena da densidade e do índice de refração. Os parâmetros de solubilidade e cor foram determinantes na diferenciação visual dos óleos essenciais extraídos. A temperatura de secagem influenciou principalmente no rendimento do processo aplicado. A aplicação de uma temperatura de secagem de 45°C permitiu a obtenção do melhor rendimento para a espécie utilizada no estudo. Refletindo assim que mesmo com a temperatura de 55 °C processando mais rapidamente o produto, parte dele é quantitativamente perdido.

Resultados discordantes foram observados por ao realizar uma secagem das folhas de *Alpinia zerumbet* em estufa ventilada, a 40°C, por 72 h e empregando o método de hidrodestilação para obtenção do óleo essencial o autor obteve um rendimento de 0,24%, sendo que na temperatura de 45 °C por aproximadamente 30h obtivemos neste estudo um rendimento de 0,71%.

Para cada um dos OE's obtidos os seus potenciais bactericidas foram avaliados pelo Método de Difusão de Disco. O resultado deste ensaio é visualizado por um halo de inibição formado pela capacidade do OE em inibir o crescimento microbiano. Os diâmetros dos halos de inibição para a ação dos OE's frente as bactérias são apresentados na Tabela 5.

Bactéria	Diâmetros dos halos de inibição (mm)		
	30°C	45°C	55°C
<i>Escherichia coli</i>	7R	11S	NI*R
<i>Staphylococcus aureus</i>	15S	25S	NI*R

Tabela 5 - Diâmetros dos halos de inibição para a ação do óleo essencial de *Alpinia zerumbet*, onde *NI=não ocorreu inibição do microrganismo pela ação do óleo essencial testado; R= Resistente a ação do OE; S= Sensível a ação do OE;

Pela classificação de Moreira et al. (2005), as bactérias são sensíveis a ação dos OE's quando apresentam halos de inibição superiores a 9 mm. Desta forma,

foi possível que constatar que a *Escherichia coli* foi sensível apenas a ação do OE extraído pela secagem da *Alpinia zerumbet* a 45°C. Para o *Staphylococcus aureus* apenas o OE de 55 °C não apresentou atividade bactericida.

Através da Tabela 5 observa-se que o OE obtido através da secagem da *Alpinia zerumbet* a 45 °C obteve o melhor desempenho ao inibir a bactéria *Staphylococcus aureus*, revelando um halo de inibição de 25 mm, comparando-se ao OE obtido empregando-se a temperatura de 30 °C onde o mesmo inibiu em apenas 15 mm a mesma bactéria enquanto que o OE obtido da planta seca em 55 °C perdeu todo o seu potencial biológico bactericida. Sendo importante enfatizar que esta temperatura permitiu um rendimento suficientemente semelhante à de 45 °C, porém o potencial bactericida mostrou-se definitivo na escolha da temperatura de secagem para esta espécie.

O mesmo foi observado para a bactéria *Escherichia coli*, onde a temperatura de secagem influenciou novamente no potencial biológico do OE. O OE obtido das folhas secas a 45 °C apresentaram o melhor desempenho bactericida com um halo de 11 mm e novamente o OE de 55 °C não apresentou potencial bactericida.

A partir dos potenciais biológicos de uma determinada espécie medicinal é almejada sua aplicação para os fins bactericidas estudados, porém antes de ser aplicado o ensaio de toxicidade define a classificação preliminar do OE em atóxico, moderadamente tóxico ou tóxico, sendo de vital importância obter um produto atóxico que não gere efeitos colaterais a organismos não alvos.

A toxicidade é classificada a partir da obtenção da CL_{50} (Concentração Letal 50%) para a ação do OE frente a larvas de *Artemia salina* Leach. As curvas para obtenção das CL_{50} pelo método de Reed&Muench (1938) podem ser observadas na Figura 3.

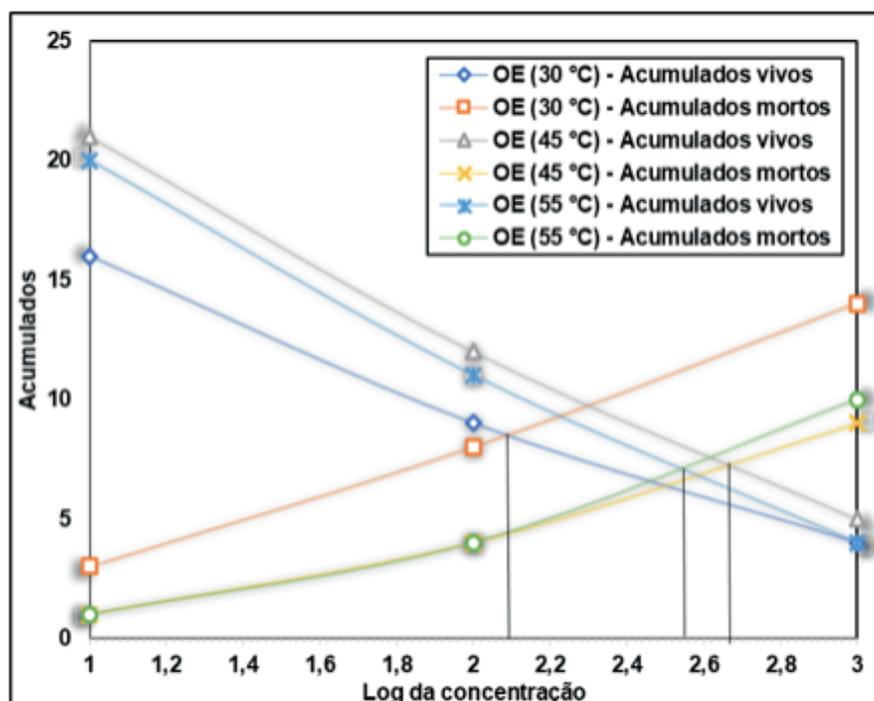


Figura 3 - Curva acumulados mortos versus vivos para a ação do OE frente a *Artemia salina*.

A CL_{50} e a classificação da toxicidade para o parâmetro testado podem ser visualizadas na Tabela 6.

OE	30°C	45°C	55°C
CL50 (mg L⁻¹)	125,89	446,68	501,19
Classificação	Moderadamente tóxico	Atóxico	Atóxico

Tabela 6 - Concentração Letal 50 (CL50) e toxicidade do OE de *Alpinia zerumbet* frente a larvas de *Artemia salina* Leach

De acordo com a Tabela 6 é possível observar que o OE obtido pela secagem das folhas a 30 °C apresentou toxicidade moderada, enquanto que os outros foram classificados como atóxicos. Assim, foi possível observar que a secagem a 45 °C além de apresentar o melhor rendimento e melhor atividade bactericida nos revela um OE atóxico, sendo sua aplicação fortemente incentivada neste estudo. Assim, é possível afirmar que os ensaios antimicrobianos e físico-químicos devem ser realizados para enfim definirmos a melhor temperatura de secagem para cada espécie medicinal. Visto que, comumente a cinética de secagem leva em consideração aspectos relacionados ao tempo e neste estudo o menor tempo não foi necessariamente o melhor tratamento para a planta em estudo.

4 | CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos, é possível concluir que a temperatura de secagem a 45 °C é a mais indicada para a espécie *Alpinia zerumbet* neste estudo. Visto que, nesta a mesma apresentou o melhor rendimento, melhor atividade bactericida e atoxicidade do OE obtido, incentivando assim seu potencial de aplicação.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, I. B.; LIMA, M. A. A.; SOUZA, L. G. M. **Desenvolvimento de secador solar construído a partir de material reciclável**. HOLOS, v. 4, p. 197-205, 2016.
- ALMEIDA, F.; BERNI, J. V.; MEDEIROS, J.; SIQUEIRA, N. W.; PEREIRA, N. C. **Cinética da secagem das sementes de Moringa oleifera LAM**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS–ENEMP. 2015. p. 1-10.
- COLEGATE, S. M.; MOLYNEUX, R. J. **Bioactive natural products: detection, isolation, and structural determination**. CRC press, 2007.
- CORREA, A. J. C.; LIMA, C. E.; COSTA, M. C. C. D. **Alpinia zerumbet (Pers.) BL Burt & RM Sm.(Zingiberaceae): levantamento de publicações nas áreas farmacológica e química para o período de 1987 a 2008**. Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, v. 12, n. 1, p. 113-119, 2010.
- FARMACOPÉIA, ANDVS, 2010. **Farmacopeia Brasileira**. Farmacopeia Brasileira, 4ª ed, 2010.

HII, C.L.; JANGAM, S.V.; ONGAND, S.P.; MUJUMDAR, A.S. **Solar drying: Fundamentals, applications and innovations**. TPR Group Publication, Singapore, 2012.

LORENZI, H.; SOUZA, H.M. **Plantas ornamentais no Brasil: arbustivas, herbáceas e trepadeiras**, 3a.ed. São Paulo: Instituto Plantarum, 2001. 1067p.

MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. The thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of food engineering**, v. 29, n. 1, p. 75-97, 1996.

MARTINAZZO, A. P.; MELO, E. C.; CORRÊA, P. C.; SANTOS, R. H. **Modelagem matemática e parâmetros qualitativos da secagem de folhas de capim-limão [Cymbopogon citratus (DC.) Stapf]**. Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, v. 12, n. 4, p. 488-498, 2010.

MELO, E. C.; RADÜNZ, L. L.; MELO, R. D. A. **Influência do processo de secagem na qualidade de plantas medicinais–Revisão**. Engenharia na Agricultura, v. 12, n. 4, p. 307-315, 2004.

REED, L. J.; MUENCH, H. **A simple method of estimating fifty per cent endpoints**. American journal of epidemiology, v. 27, n. 3, p. 493-497, 1938.

SARTO, M.P.M.; ZANUSSO JUNIOR, G. **Atividade antimicrobiana de óleos essenciais**. Revista UNINGÁ Review, v. 20, n. 1, 2014.

SANTOS, G.G TRINDADE, RC, ALVES, J.A.B, SANTOS, P.O., ALVES, P.B, BLANK, A.F., CARVALHO, L. M; AQUINO, L.C. **Atividade antimicrobiana dos óleos essenciais de erva-cidreira e manjeriço frente a bactérias de carnes bovinas**. Alimentos e Nutrição Araraquara, v. 21, n.21, p.529–535, 2010.

SILVA, L. A.; RESENDE, O.; VIRGOLINO, Z. Z.; BESSA, J. F. V.; MORAIS, W. A.; VIDAL, V. M. **Cinética de secagem e difusividade efetiva em folhas de Jenipapo (Genipa americana)**. Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, v. 17, n. 4, p. 953-963, 2015.

VEGA-GÁLVEZ, A.; AH-HEN, K.; CHACANA, M.; VERGARA, J.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; GARCÍASEGOVIA, P.; DI SCALA, K. **Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny Smith) slices**. Food Chemistry, v. 132, n. 1, p. 51-59, 2012.

VICTÓRIO, C.P., ALVIANO, D.S., ALVIANO, C.S., LAGE, C.L.S. **Chemical composition of the fractions of leaf oil of Alpinia zerumbet (Pers.) BL Burt & RM Sm. and antimicrobial activity**. Revista Brasileira de Farmacognosia, v. 19, n. 3, p. 697-701, 2009.

OSCILAÇÕES AMORTECIDAS EM SISTEMAS DE PARTÍCULAS COM MEMÓRIA ACOPLADA

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/7063133261043924>

Jair Rodrigues Neyra

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/201342622143857>

Rafael Santos da Costa

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Matemática - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/2049890856129108>

José Rodrigues de Souza Chaves Gonçalves

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/7223937009116150>

Marcos Vinicius de Souza Araújo

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/4329480649215131>

Paulo Gerson da Cruz Ferreira

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/7406332246500341>

Vinicius Frantinne Brito Alves

Universidade Federal do Pará, Faculdade de

Waldemar Monteiro de Moura

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Física - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/2873621425694616>

Eliton Lima Rocha

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Física - Instituto de Ciências Exatas.

Marabá - PA.

<http://lattes.cnpq.br/2786804300827544>

Maria Liduína das Chagas

Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Física - Instituto de Ciências Exatas.

Marabá - PA.

<http://lattes.cnpq.br/3505845652843695>

Thiago Rafael da Silva Moura

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Física - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/6484641635804030>

RESUMO: Reportamos efeitos de difusão anômala em sistemas particulados com acoplamento de memória. Nós usamos a classe de passeios aleatórios com memória como ferramenta para modelar sistemas de

partículas. Encontramos os regimes superdifusivo e difusivo ordinário. Observamos duas transições de regimes difusivo. Quando o acoplamento é mínimo é observada superdifusão acompanhada por oscilações log-periódicas do primeiro momento da posição, que desaparecem com o aumento do acoplamento. A primeira transição ocorre quando o acoplamento cresce de acoplamento nulo para diferente de zero; o sistema sofre uma transição do regime superdifusivo para o regime ordinário. Continuando a aumentar o acoplamento, os resultados mostram a segunda transição do regime ordinário para o regime superdifusivo

PALAVRAS-CHAVE: Passeios aleatórios. Memória. Acoplamento. Sistemas particulados. Oscilações amortecidas.

DAMPED OSCILLATIONS IN PARTICULATE SYSTEMS WITH MEMORY COUPLING

ABSTRACT: We report anomalous diffusion effects in particulate systems with memory coupling. We used the class of random walks with memory as a tool to modelate particulate systems. We found the superdiffusive and ordinary regimes. We observed to regime transitions. When the coupling is minimum we observed log-periodic oscillations of the first moment of the position, which vanish when the coupling grows. We found two diffusion regime transistons. The first transition occurs when the coupling grows from null coupling to non-zero, the system suffer a transition from the superdiffusive regime to the ordinary regime. Continuing to increase the coupling, outcomes shows the second transition from the ordinary regime to the superdiffusive regime.

KEYWORDS: Random walks. Memory. Coupling. Particulate Systems. Damped Oscillations.

1 | INTRODUÇÃO

Em 1905, a publicação de uma pergunta feita por K. Pearson na revista Nature, surpreendentemente, convergiu para o nascimento da teoria dos passeios aleatórios (Pearson, 1905). Tornou-se uma ferramenta muito utilizada para atacar problemas na Física (Diniz et al., 2017), Economia (Masoliver et al., 2003), Engenharia (McCarthy, 1993) (Klages, 2008) (Neyra et al., 2019), Biologia e Medicina (Moura et al., 2018) (Cressoni et al., 2012).

Em 2004, G.M. Schütz e S. Trimper descobriram uma classe de passeios aleatórios com memória, i.e., que grava as decisões ao decorrer de toda a sua história. Este primeiro modelo ficou conhecido como passeios aleatórios do elefante (PAE). A cada instante uma decisão é recobrada equiprovavelmente. Um espectro de outros modelos foi construído segundo o modelo PAE: o modelo de passeios aleatórios com Alzheimer (Cressoni et al., 2007), o modelo de passeios aleatórios com perfil de memória Gaussiano (Borges et al., 2012), o modelo de passeios aleatórios com perfil

de memória exponencial (Alves et al., 2014), o modelo de passeios aleatórios com perfil de memória -exponencial (Moura et al., 2016) e o modelo de passeios aleatórios com perfil de memória binomial (Diniz et al., 2017).

No modelo de PAE, a memória é formada por um conjunto de variáveis aleatórias $\sigma_{t'}$, onde t' é o tempo escolhido uniformemente. A cada instante de tempo t , a decisão do elefante depende de toda a sua história recuperada a partir de uma distribuição uniforme. A probabilidade de recuperar uma ação realizada no passado é de $1/t$ sendo que t é o tempo atual. A cada instante t a decisão é gravada na memória, tal propriedade atribui a característica não-Markoviana ao passeio aleatório. O caminhante anda um passo para a direita (+1) ou um passo para a esquerda (-1), tal como em um passeio aleatório unidimensional Markoviano. A equação de evolução estocástica é

$$X_{t+1} = X_t + \sigma_{t+1} \quad (1)$$

Para um tempo $t+1$, a variável σ_{t+1} assume o valor $+1$ quando o caminhante anda um passo para a direita e -1 quando o caminhante anda um passo para a esquerda. A memória consiste de um conjunto de variáveis aleatórias $\sigma_{t'}$ para o tempo $t' < t$. Este processo ocorre da seguinte maneira:

- a) no tempo $t+1$ um número t' do conjunto $1, 2, \dots, t$ é escolhido aleatoriamente com probabilidade uniforme $1/t$.
- b) σ_{t+1} é determinado estocasticamente por, $\sigma_{t+1} = \sigma_{t'}$ com probabilidade p e $\sigma_{t+1} = -\sigma_{t'}$ com probabilidade $1-p$.

O primeiro passo no instante $t=1$, ocorre de acordo com a seguinte regra: o caminhante se encontra na posição X_0 e se move para a direita com probabilidade q ou para a esquerda com probabilidade $1-q$, ou seja, $\sigma_1 = +1$ com probabilidade q e $\sigma_1 = -1$ com probabilidade $1-q$. Então, segue-se que a equação de evolução estocástica é

$$X_t = X_0 + \sum_{t'=1}^t \sigma_{t'} \quad (2)$$

O parâmetro p é a probabilidade do caminhante repetir uma ação do passado no instante de tempo t' . Quando ($p > 1/2$) o caminhante apresenta um comportamento persistente, este é caracterizado pela repetição de ações passadas. Para ($p < 1/2$) o caminhante toma uma ação contrária a ação que foi selecionada, o caminhante apresenta, portanto, um comportamento anti-persistente. Para o valor de ($p = 1/2$) a caminhada aleatória é Markoviana. Nas regiões limítrofes de ($p = 0$) e ($p = 1$) surgem

dois comportamentos extremos. No ponto $p=0$, ocorre o máximo do comportamento anti-persistente, enquanto em $p=1$ ocorre o máximo do comportamento persistente, caracterizado pelo movimento balístico com ($H=1$), i.e., o caminhante move-se de forma determinística. Este tipo de passeio aleatório apresenta característica de que o primeiro passo é macroscopicamente relevante, portanto, possui impacto nos regimes de difusão medidos pelo expoente de Hurst (Hurst et al., 1969).

O primeiro momento da posição é

$$\langle x(t) \rangle = \frac{\alpha}{\Gamma(\lambda + 1)} t^\lambda \quad (3)$$

Sendo $\alpha = 2q - 1$, $\lambda = 2p - 1$ e Γ a função gama. Os parâmetros α e λ estão definidos no intervalo $[-1,1]$.

O segundo momento da posição é dado por

$$\langle x^2(t) \rangle = \begin{cases} \frac{t}{3 - 4p} & , p < \frac{3}{4} \\ t \ln t & , p = \frac{3}{4} \\ \frac{t^{4p-2}}{(3 - 4p)\Gamma(4p - 2)} & , p > \frac{3}{4} \end{cases} \quad (4)$$

Note que para ($p < 3/4$) o segundo momento, a Equação 4 depende linearmente de t e a difusão é ordinária, para ($p > 3/4$) a difusão é caracterizada como superdifusiva. No ponto ($p = 3/4$) o segundo momento é descrito através de uma função logarítmica do tempo (Schutz e Trimper, 2004).

2 | METODOLOGIA

2.1 O MODELO PAE-BIDIMENSIONAL

Dois caminhantes aleatórios PAE, 1 e 2, passeiam sobre dois eixos coordenados, distintos, perpendiculares, digamos x_1 e x_2 , respectivamente. No instante de tempo t , a posição do primeiro caminhante é denotada por X_t^1 . Ele recobra tanto passos de sua própria memória como os passos da história do segundo PAE, rotulado X_t^2 . A posição do i -ésimo caminhante aleatório é quantificada pela equação estocástica

$$X_{t+1}^i = X_t^i + \sigma_{t+1}^i \quad (5)$$

com $i=1,2$. A dinâmica microscópica segue as seguintes regras:

1. no tempo $t+1$, o elefante i escolhe um dos elefantes com índice $k=1,2$ com

probabilidade γ_k^i . Esta probabilidade deve satisfazer a relação $\gamma_1^i + \gamma_2^i = 1$;

2. no tempo $t+1$, um tempo t' é uniformemente escolhido do conjunto $\{1,2,3,\dots,t\}$;

3. no tempo $t+1$, o passo do i -ésimo elefante é $\sigma_{t+1}^i = +\sigma_{t'}^k$, com probabilidade p_k^i e $\sigma_{t+1}^i = -\sigma_{t'}^k$, com probabilidade $1 - p_k^i$. Portanto notamos que a probabilidade é

$$P[\sigma_{t+1}^i = \pm \sigma_{t'}^k | \sigma_{t'}^k] = \frac{1}{2} \left[1 + (2p_k^i - 1) \sigma_{t+1}^i \sigma_{t'}^k \right] \quad (6)$$

A probabilidade do primeiro passo é

$$P[\sigma_1^i = \pm 1 | \text{sentedek}] = \frac{1}{2} \left[1 + (2q_k^i - 1) \sigma_1^i \right] \quad (7)$$

A probabilidade do passo do i -ésimo caminhante no tempo $t+1$, $\sigma_1^i = \sigma$, que provêm do espectro de possibilidades do conjunto $\{\sigma_{t'}^1, \sigma_{t'}^2\}$, é

$$P[\sigma_{t+1}^i = \sigma | \sigma_{t'}^{1,2}] = \frac{1}{2t} \sum_{k=1}^2 \left[1 + (2p_k^i - 1) \sigma \sigma_{t'}^k \right] \gamma_k^i \quad (8)$$

Onde o parâmetro γ_k^i é a probabilidade de acoplamento do i -ésimo elefante em relação ao k -ésimo elefante. De maneira que a probabilidade do primeiro passo é

$$P[\sigma_1^i = \pm 1] = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \left[1 + (2q_k^i - 1) \sigma \right] \gamma_{t'}^k \quad (9)$$

A partir da equação 7 é possível calcular a probabilidade de $\sigma_1^i = \pm 1$, i.e., $P[\sigma_{t+1}^i = \sigma | \sigma_1^1, \dots, \sigma_{t'}^1, \sigma_1^2, \dots, \sigma_{t'}^2] = P[\sigma_{t+1}^i = \sigma | \{\sigma_{1,2,\dots,t}^{1,2}\}]$ que é

$$P[\sigma_{t+1}^i = \sigma | \{\sigma_{1,2,\dots,t}^{1,2}\}] = \frac{1}{2t} + \frac{\sigma}{2} \sum_{k=1}^2 \alpha_t^i \gamma_k^i x_t^k \quad (10)$$

onde $\alpha_t^i = 2p_k^i - 1$ e $x_t^k = X_t^k - X_0^k$.

O deslocamento condicional do i -ésimo elefante é

$$\left\langle \sigma_{t+1}^i = \sigma | \{\sigma_{1,2,\dots,t}^{1,2}\} \right\rangle = \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma P[\sigma_{t+1}^i = \sigma | \{\sigma_{1,2,\dots,t}^{1,2}\}] \sum_{k=1}^2 \frac{\alpha_k^i \gamma_k^i x_t^k}{t} \quad (11)$$

Então, a partir da Equação 11 obtemos a relação recursiva do primeiro momento da posição

$$\langle x_{t+1}^i \rangle = \sum_{k=1}^2 \left(\delta_{ki} + \frac{\alpha_k^i \gamma_k^i}{t} \right) \langle x_t^k \rangle \quad (12)$$

Outro parâmetro de deslocamento, neste caso para o primeiro passo, precisa ser definido como $\beta_k^i = 2q_k^i - 1$. Através desta definição, podemos encontrar o deslocamento inicial para o caminhante de índice i .

$$\langle x_1^i \rangle = \sum_{k=1}^2 \beta_k^i \gamma_k^i \quad (13)$$

O modelo de passeios aleatórios do elefante com acoplamento de memória foi publicado em (Marquioni, 2019). Baseado nele, reproduzimos os resultados acima para servir de base para a construção do nosso modelo. Nosso modelo usará os mecanismos de acoplamento de memória introduzidos, numericamente e analiticamente, em (Moura et al., 2018) e (Marquioni, 2019), nesta exata ordem.

2.2 O MODELO DE PASSEIOS ALEATÓRIOS COM PERFIL DE MEMÓRIA DE CAUCHY

Seguindo os moldes, as regras e as condições do modelo PAE-bidimensional, propomos um modelo de passeios aleatórios com o perfil de memória segundo a distribuição de Cauchy (Feller, 2008) acoplado com o PAE. Pela formulação dos passeios aleatórios do elefante, com termo de acoplamento, realizamos o acoplamento do PAE com passeios aleatórios com perfil de memória de Cauchy (PAC). Atribuímos o rótulo 1 para o modelo PAE e o rótulo 2 para o modelo PAC. A função de distribuição de probabilidade de Cauchy, distribuição de probabilidade usada para trazer da memória uma lembrança do passado do conjunto $1,2,3\dots t$ é

$$P(\omega, t') = \frac{C_0}{\beta^2 + (t' - \omega)^2} \quad (14)$$

Onde C_0 é a constante de normalização, $\omega = t/2$ o parâmetro de locação e β o parâmetro de escala. Utilizamos a distribuição de Cauchy, truncada, no intervalo . A dinâmica é a mesma do modelo de Schütz e Trimper, modificando apenas a distribuição de probabilidade uniforme pela Equação 14.

Um comportamento do PAC, com a variação do parâmetro de escala, β , é o primeiro

momento da posição. Na Figura 1, destacamos a evolução do primeiro momento da posição para a região de anti-persistência ($p < 1/2$). Nesta região, o comportamento do primeiro momento da posição é caracterizado por oscilações log-periódicas, que diminuem de amplitude na medida que β cresce, i.e., a região apresenta superdifusão acompanhadas por oscilações log-periódicas. Portanto, segundo a distribuição de Cauchy, para pequenos valores de β , no intervalo $0 \leq \beta \leq 1$, no seu primeiro momento percebemos que ao aumentar o parâmetro β , as amplitudes das oscilações são maiores para $\beta = 10^{-2}$, diminuindo para valores típicos de $\beta = 10^{-1}$ e, sendo 10^6 menor para $\beta = 10^0$ quando comparamos com oscilações do primeiro momento da posição para $\beta = 10^{-2}$. Destacamos estes resultados para a realização do acoplamento entre os caminhantes aleatórios, que apresentaremos na seção de resultados.

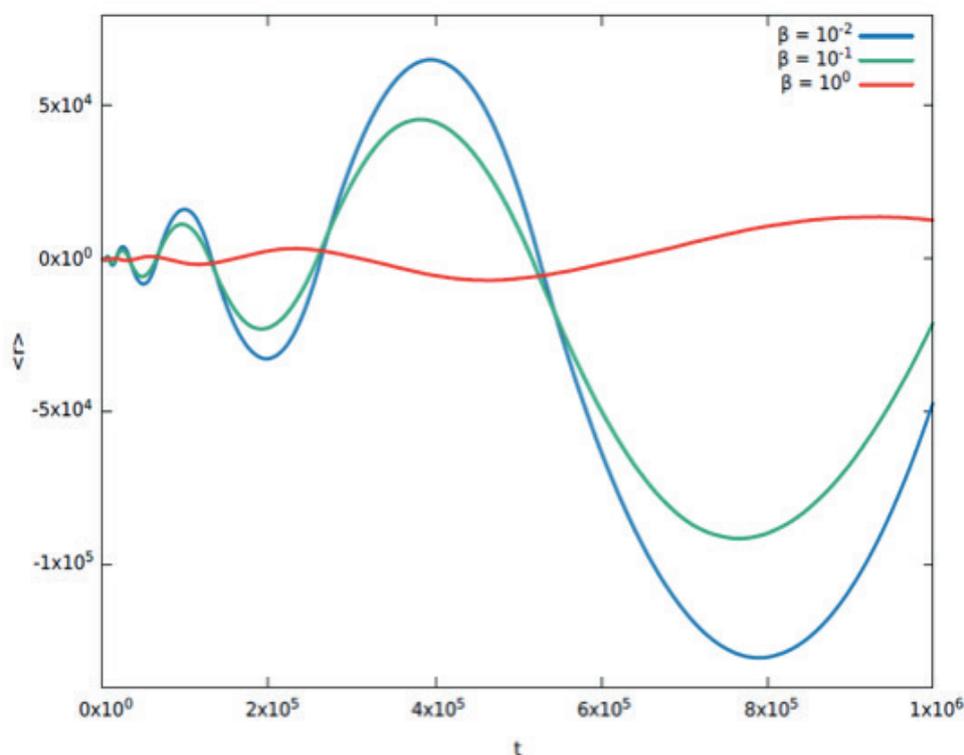


Figura 1 - Comportamento do primeiro momento da posição para os valores positivos de $\beta \leq 1$. Observados da magnitude das oscilações log-periódicas na medida que β cresce. Comparamos os valores de β na ordem de 10^{-2} (curva azul), 10^{-1} (curva verde) e 10^0 (curva vermelha).

2.3 O ACOPLAMENTO

Os caminhantes aleatórios 1 e 2 passeiam sobre eixos coordenados distintos, digamos o caminhante 1 passeia sobre o eixo x^1 , perpendicular ao eixo x^2 onde o caminhante 2 passeia aleatoriamente. O impacto das decisões do caminhante, digamos i , serem influenciadas pelas decisões do caminhante j é quantificada pelo coeficiente acoplamento γ_j^i . Os coeficientes de acoplamento estão relacionados da seguinte maneira

$$\begin{cases} \gamma_1^1 = 1 - \gamma_2^1 \\ \gamma_2^1, \forall 0 \leq \gamma_2^1 \leq 1 \\ \gamma_1^2, \forall 0 \leq \gamma_1^2 \leq 1 \\ \gamma_2^2 = 1 - \gamma_1^2 \end{cases} \quad (15)$$

Segundo a relação expressa pela Equação 15, o primeiro momento da posição é dado pela relação abaixo

$$\begin{pmatrix} \langle x_{t+1}^1 \rangle \\ \langle x_{t+1}^2 \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{t} \begin{pmatrix} t + (1 - \gamma_2^1)\alpha_1^1 & \gamma_2^1\alpha_2^1 \\ \gamma_1^2\alpha_1^2 & t + (1 - \gamma_1^2)\alpha_2^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle x_t^1 \rangle \\ \langle x_t^2 \rangle \end{pmatrix} \quad (16)$$

Utilizando a Equação 16, sob a condição de que há acoplamento duplo de 2 em relação a 1, tanto quanto de 1 em relação a 2. Existem dois casos para considerar para o acoplamento: o caso simétrico e o caso não-simétrico. No caso simétrico os caminhantes 1 e 2 apresentam a mesma probabilidade de aprendizagem ($\gamma_2^1 = \gamma_1^2$). No caso não-simétrico 1 ou 2 podem apresentar funções de probabilidade que crescem mais rapidamente do que a outra. Por exemplo, ($\gamma_2^1 > \gamma_1^2$) quando o caminhante 1 apresentar maior probabilidade de modificar suas decisões microscópicas segundo as ações do caminhante 2, e ($\gamma_2^1 < \gamma_1^2$) caso contrário. Vamos abordar o caso em que ($\gamma_2^1 = \gamma_1^2 = \gamma$) com $0 \leq \gamma \leq 1$. Ainda, vamos variar um único parâmetro de probabilidade de feedback, chamando $\alpha_1^1 = \alpha_2^1 = \alpha_1^2 = \alpha_2^2 = \alpha$ com $-1 \leq \alpha \leq 1$. Seguindo estas mudanças reescrevemos a equação matricial do primeiro momento da posição como

$$\begin{pmatrix} \langle x_{t+1}^1 \rangle \\ \langle x_{t+1}^2 \rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{t} \begin{pmatrix} t + (1 - \gamma)\alpha & \gamma\alpha \\ \gamma\alpha & t + (1 - \gamma)\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle x_t^1 \rangle \\ \langle x_t^2 \rangle \end{pmatrix} \quad (17)$$

Realizamos o acoplamento dos modelos PAE e PAC. Para o modelo PAC, na região em que o parâmetro de escala é $\beta = 10^{-2}$, o primeiro momento da posição apresenta comportamento log-periódico. Realizamos medidas do primeiro momento da posição e expoente de Hurst para diversos valores de intensidade do acoplamento γ .

3 | RESULTADOS

É apropriado em problemas que envolvem sua modelagem utilizando caminhadas aleatórias, quantificar os regimes difusivos pelo expoente de Hurst. O comportamento difusivo pode ser quantificado através da lei de escala assintótica do desvio quadrático médio da posição em relação ao tempo. O desvio quadrático médio é definido da seguinte maneira; sendo A uma constante, H o expoente de Hurst e $r_t^2 = (x_t^1)^2 + (x_t^2)^2$. Quando o primeiro momento da posição cresce mais lentamente do que o segundo momento, a seguinte aproximação é pertinente. Os regimes difusivos podem ser classificados em subdifusivo ($H < 1/2$), difusivo ordinário ($H = 1/2$) e superdifusivo ($H > 1/2$) (Hurst et al., 1969).

Na Figura 2 são exibidas medidas de H para o problema do acoplamento dos caminhantes aleatórios 1 e 2, em função de p e γ . As medidas foram realizadas para o parâmetro de feedback $0 \leq p \leq 1$, onde $\alpha = 2p - 1$ e parâmetro de acoplamento variando no intervalo $0 \leq \alpha \leq 1$. Nossas observações mostram o surgimento de dois regimes difusivos, o difusivo ordinário ($H = 1/2$) e o superdifusivo ($H > 1/2$). No painel de cores da Figura 2, tonalidades mais próximas do azul indicam regimes difusivos mais próximos do ordinário, i.e., ($H \rightarrow 1/2$). As tonalidades mais claras indicam aumento de intensidade do regime superdifusivo. Portanto, quanto mais claras as cores, observamos que ($H \rightarrow 1$). As regiões e limites dos regimes de superdifusão e difusão ordinária são observadas com mais clareza na Figura 3.

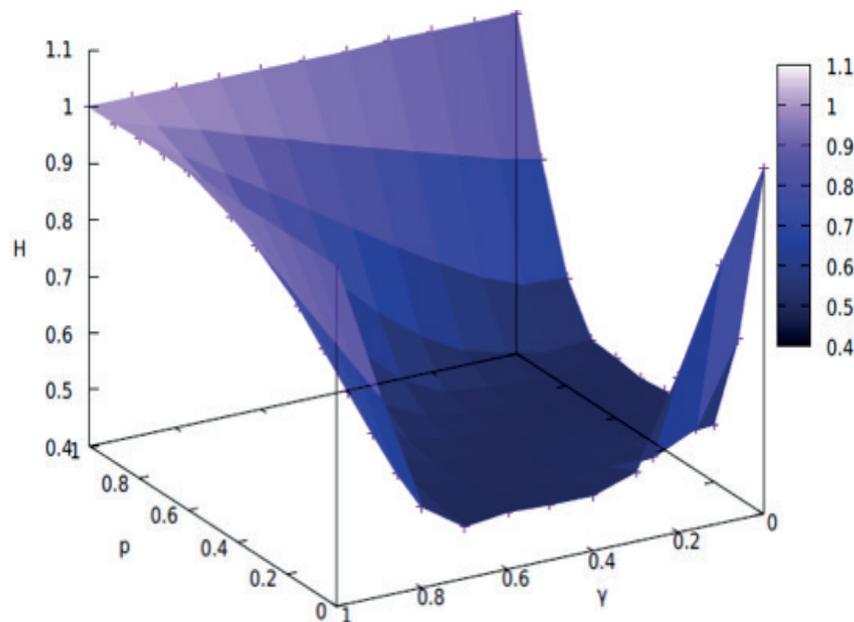


Figura 2 - Digrama 3D respectivo a medidas de H para o problema do acoplamento dos caminhantes aleatórios 1 e 2. As medidas foram realizadas para $0 \leq p \leq 1$, onde $\alpha = 2p - 1$ e parâmetro de acoplamento variando no intervalo $0 \leq \gamma \leq 1$.

A Figura 3 exibe o mapa de difusão, com medidas de H , para o problema de caminhantes aleatórios, que caminham em eixos perpendiculares, com acoplamento de memória. Aos extremos do painel estão relacionados valores do expoente de Hurst

associados a tonalidade mais clara da cor azul com ($H = 1$), a tonalidade mais escura do azul com ($H = 1/2$). Tonalidades de azul mais escuras são relacionadas a menor intensidade de difusão, neste caso, ao regime de difusão ordinário ($H \rightarrow 1/2$); tonalidades mais claras com difusão mais intensa, relacionadas com diversas intensidades do regime superdifusivo com medidas de ($H > 1/2$). São destacadas no mapa contornos para os quais H é constante. Estas curvas possuem uma propriedade de invariância com relação ao regime de difusão. Variando p e y de maneira a percorrer alguma dessas curvas o valor de H não muda, i.e., o regime de difusão é mesmo. Portanto, encontramos um efeito estacionário do regime difusivo. Destacamos, primeiramente, as curvas no centro do mapa. Variações específicas de p e y exibem curvas, na cor vermelha, com ($H=1/2$). Na parte inferior do mapa, em segundo lugar, destacamos curvas de igual superdifusividade com diversas intensidades. Medidas de H , seguindo de maneira ascendente, são $H=0,9$ (azul claro), $H=0,8$ (laranja), $H=0,7$ (amarelo) e $H=0,6$ (azul escuro). Em terceiro lugar, encontramos na parte superior do mapa, acima das curvas de difusão ordinária ($H=1/2$), no sentido descendente, curvas de igual superdifusividade com medidas do expoente de Hurst iguais a $H=0,9$ (azul claro), $H=0,8$ (laranja), $H=0,7$ (amarelo) e $H=0,6$ (azul escuro).

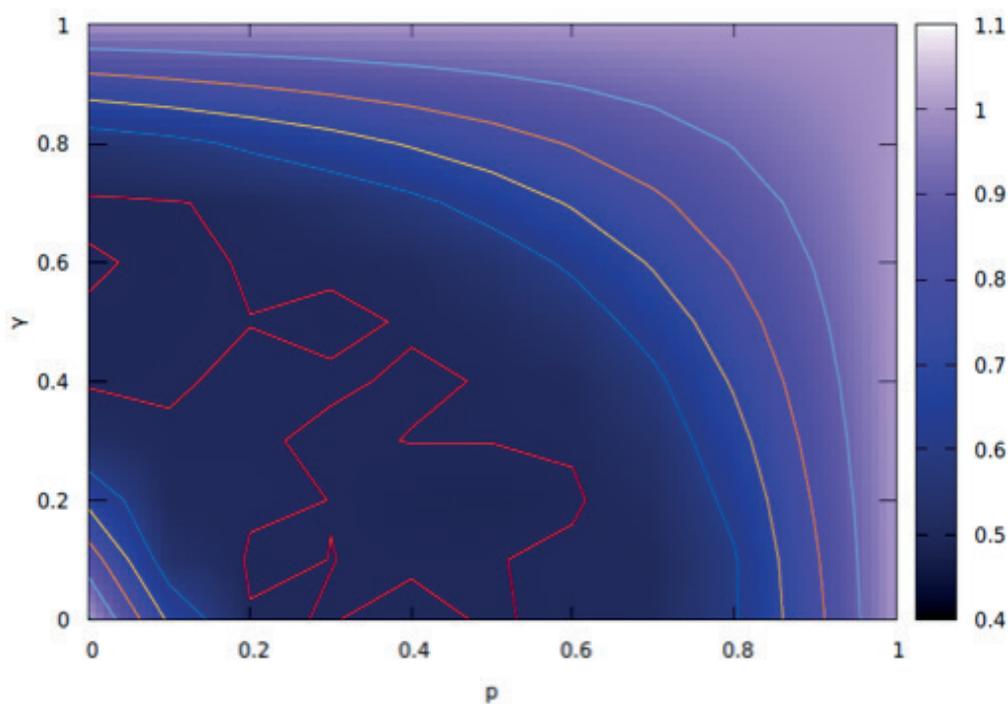


Figura 3 - Mapa de H para o problema do acoplamento dos caminhantes aleatórios 1 e 2. As medidas foram realizadas para $0 \leq p \leq 1$, onde $\alpha = 2p - 1$ e parâmetro de acoplamento variando no intervalo $0 \leq \gamma \leq 1$.

Na Figura 4, exibimos medidas do primeiro momento da posição resultante do acoplamento entre os passeios aleatórios PAE e PAC. Na região de comportamento log-periódico do primeiro momento da posição para o modelo PAC com parâmetro de $\beta = 10^{-2}$, exibido na Figura 1, calculamos o impacto do acoplamento das memórias no processo difusivo resultante dos passeios. Para valores típicos do parâmetro de

acoplamento $\gamma=0$ e do parâmetro de feedback $p=0$, quando os caminhantes estão desacoplados, observamos oscilações do primeiro momento da posição resultante (r), com crescimento de $\langle r \rangle$ na ordem de 10^5 , enquanto que, como observado na Figura 1, as oscilações dos PAC possuem oscilações da ordem de 10^6 . Portanto, notamos o amortecimento das oscilações com a simples análise quantitativa da média do deslocamento resultante exibido na Figura 4 (a). Aumentado o acoplamento para $\gamma = 1, p = 0$, observamos, na Figura 4 (b), o desaparecimento das oscilações.

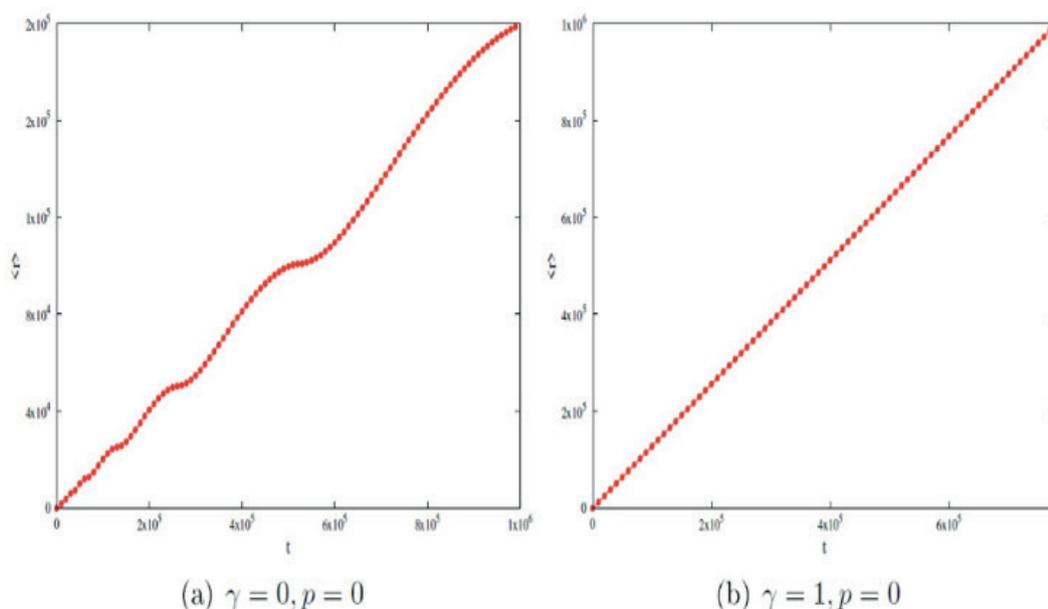


Figura 4 - Comportamento do primeiro momento da posição $\langle r \rangle$ em função do tempo para $p=0$ em (a) $\gamma=0$ e em (b) $\gamma=1$. Estas medidas foram calculadas para o valor de parâmetro de escala $\beta = 10^{-2}$.

4 | CONCLUSÃO

Realizamos simulações numéricas de sistemas particulados com acoplamento de memória. Obtemos aproximação de sistemas de partículas utilizando modelos de passeios aleatório em tempo discreto, bidimensional e acoplados. Analisamos os extremos do efeito do acoplamento sobre a difusão do sistema, que está acoplado com probabilidade γ . Os conjuntos de passeios aleatórios utilizados foram os dos modelos PAE e PAC. O modelo de PAC apresenta oscilações do primeiro momento da posição. Utilizamos esta região para realizar o acoplamento e a influência das oscilações no processo difusivo resultante. Encontramos o fenômeno de difusão anômala. Observamos o regime superdifusivo nas regiões de persistência ($p>1/2$) e anti-persistência ($p<1/2$). Para todas as intensidades do acoplamento observamos difusão anômala. O mapa de regimes difusivos exibe uma região de difusão normal circundada por regiões adjacentes superdifusivas. Nestas regiões, acenderam curvas de difusão invariantes sob certas mudanças do feedback (p) e da intensidade do acoplamento γ . Por fim, encontramos superdifusão seguida por oscilações do primeiro

momento da posição. O efeito resultante do acoplamento sobre a posição foi de oscilações, que são amortecidas, desaparecendo na medida em que o acoplamento cresce.

REFERÊNCIAS

- ALVES, G. A.; de ARAÚJO, J. M.; CRESSONI, J. C.; da Silva, L. R.; da Silva, M. A. A.; VISWANATHAN, G. **Superdiffusion driven by exponentially decaying memory**. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, v. 2014, n. 4, p. P04026. 2014.
- BORGES, G. M.; FERREIRA, A. S.; CRESSONI, J. C.; da SILVA, M. A. A.; MARIZ, A. M.; VISWANATHAN, G. M. **Superdiffusion in a non-Markovian random walk model with a Gaussian memory profile**. *The European Physical Journal B*, v. 85, n. 9, p. 310. 2012.
- CRESSONI, J. C.; da SILVA, M. A. A.; VISWANATHAN, G. M. **Amnestically induced persistence in random walks**. *Physical review letters*, v. 98, n. 7, p. 070603. 2007.
- CRESSONI, J. C.; FERREIRA, A. S.; da SILVA, M. A. A.; VISWANATHAN, G. M. **Alzheimer random walk model: Two previously overlooked diffusion regimes**. *Physical Review E*, v.86, n. 4, p. 042101. 2012.
- DINIZ, R. M. B.; CRESSONI, J. C.; de ARAÚJO, J. M.; da SILVA, M. A. A.; MARIZ, A. M. **Narrow log-periodic modulations in non-Markovian random walks**. *Physical Review E*, v. 96, n. 6, p. 062143. 2017.
- FELLER, W. **An introduction to probability theory and its applications** (Vol. 2). John Wiley & Sons. 2008.
- HURST, H. E.; BLACK, R. P.; SIMAIKA, Y. M. **Long-term storage: experimental study**, Constable, London (1965). Google Scholar. 1969.
- KLAGES, R.; RADONS, G.; SOLOKOV, I. M. **Anomalous transport: foundations and applications**. John Wiley & Sons. 2008.
- MARQUIONI, V.M. **Multi-Dimensional Elephant Random Walk with Coupled Memory**. arXiv: 1806.04173v2 [cond-mat.stat-mech]. 2019.
- MASOLIVER, J.; MONTERO, M.; WEISS, G. H. **Continuous-time random-walk model for financial distributions**. *Physical Review E*, v. 67, n. 2, p. 021112. 2003.
- MCCARTHY, J. F. **Continuous-time random walks on random media**. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 26(11), 2495. 1993.
- MOURA, T. R. S.; FULCO, U. L.; ALBUQUERQUE, E. L. **A random walk model to evaluate autism**. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 492, p. 1694-1699.. 2018.
- MOURA, T. R. S.; VISWANATHAN, G. M.; da SILVA, M. A. A.; CRESSONI, J. C.; da SILVA, L. R. **Transient superdiffusion in random walks with a q-exponentially decaying memory profile**. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 453, p. 259-263. 2016.
- NEYRA, J. R.; COSTA, R. S.; SILVA, A. K. C.; MOURA, T. R. S.; CHAGAS, M. L. **Oscilações log-periódicas em passeios aleatórios com perfil de memória de Cauchy-Lorentz**. In: Davilson Eduardo Andrade. (Org.). *Petróleo e outros combustíveis* -Volume 1. 1ed. Belo Horizonte: Poisson, 2019, v. 1, p. 58-63.

PEARSON, K. **The problem of the random walk.** Nature, 72(1867), 342. 1905.

SCHÜTZ, G. M. and TRIMPER, S. **Elephants can always remember: Exact long-range memory effects in a non-markovian random walk.** Physical Review E, v. 70, n. 4, p. 045101. 2004.

NANOPARTÍCULAS DE FE E PY COMO CATALISADORES DA LIQUEFAÇÃO DO CARVÃO

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Rafael Santos da Costa

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Matemática - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/2049890856129108>

Jair Rodrigues Neyra

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/201342622143857>

José Rodrigues de Souza Chaves Gonçalves

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/7223937009116150>

Marcos Vinícios de Souza Araújo

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/4329480649215131>

Paulo Gerson da Cruz Ferreira

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/7406332246500341>

Vinícios Frantinne Brito Alves

Universidade Federal do Pará, Faculdade de

Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/7063133261043924>

Waldemar Monteiro de Moura

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Física - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/2873621425694616>

Andrew Nunes de Barros Reis

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/1737880105523994>

Maria das Graças Dias da Silva

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Faculdade de Ciências Exatas e Naturais - UERN.

Mossoró - RN.

<http://lattes.cnpq.br/2799557767021331>

Marcos Lima Cardoso

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Matemática - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/7508566319996893>

Thiago Rafael da Silva Moura

Universidade Federal do Pará, Faculdade de Física - UFPA.

Salinópolis - PA.

<http://lattes.cnpq.br/6484641635804030>

RESUMO: Reportamos os resultados de nossas simulações micromagnéticas para encontrar a distribuição de energia da barreira anisotrópica de nanopartículas de Fe e Py. As nanopartículas magnéticas de Fe e Py são investigadas para a possível aplicação na catálise da liquefação de carvão. A liquefação de carvão é um fenômeno físico que consiste majoritariamente na quebra de ligações carbono-carbono. Investigamos as características da microestrutura dessas nanopartículas que fortaleçam a capacidade de catalisar a quebra das ligações carbono-carbono. Apresentamos resultados para nanopartículas de Fe e Py, com geometria cúbica, com tamanho de aresta de , e . Construímos curvas ZFC e FC para determinar a distribuição da temperatura de bloqueio. As curvas ZFC e FC exibem a mesma temperatura de bloqueio, que exibe comportamento dependente do campo magnético aplicado. Observamos que podemos construir uma curva para a magnetização para a qual as curvas FC convergem, independentemente do tamanho da amostra. Estes efeitos de escala de tamanho finito foram observados, sendo determinantes para aplicações tecnológicas.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas. Magnetismo. Catalisador. Liquefação. Carvão.

NANOPARTICLES OF FE AND PY AS CATALYZERS OF COAL LIQUEFACTION

ABSTRACT: We report the results of our micromagnetic simulations to find the anisotropic energy barrier distribution of nanoparticles of Fe and Py. The nanoparticles of Fe and Py are investigated for possible application in the catalysis of coal liquefaction. The coal liquefaction is a physical phenomena which consists in the breaking of carbon-carbon bond. We investigated the microstructure features which reinforce the capacity to catalyze the breaking of carbon-carbon bonds. We report our results of nanoparticles of FE and Py with cubic geometry and edges of size equals to 15, 25 and 35 nm. We constructed ZFC and Fc curves to find the blocking temperature. The ZFC and FC curves exhibits the same blocking temperatures, which behaves independently of applied magnetic field. We observed that we can construct a single curve for what the others FC curves converges, independently of the size of the sample. These finite size scaling effects are observed which are determinant for technological applications.

KEYWORDS: Nanoparticles. Magnetism. Catalyzer. Liquefaction. Coal.

1 | INTRODUÇÃO

Para Ajayan (1999) e Shinjo (2009) a nanociência é o estudo dos fundamentos, princípios e aplicações das nanotecnologias na escala nanométrica. O ramo da nanociência que se dedica ao estudo e a aplicação de materiais magnéticos na escala nanométrica é chamado de nanomagnetismo e spintrônica.

Em 1988, a descoberta da magnetorresistência gigante em metais foi o evento histórico que fortaleceu o potencial científico e tecnológico dos materiais magnéticos nanoestruturados (BAIBICH,1988; BINASCH et al., 1989; HINCHEY; MILLS, 1986; GRÜNBERG et al., 1986; CARBONE; ALVARADO, 1987; CINTRA et al., 2018;

HUBER, 2005). Os materiais magnéticos nanoestruturados são um tipo de sistema único. Este tipo de sistema incorpora as características de estruturas na escala nanométrica e os graus de liberdade dos elétrons, que apresentam grande potencial para aplicações tecnológicas e na construção da ciência de base. A manipulação de spins em sólidos abriu portas para a spintrônica (magnetoelétrica), a tecnologia que explora as propriedades físicas dos spins para a construção de novos dispositivos. O uso de materiais magnéticos nanoestruturados possui grande potencial tecnológico como, por exemplo, o imageamento por ressonância magnética (IRM), memórias permanentes, junções magnéticas de tunelamento, nano antenas, catalisadores, ímãs e nanopartículas para o uso em hipertermia magnética. (BINDER; LANDAU, 2009).

Um dos ramos de aplicação de nanopartículas magnéticas é para o desenvolvimento de catalisadores. Estudos recentes mostram que amostras de nanopartículas de ferro, sintetizadas em um suporte de sílica mesoporosa, com deposição de uma espécie de Fe^{+3} , seguida da redução de hidrogênio apresentam atividade catalítica (BINDER; LANDAU, 2009). Um catalisador à base de nanopartículas pode apresentar uma atividade catalítica seis vezes maior do que um material convencional e exibir uma forte seletividade para a produção de metano (BINDER; LANDAU, 2009). Propriedades críticas ditam a regra neste tipo de sistema. Efeitos de escala de tamanho finito das partículas mostram que há seletividade do metano ao tamanho do catalisador. O tamanho nanométrico das partículas serve de limitante severo para a contabilidade de quantas espécies contendo carbono podem ser adsorvidas em uma partícula. Portanto, este fenômeno torna menos provável que as cadeias de carbono colidam e se combinem. Outro fator determinante, relaciona a tamanho do catalisador com o aumento na quimissorção de hidrogênio, o que leva a uma terminação adicional da cadeia à custa do crescimento da cadeia (BINDER; LANDAU, 2009).

O uso de depósitos de carvão para extrair cadeias de carbono como matéria-prima química para substituir o petróleo tem sido um objetivo há muito tempo. Para realizar esse objetivo, é necessário um método conveniente e barato de dividir o carvão em componentes de baixo peso molecular. Para conseguir esta degradação sob as condições mais amenas possíveis, a escolha dos catalisadores é crítica. Catalisadores à base de ferro podem ser produzidos de forma barata o suficiente para impedir essa necessidade. Por estas razões, o ferro em nanoescala (e seus óxidos) foi investigado como um candidato a catalisador de liquefação de carvão (BINDER; LANDAU, 2009).

A liquefação de carvão é um fenômeno físico que consiste majoritariamente na quebra de ligações carbono-carbono. Investigações experimentais mostram que o ferro é capaz de catalisar a formação dessas ligações, por esta razão propomos investigar, teoricamente e usando simulações micromagnéticas, nanopartículas de ferro e permalói, como candidatos a catalisador de liquefação de carvão.

Este cenário traz consigo as características da era do nanomagnetismo e spintrônica: produção de dispositivos miniaturizados na escala nanométrica, tecnologia

de gravação de dados em materiais magnéticos permanentes (memória magnética não volátil), válvulas de spin, junções magnéticas de tunelamento, estudo de partículas magnéticas finas como catalisador na reação de liquefação do carvão e para aplicações no tratamento de câncer através do estudo do fenômeno de hipertermia magnética. O cenário do nanomagnetismo e spintrônica, urge o estudo e desenvolvimento de novas ferramentas teóricas e computacionais. Nesta ótica, usaremos os Método de Monte Carlo para o estudo de partículas magnéticas finas. Esta metodologia computacional será usada para prescrutar as propriedades estruturais e magnéticas de partículas na escala nanométrica para aplicações em catálise. (MARTINS et al., 2018) (PEDROSA et al., 2018) (TANENBAUM, 2015) (MUELA et al., 2016) (HAYEK et al., 2006) (MARTÍNEZ-EDO et al., 2018).

2 | METODOLOGIA

2.1 O MODELO TEÓRICO

Consideramos nanoelementos de ferro (Fe) e permalói (Py) com geometria cúbica. Usamos células de simulação de d de aresta. A densidade de energia é

$$\begin{aligned}
 E = & \frac{A}{d^2} \sum_i \sum_j \hat{m}_i \cdot \hat{m}_j \\
 & - K \sum_j \left(\hat{m}_j^x \right)^2 \\
 & - \hat{H} \sum_j \hat{m}_j \\
 & + \frac{M_s^2}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\hat{m}_i \cdot \hat{m}_j}{r_{i,j}^3} - 3 \frac{(\hat{m}_i \cdot \vec{r}_{i,j})(\hat{m}_j \cdot \vec{r}_{i,j})}{r_{i,j}^5} \right)
 \end{aligned} \tag{1}$$

onde o primeiro termo é a energia de troca, sendo A a rigidez de troca e d a aresta da célula de simulação representada na figura 1; o segundo termo é a energia anisotropia uniaxial ao longo do eixo x , sendo K a constante de anisotropia uniaxial; o terceiro termo é a energia Zeeman, onde $\vec{H} = H_x \hat{i}$ é o campo magnético aplicado ao longo do eixo de fácil magnetização; o quarto termo descreve a energia dipolar, neste termo M_s é a magnetização de saturação do material. Os termos do conjunto $\{\hat{m}_j\}$ são os momentos magnéticos das células de simulação, que possuem um conjunto de momento atômicos aproximados, neste modelo, para um único momento magnético da célula de simulação com $d = 5 \text{ nm}$. As constantes magnéticas para o Fe e Py são exibidas na tabela 1 (Silva et al, 2011).

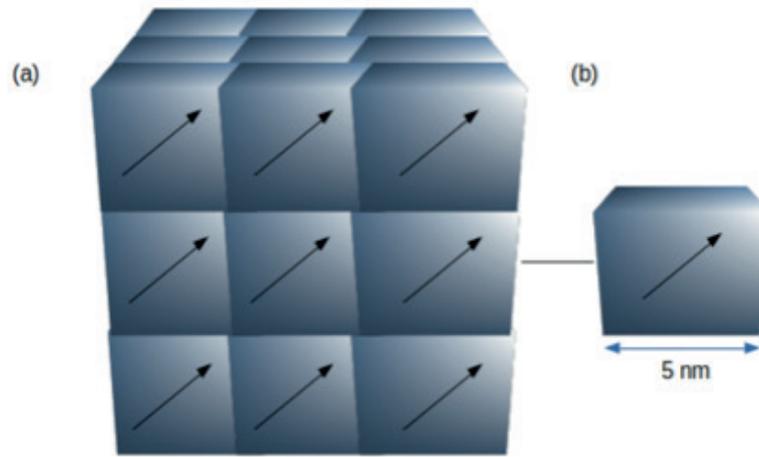


Figura 1 - Representação esquemática do (a) nanoelemento e (b) célula de simulação do modelo teórico.

	Fe	Py
A(J/m)	$2,5 * 10^{-11}$	$1,3 * 10^{-11}$
Ms(A/m)	$1,7 * 10^6$	$0,8 * 10^6$
K(J/m ³)	$2,5 * 10^{-4}$	0

Tabela 1 - Propriedades magnéticas macroscópicas do Fe e do Py.

SIMULAÇÕES MICROMAGNÉTICAS

Realizamos simulações micromagnéticas para obter as medidas das observáveis físicas. Estimamos as observáveis concernentes as soluções da equação mestra

$$\frac{dP(i, j)}{dt} = \sum_{i \neq j} \left\{ W(i, j)P(j, t) - W(j, i)P(i, t) \right\} \quad (2)$$

onde $W(i, j)$ é a taxa de transição de probabilidade do estado i para o j e $P(j, t)$ é a probabilidade do estado j no instante de tempo t . Dadas as taxas de transição, encontramos a solução estacionária que satisfaz a condição

$$\sum_{i \neq j} \left\{ W(i, j)P(j, t) - W(j, i)P(i, t) \right\} = 0 \quad (3)$$

A solução numérica da equação mestra para o estado de equilíbrio (3) serviu de base para o desenvolvimento do algoritmo Metropolis (METROPOLIS et al., 1953). O algoritmo de Metropolis é descrito a seguir.

ALGORÍTIMO DE METROPOLIS

1. Defina uma configuração inicial j para o sistema;

2. Gere uma configuração tentativa da i -ésima célula de simulação;
3. Se $\Delta E_{j,i} = E_j - E_i < 0$, a configuração é aceita;
4. Caso contrário, gera-se um número aleatório $r \in (0,1)$. Se $r < P(\Delta E_{j,i}) \propto \exp(\Delta E_{i,j}/K_B T)$ a nova configuração é aceita.
5. Caso contrário, a configuração permanece.

Utilizamos células de simulação com $d=5\text{nm}$ de aresta. Procedemos com as simulações dos tratamentos ZFC e FC com 10^7 passos de Monte Carlo (PMC). Estimamos as observáveis físicas para valores de PMC maiores do que $N = 10 * L^3$, sendo L a quantidade de células de simulação da aresta do nanoelemento cúbico. Quando $N > 10 * L^3$, observamos a estabilização das medidas, portanto, após este limiar calculamos os momentos da energia $\langle E \rangle$ e da magnetização $\langle \vec{M} \rangle$. Os valores esperados do primeiro momento da magnetização foram estimados pela equação

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^N p_i M_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N M_i$$

3 | RESULTADOS

As medidas de magnetização *zero-field-cooled* (ZFC) e *field-cooled* (FC) são dependentes da temperatura. Medidas da magnetização usando os procedimentos ZFC e FC são usados para encontrar as distribuições de energia da barreira. Para obtermos uma curva segundo o procedimento ZFC, a amostra é resfriada a partir de uma temperatura T maior do que a temperatura de bloqueio T_B com o campo magnético aplicado nulo $\vec{H} = 0$, estado em que as partículas apresentam estado desordenado, neste caso superparamagnético. Ao atingir uma temperatura $T < T_B$ as nanopartículas se encontram no estado bloqueado. Então, é iniciado processo de aquecimento, se aplica um campo magnético $\vec{H} \neq 0$ até a atingir uma temperatura (T) maior do que a temperatura de bloqueio. Ao longo desse processo são realizadas medidas da magnetização. A curva FC é obtida quando a amostra de nanopartículas, nos processos resfriamento e aquecimento, é submetida ao mesmo campo magnético $\vec{H} \neq 0$. Para realizar as medidas ZFC e FC o campo magnético aplicado deve ser muito menor do que o campo relacionado a energia de anisotropia para garantir que as medidas reflitam a distribuição de energia da barreira.

Iniciamos nossas medidas ZFC na temperatura inicial $T_0 = 290 \text{ K}$. Nesta temperatura as nanopartículas estão, em equilíbrio, no estado superparamagnético. O campo magnético é mantido nulo $\vec{H} = 0$, quando a amostra é resfriada até a temperatura de $T_F = 0.01 \text{ K}$. Nesta temperatura, o campo magnético $\vec{H} \neq 0$ é aplicado enquanto a amostra é aquecida. Os valores de campo magnético são 10, 20, 30, 40

e 50 mT. Após a aplicação do campo, a amostra é projetada para um estado fora do equilíbrio, quantificado pelo termo da energia Zeeman na equação (1). Sob estas mesmas condições, temperatura e campo magnético, foram construídas as curvas FC. Diferenciando-se das curvas ZFC, a curva da magnetização é obtida, tanto no processo de resfriamento quanto no de aquecimento, com $\vec{H} \neq 0$. As amostras são de ferro (Fe) e permalóí (Py). A geometria é cúbica com arestas (d) iguais a 15, 25 e 35nm.

Nas figuras 2 e 3, apresentamos o primeiro conjunto de medidas. Para obtermos as curvas observadas nas figuras 2a-(Fe) e 3a-(Py), curvas ZFC, fixamos o tamanho da amostra com d=15nm. A amostra é retirada do estado de equilíbrio com o campo magnético aplicado entre 10-50mT. Notamos que o comportamento qualitativo da magnetização não muda. Cresce, com campo não nulo, a partir de T=0.01K até o ponto de equilíbrio termodinâmico (ponto de máximo na curva). No ponto de equilíbrio termodinâmico, a magnetização decresce na medida que a temperatura aumenta, segundo a lei de Curie ($\propto 1/T$) cessando as medidas no ponto T=290 K. Nas curvas FC, exibidas nas figuras 2b-(Fe) e 3b-(Py), o campo magnético constante é aplicado na amostra à temperatura de 290 K, mantido constante ao longo processo de resfriamento. Neste processo, a magnetização aumenta até atingir a temperatura de bloqueio T_B . Observamos que a magnetização permanece fixa enquanto a temperatura decresce até 0,01K. Neste ponto, a amostra é submetida ao processo de aquecimento. A magnetização permanece fixa até atingir T_B . Neste ponto, medidas típicas da magnetização são do seu estado de equilíbrio termodinâmico. Destacamos, nas figuras 2 e 3, que para as curvas ZFC; foram observados vários pontos de máximo dependentes da magnitude do campo magnético, para as curvas FC; observamos o deslocamento, no sentido em que a temperatura cresce, da magnetização para valores mais altos do campo magnético. Portanto, observamos que a medida das distribuições da energia da barreira é dependente da magnitude da projeção para o estado fora do equilíbrio pela energia Zeeman, terceiro termo da equação (1).

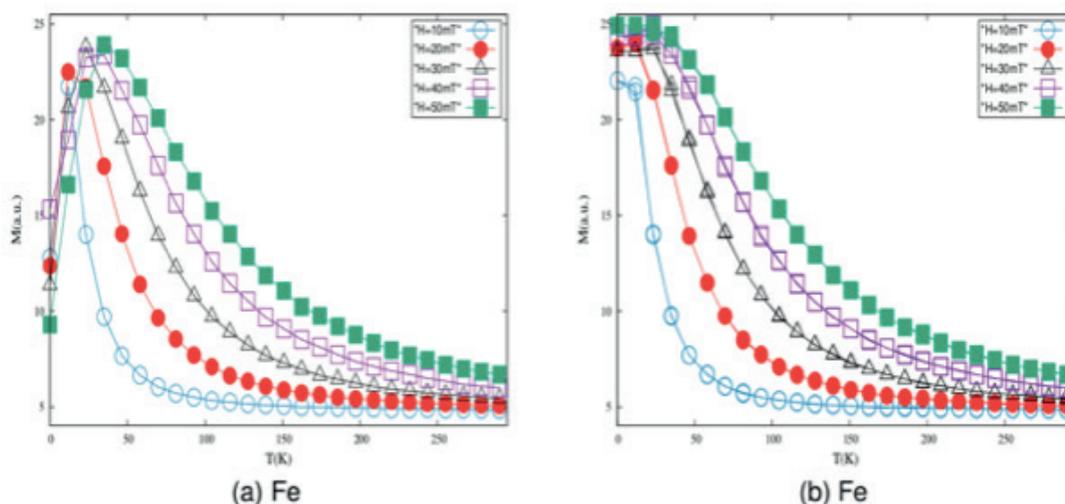


Figura 2 - Curvas (a) ZFC e (b) FC da amostra cúbica do nanoelemento de Fe com aresta igual

a $d=15\text{nm}$. A temperatura (T) foi variada da faixa de $0,01\text{-}290\text{K}$. O campo magnético aplicado foi variado de 10mT a 50mT .

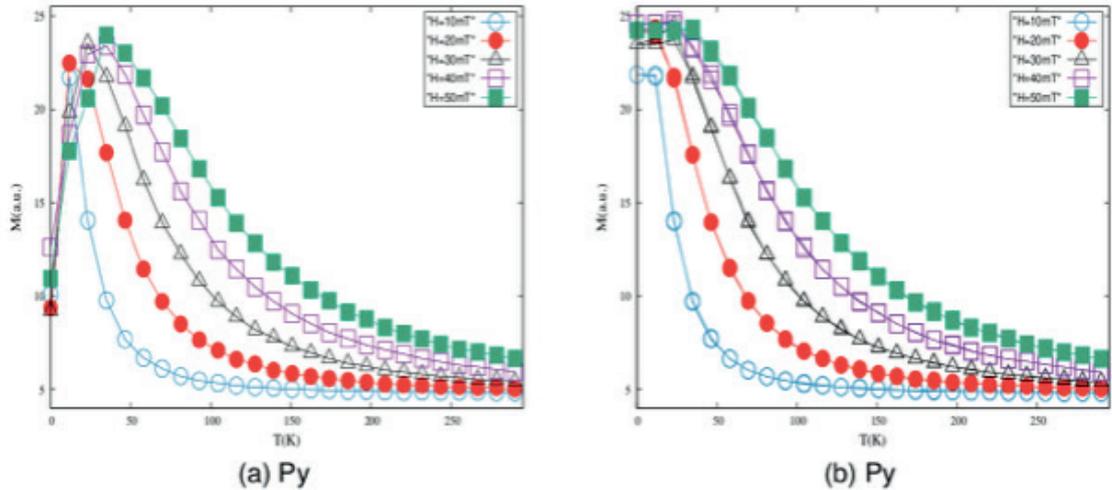


Figura 3 - Curvas (a) ZFC e (b) FC da amostra cúbica do nanoelemento de Py com aresta igual a $d=15\text{nm}$. A temperatura (T) foi variada da faixa de $0,01 - 290\text{K}$. O campo magnético aplicado foi variado de 10mT a 50mT .

Na figura 4, apresentamos medidas típicas da magnetização para os nanoelementos de Fe e Py, 4a e 4b, respectivamente. As amostras escolhidas para exibir estes resultados são as com 15nm de aresta. Notamos que, para $T < T_B$, as curvas FC e ZFC exibem comportamentos distintos até atingir a temperatura $T = T_B$, a partir da qual ambas as curvas apresentam o mesmo comportamento. Apresentando decréscimo da magnetização \vec{M} com o aumento da temperatura T . Portanto, observamos que o ponto de convergência das curvas FC e ZFC nos fornecem informações sobre a distribuição de energia da barreira.

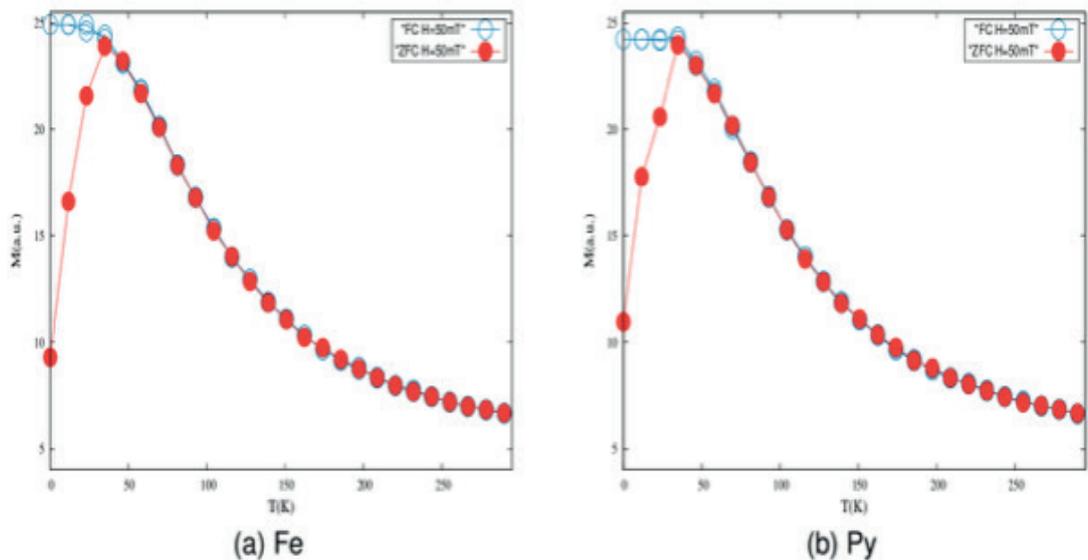


Figura 4 - Curvas FC e ZFC da magnetização obtidas para amostras cúbicas dos nanoelementos de (a) Fe e (b) Py. As arestas das amostras são iguais a $d=15\text{nm}$. Os parâmetros físicos de temperatura (T) e campo magnético aplicado, foram mantidos com os seguintes valores de $0,001 - 300\text{K}$ e 50mT , respectivamente.

Na figura 5, são exibidas medidas típicas FC da magnetização para o nanoelemento de Fe. As medidas normalizadas e não-normalizadas, 5a e 5b, respectivamente. Na figura 5a, exibimos a magnetização não normalizada dos nanoelementos de arestas iguais a 15, 25 e 35. Em nossa modelagem numérica o nanoelemento magnético é dividido em $D=N_x N_y N_z$; para D a quantidade de células que compõe a malha, onde a magnetização é uma função de D , i.e., $\vec{M}(D)$. Para normalizar os dados que são exibidos na figura 5b, construímos uma função independente de D , fazendo $\vec{M}(D)/D = \vec{M}(Normalizado)$. Assim, normalizamos as medidas FC da magnetização. Como exibidas na figura 5b, as curvas colapsarão para uma única curva para $T \leq T_B$. Para $T > T_B$, as curvas da magnetização apresentam comportamento semelhante; divergindo para o nanoelemento com aresta $d=15\text{nm}$ e $T \cong 150\text{K}$. O nanoelemento com aresta é a menor amostra que trabalhamos, este comportamento é esperado pela baixa dimensionalidade do sistema, para o qual esperamos maiores flutuações nas medidas das observáveis físicas. Para os nanoelementos maiores, é esperada a estabilização das observáveis físicas com medidas realizadas em amostras maiores. Portanto, este fenômeno é consequência das dimensões das amostras, i.e., efeitos de escala de tamanho finito.

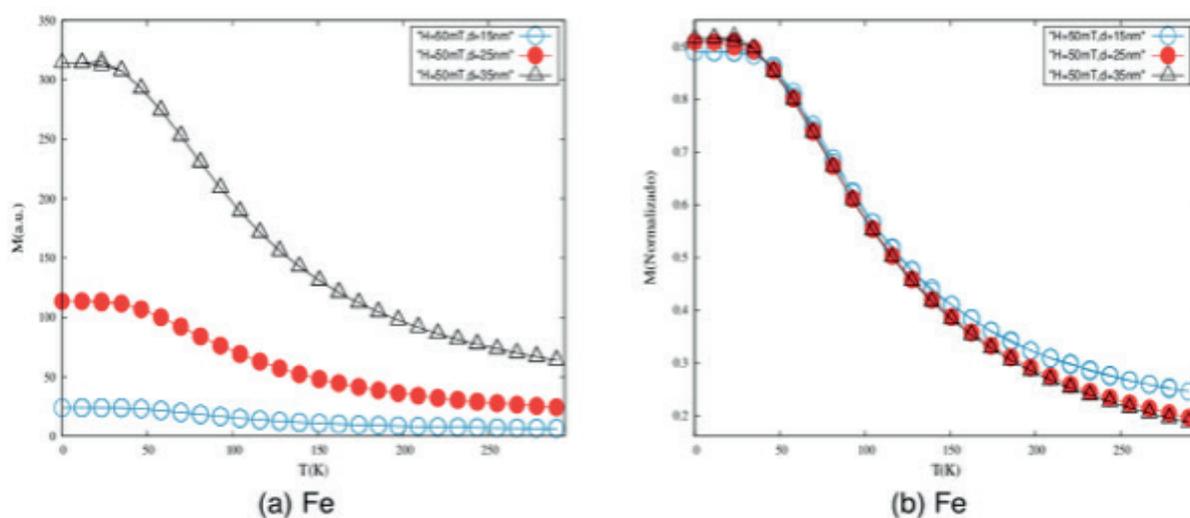


Figura 5 - Medidas comparativas da magnetização para o tratamento FC de amostras cúbicas do nanoelemento de Fe. Curvas FC (a) não-normalizadas e (b) normalizadas. Os tamanhos das arestas dos nanoelementos são $d=15$, $d=25$ e $d=35$. O campo magnético aplicado é da ordem de e temperatura variada de 0,01 - 290K.

4 | CONCLUSÃO

Apresentamos resultados de nossas simulações micromagnéticas para nanopartículas de Fe e Py. As nanopartículas possuem geometria cúbica. A aresta das amostras são de 15, 25 e 35nm. Construímos curvas FC e ZFC para obter as distribuições de energia da barreira anisotrópica. Concluimos que, fixando o tamanho da amostra e variando o campo magnético aplicado, é obtido um espectro de máximos na curva ZFC. Nas curvas FC, estes pontos são os pontos para os quais a magnetização

é uma medida do equilíbrio termodinâmico, a partir dele a magnetização diminui com o aumento da temperatura. Para cada magnitude do campo magnético está associada uma temperatura de bloqueio, que cresce positivamente com o aumento do campo magnético. As curvas FC e ZFC exibem a mesma temperatura de bloqueio quando a magnitude do campo magnético e a dimensão das amostras são mantidas fixas. Portanto, a curva ZFC ou FC podem ser obtidas para determinar a temperatura de bloqueio. Notamos que podemos construir uma função para a magnetização, como realizamos para as amostras de Fe, para a qual as curvas FC convergem. Observamos que para a amostra de Fe com $d=15\text{nm}$ a curva FC não converge quantitativamente, a partir do ponto $T \sim 150\text{K}$, para a nova curva da magnetização, mas apresenta o mesmo comportamento qualitativo. Pretendemos expandir nossos resultados para estimar outras grandezas físicas que otimizem a liquefação de carvão, i.e. para o aumento da reação de catalisação. Algumas dessas propriedades são a adsorção, a quimissorção e o volume de bloqueio.

REFERÊNCIAS

AJAYAN, Pulickel Madhavapanicker. Nanotubes from carbon. **Chemical reviews**, v. 99, n. 7, p. 1787-1800, 1999.

BAIBICH, Mario Norberto et al. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. **Physical review letters**, v. 61, n. 21, p. 2472, 1988.

BINASCH, Grünberg et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. **Physical review B**, v. 39, n. 7, p. 4828, 1989.

BINDER, K.; LANDAU, David P. . **A Guide to Monte-Carlo Simulations in Statistical Physics**. 3rd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

CARBONE, C.; ALVARADO, S. F. Antiparallel coupling between Fe layers separated by a Cr interlayer: Dependence of the magnetization on the film thickness. **Physical Review B**, v. 36, n. 4, p. 2433, 1987.

CINTRA, Murilo Bicudo et al. Magnetic resonance imaging: dynamic contrast enhancement and diffusion-weighted imaging to identify malignant cervical lymph nodes. **Radiologia brasileira**, v. 51, n. 2, p. 71-75, 2018.

GRÜNBERG, PETER et al. Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. **Physical review letters**, v. 57, n. 19, p. 2442, 1986.

HAYEK, S. et al. Application of nanomagnetic particles in hyperthermia cancer treatment. **Nanotech**, v. 2, p. 67-70, 2006.

HINCHEY, Laura Lee; MILLS, D. L. Magnetic properties of superlattices formed from ferromagnetic and antiferromagnetic materials. **Physical Review B**, v. 33, n. 5, p. 3329, 1986.

HUBER, Dale L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. **Small**, v. 1, n. 5, p. 482-501, 2005.

MARTÍNEZ-EDO, Gabriel et al. Functionalized ordered mesoporous silicas (MCM-41): Synthesis and

applications in catalysis. **Catalysts**, v. 8, n. 12, p. 617, 2018.

MARTINS JR, S. M. S. B. et al. Excitations of interface pinned domain walls in constrained geometries. **AIP Advances**, v. 8, n. 5, p. 056004, 2018.

MUELA, Alicia et al. Optimal parameters for hyperthermia treatment using biomineralized magnetite nanoparticles: theoretical and experimental approach. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 42, p. 24437-24448, 2016.

METROPOLIS, Nicholas et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **The journal of chemical physics**, v. 21, n. 6, p. 1087-1092, 1953.

PEDROSA, S. S. et al. Dipolar effects on the magnetic phases of superparamagnetic clusters. **Journal of Applied Physics**, v. 123, n. 23, p. 233902, 2018.

SHINJO, Teruya (Ed.). **Nanomagnetism and spintronics**. Elsevier, 2013.

TANENBAUM, L. N.. Contrast enhancement in MR imaging: New options, new techniques, new opportunities. **The Journal of Practical Medical Imaging and Management**, 2015.

A. S. M. Silva, Ana L. Dantas, G. O. G. Rebouças, and A. S. Carriço. Nucleation of vortex pairs in exchange biased nanoelements. **Journal of Applied Physics** 109, 07D314, 2011.

ANÁLISE E DIMENSIONAMENTO ÓTIMO DE DECANTADOR HORIZONTAL CENTRÍFUGO PARA SEPARAÇÃO DE SISTEMAS CONTENDO FASE OLEOSA DISPERSA

Data de aceite: 11/03/2020

Alex Vazzoler

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Sistemas químicos
E-mail para contato: vazzoleralex@hotmail.com

RESUMO: Decantadores água-hidrocarbonetos e água-óleos pesados são equipamentos de suma relevância em diversos processos químicos, com ampla aplicação em purificação e tratamento de água. Este trabalho, tem como objetivo, apresentar um estudo de regressão de dados para construção de correlações empíricas. Além de um novo procedimento de dimensionamento ótimo de decantadores a partir das correlações empíricas obtidas anteriormente e de equações de dimensionamento empregando-se um algoritmo de otimização (programação) não-linear.

1 | INTRODUÇÃO

Separadores água-óleo são utilizados para remover óleo, graxa, hidrocarbonetos e sedimentos de água residual em indústrias químicas. Estes se localizam em áreas industriais ou de manutenção que necessitem

da remoção de tais contaminantes de uma fase aquosa ou mais densa. Estes equipamentos são classificados em duas categorias: o convencional, cujo as diretrizes de dimensionamento são fornecidas pelo *American Petroleum Institute* (API, 1990) e equipamentos especiais.

O princípio de funcionamento baseia-se na diferença de densidade entre a água, o óleo e os demais sedimentos. A suspensão, mistura de água, óleo e outros sedimentos, é alimentada em um decantador com campo centrífugo de alta velocidade com um tempo de residência suficiente para permitir que o óleo seja redirecionado para as laterais do sistema e água e demais componentes mais pesados escoem paralelamente em relação ao eixo axial conforme ilustrado pela Figura 1.

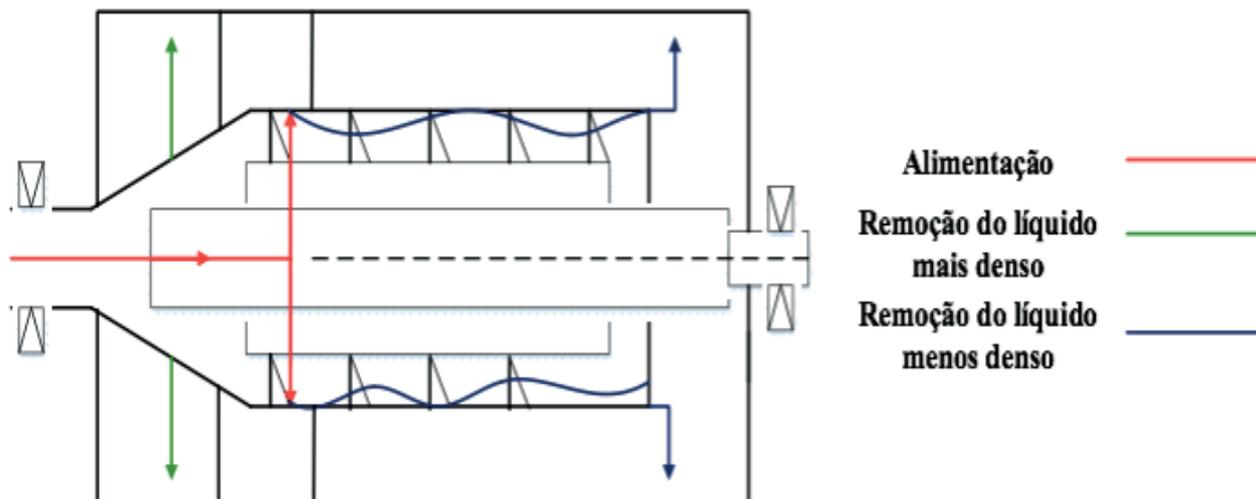


Figura 1 - Representação do funcionamento de um decantador horizontal centrífugo.

Particularmente, são utilizados para remover óleos (e derivados de petróleo) de baixa solubilidade em água com o objetivo de atender-se uma série de legislações vigentes para o devido descarte de água (Gupta et al., 2017).

O dimensionamento dos separadores deve atender uma série de critérios: Prover o tempo suficiente para permitir que os gases imiscíveis e fases aquosa e oleosa separem-se pela ação gravitacional. Permitir a coalescência e quebra das gotículas da emulsão na superfície água-óleo. Permitir que eventuais perturbações sejam absorvidas pelo campo de velocidades e seu efeito inercial (Gupta et al., 2017).

A seguir será descrito o procedimento de dimensionamento dos separadores. Neste caso em particular para separação entre água e uma fase contendo parafinas e olefinas (Khee *et al.*, 1987).

2 | METODOLOGIA DE DIMENSIONAMENTO

Uma emulsão é uma dispersão (gotículas dispersas de forma aleatória) de um líquido em outro líquido imiscível. A fase que está presente na forma de gotículas é a fase dispersa ou interna, e a fase em que as gotículas são suspensas é chamada de fase contínua ou externa. Consequentemente, a primeira etapa no dimensionamento é determinar qual das fases está dispersa. O valor do parâmetro θ , estimado pela Equação 1, pode ser utilizado como um guia para determinar qual é a fase dispersa os valores heurísticos apresentados na Tabela 1 (Hansen et al., 1991).

$$\theta_{L/H} = \frac{Q_L \left(\frac{\rho_L / \mu_L}{\rho_H / \mu_H} \right)^{0.3}}{Q_H} \quad (1)$$

Parâmetro de dispersão	Condição das fases
$\theta_{L/H} < 0,3$	Fase sempre leve e dispersa
$0,3 \leq \theta_{L/H} < 0,5$	Fase leve provavelmente dispersa
$0,5 \leq \theta_{L/H} < 2,0$	Provável inversão de fase, projeto para o pior cenário
$2,0 \leq \theta_{L/H} < 3,3$	Fase pesada provavelmente dispersa
$\theta_{L/H} \geq 3,3$	Fase pesada sempre dispersa

Tabela 1 – Valores típicos para o parâmetro de dispersão.

O valor estimado para o caso foi de 431,68, um valor elevado, devido ao fato de a razão entre as vazões das fases leve (óleo, QL de $0,00566 \text{ Ls}^{-1}$) e pesada (água, QH de $2,32 \text{ Ls}^{-1}$) serem 410. Logo, a fase contínua será a fase oleosa (mais leve) e a fase dispersa, a aquosa (mais pesada). Para o dimensionamento do tanque de separação deve ser realizado o seguinte procedimento.

Estimativa da velocidade da fase dispersa (v_d) por meio da Equação de Stokes conforme a Equação 2 (Hansen et al., 1991) em que d_d é o diâmetro da fase dispersa ($3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$):

$$v_d = \frac{d_d^2 g (\rho_d - \rho_c)}{18 \mu_c} \quad (2)$$

O cálculo do tempo de separação entre as fases contínua (oleosa) e dispersa (aquosa) utiliza uma correlação empírica. Há dois casos distintos, no primeiro descrito pela Equação 3, não há chicanas inclinadas (45°) no decantador. No segundo caso, retratado pela Equação 4, um número de chicanas (N) estão simetricamente dispostas ao longo da seção longitudinal do eixo de rotação do decantador, região onde o fluido é exposto à ação do campo de velocidade (Beychok, 1967).

$$t_s(\text{min}) = a_1 Q^{a_2} \frac{\mu_c}{\rho_H - \rho_L} \quad (3)$$

$$t_{sb}(\text{min}) = \frac{a_1 Q^{a_2}}{N^{a_3}} \frac{\mu_c}{\rho_H - \rho_L} \quad (4)$$

Cálculo da área da interface (A_i) entre as fases, definida como a razão entre a vazão da fase contínua (aproximada como a total, Q) e a velocidade da fase dispersa é estimada conforme a Equação 5 (Hansen et al., 1991):

$$A_i = \frac{Q}{u_d} \quad (5)$$

Para obter-se uma estimativa do valor de D_i e iniciar-se o processo iterativo para o dimensionamento, utiliza-se o valor da área de interface entre as fases oleosa

e aquosa (A_i) como referência para um valor inicial para os cálculos iterativos. Outra estimativa inicial necessária é o comprimento do decantador, uma boa estimativa é fornecida pela equação 7.

$$D_1^{(0)} \approx D_i = \sqrt{\frac{A_i}{\pi}} \quad (6)$$

$$L \approx 5D_i \quad (7)$$

O processo iterativo deve gerar um tempo de residência (τ) superior ao tempo de separação (t_s). E partir do tempo de residência e da vazão, calcula-se o volume total do decantador centrífugo, conforme a Equação 8.

$$\tau = \frac{V}{60Q} \quad (8)$$

Os diâmetros primário (D_1), secundário (D_2), terciário (D_3) e do casco (D_4) do decantador (Figura 2) fornecem as dimensões necessárias ao dimensionamento deste equipamento calculadas pelas Equações 9 a 11 (Hansen et al., 1991). Não obstante, considera-se que o comprimento do eixo de rotação do decantador é cerca de 75% de seu comprimento total, e o espaçamento das Chinas nesta região pode ser obtida através da Equação 12 (Records, 2001).

$$D_2 = D_1; \quad D_3 = 1,7D_1; \quad D_4 = 2,6D_1; \quad B = \frac{0,75L}{N+1} \quad (9,10,11,12)$$

O próximo passo para o dimensionamento do sistema envolve os cálculos hidráulicos. A queda de pressão (ΔP) pode ser obtida através de uma correlação empírica baseada na equação de Darcy conforme as equações 11 e 12 (Records, 2001).

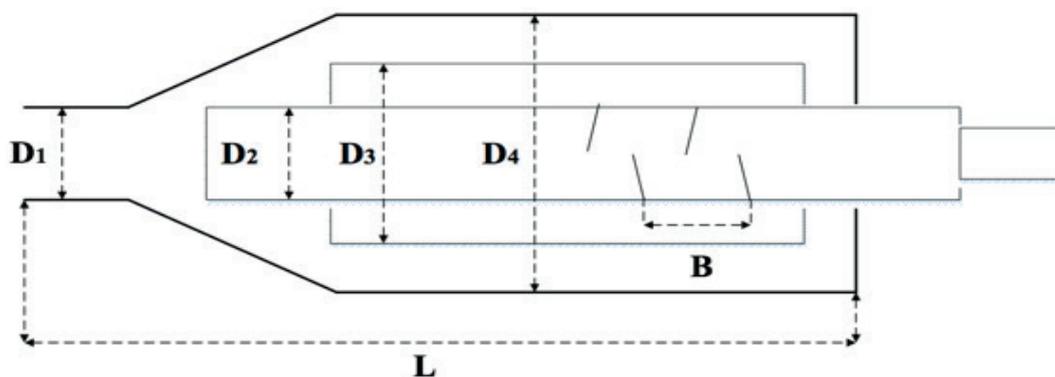


Figura 2 – Representação das dimensões do separador água-óleo horizontal (Beychok 1967).

$$\Delta P(Pa) = a_4 \bar{\rho} \frac{L_{eq}}{D_1} Q_c^{a5} \quad (13)$$

$$L_{eq} = 0,75L \text{ (sem chicanas)} \quad e \quad L_{eq} = (N + 1)B \text{ (com chicanas)} \quad (14)$$

Para o problema de otimização, é necessário estimar os custos envolvidos. O primeiro custo, é o custo operacional relacionado ao gasto com eletricidade no decantador, este valor pode ser obtido por meio da equação 15

$$C_p = \frac{t_{ano} C_{el} Q}{\eta_m \eta_{el}} \Delta P \text{ (\$/ano)} \quad (15)$$

em que C_p é o custo de operação do decantador, t_{ano} é o tempo de operação em um ano de 350 dias ($3,024 \cdot 10^7$ s), C_{el} é o custo do kW de eletricidade (0,12 R\$/kW), Q é a vazão volumétrica (m^3/s), η_m e η_{el} são os rendimentos mecânico e elétrico do decantador (Kajitvichvanukul et al., 2001)

O próximo custo é o custo de aquisição (fixo) do decantador, estimado pela Equação 16.

$$C_D = 2,65 \cdot 10^4 D_1^{1,4} L^{3/2} \text{ (\$)} \quad (16)$$

Para estimar-se o custo total anual do decantador (CTA) é necessário igualar a ordem de grandeza dos custos operacional e fixo. Consequentemente, utiliza-se um fator de anualização de 7% ao ano (i) em um período de 5 anos (n) representado pela equação 17.

$$C_{TA} = C_p + A_F C_D \quad em \ que \quad A_F = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} (ano^{-1}) \quad (17)$$

Por último, é apresentado o algoritmo de otimização, ou programação, não-linear representado pela função objetivo, equação 18, e suas restrições de natureza econômica (Equações 19 a 21) e construtivas (Equações 22 a 24). Todas as equações apresentadas previamente (6 a 24) estão inseridas dentro de uma rotina numérica desenvolvidas no software GAMS(R) cuja a ordenação lógica é representada pela Figura 3. Esta figura ilustra que inicia-se o algoritmo com uma estimativa inicial, e depois os cálculos são repetidos até ser atingido um critério de convergência de 1% de erro entre os valores de diâmetro primário das iterações consecutivas.

$$\text{Min } wC_{TA} \quad (18)$$

$$0,5 \leq v \leq 1,4 \text{ m/s} \quad (19)$$

$$32 \leq t \leq 140 \text{ s} \quad (20)$$

$$0,2 \leq \Delta P \leq 0,5 \text{ bar} \quad (21)$$

$$0,1 \leq D_i \leq 0,4 \text{ m} \quad 1,2 \leq L \leq 2,0 \text{ m} \quad 3 \leq N \leq 7 \quad (22,23, 24)$$

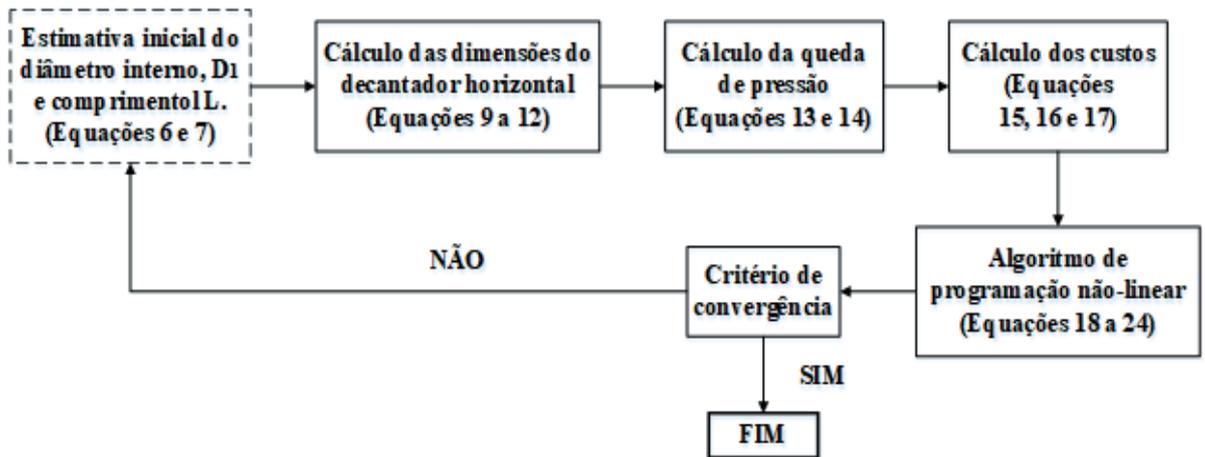


Figura 3. Algoritmo de dimensionamento ótimo do decantador horizontal centrífugo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Levantamento das correlações empíricas

Antes do dimensionamento, é necessário levantar os parâmetros das equações empíricas, para o cálculo dos tempos de separação e das quedas de pressão. Para contemplar este objetivo, foi utilizado um equipamento industrial, um separador centrífugo horizontal, com diâmetro primário (D1) de 32 cm e comprimento de 2,4 m (Figura 4) modelo Tecnoplex 2420.

A viscosidade, densidade e demais propriedades dos fluidos foram estimadas a partir de dados da literatura (Goodger et al., 1975).

Foram executados testes (tréplicas) com três vazões distintas, respectivamente 2, 6 e 10 L.s⁻¹ e três temperaturas 60, 65 e 70 oC. totalizando-se 27 testes realizados de forma aleatória conforme planejamento fatorial. E utilizando-se o software *Minitab* 17 para realizar a regressão foram obtidos os parâmetros apresentados na Tabela 2 (a1, a2 e a4). As demais condições de alimentação foram mantidas constantes, e a razão entre as vazões de água e óleo são as mesmas apresentadas no enunciado (410 para 1). Considerando-se estes parâmetros constantes, foram introduzidos no equipamento internos com conjuntos de três, cinco e sete chicanas com corte de 25%, fixando-se a vazão em 6 L.s⁻¹ foram realizados nove experimentos, e estimados os parâmetros restantes (a3 e a5).



Figura 4 - Separador centrífugo horizontal utilizado em experimentos.

Parâmetro de dispersão	Valores	Parâmetros da queda de pressão	Valores
a_1	$2,32 \cdot 10^5$	a_4	$3,52 \cdot 10^3$
a_2	0,64	a_5	1,75
a_3	0,32		

Tabela 2 – Parâmetros empíricos obtidos por experimentos.

3.2 Dimensionamento do separador horizontal centrífugo através de otimização

Ao executar-se o procedimento descrito na Figura 3, são obtidos os resultados do dimensionamento apresentados na Tabela 3. Para ambos os casos, sem e com chicanas.

Parâmetro de dispersão	Tanque sem chicanas	Tanque com cinco chicanas
D_1 (cm)	20,6	20,6
D_2 (cm)	20,6	20,6
D_3 (cm)	35,0	35,0
D_4 (cm)	53,6	53,6
N	-	5
L (cm)	180	152
B (m)	-	19

Tabela 3 – Dados do dimensionamento do separador gravitacional.

Pelos dados da Tabela 2 verifica-se a obtenção de um equipamento cujas

dimensões são intermediárias dentro da região de busca do algoritmo. Um espaçamento menor de chicanas, poderia provocar complicações na manufatura do tanque, além é claro, do aumento da queda de pressão no equipamento que poderia gerar problemas como formação de bolhas. Conseqüentemente, a configuração supracitada com cinco chicanas é considerada a mais pertinente. Não obstante, um diâmetro menor poderia levar a um aumento da velocidade de escoamento, não permitindo-se que houvesse tempo de contato suficiente entre as fases para que a separação da água e do óleo fosse eficiente.

4 | NOMENCLATURA

A lista de notações e símbolos utilizados, suas unidades de medida, assim como os dados de entrada do problema, são listados abaixo:

a	Parâmetro empírico
B	Espaçamento de chicanas (m)
C	Custos
d	Diâmetro das moléculas na fase (m)
D	Diâmetro (m)
g	Aceleração da gravidade (m/s ²)
L	Comprimento (m)
t, τ	Tempo (min)
T	Temperatura (oC)
v	Velocidade (m/s)
θ	Parâmetro de dispersão de na separação entre as fases contínua e dispersa;
ρ	Densidade dos fluidos (kg.m ⁻³)
μ	Viscosidade (kg/m.s)
L	Comprimento (m)

REFERÊNCIAS

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). Management of Water Discharges: Design and Operation of Oil-Water Separators. Washington, D.C. 1st ed. API Publication 421 (1990).

BEYCHOK, M. R. Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants. John Wiley & Sons. LCCN. ISBN: 67019834 (1967).

GOODGER, E. M. Hydrocarbon Fuels: Production, Properties and Performance of Liquids and Gases. Macmillan Education UK. ISBN: 978-1-349-02654-8 (1978).

GOUDAPPEL, G., DUYNHOVEN, J. J. P. e MOOREN, M. M. Measurement of oil droplet size distributions in food oil/water emulsions by time domain pulsed field gradient NMR, J. Colloid Interface Sci. 239(2), 535–542 (2001).

GUPTA R K, DUNDERDALE G J, ENGLAND M W, HOZUMI A. Oil/water separation techniques: a

review of recent progresses and future directions. *J. Mater. Chem. A* (2017).

HANSEN E W M, HEITMANN H, LASKA B, ELLINGSEN A, OSTBY O, MORROW T B, DODGE F T, Fluid Flow Modelling of Gravity Separators. Elsevier Science Publishers (1991).

KAJITVICHVANUKUL, P., HUNG, Y. T., WANG, L. K. Oil Water Separation. *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, p. 521-548 (2001).

RECORDS A, SUTHERLAND R. *Decanter Centrifuge Handbook*. Elsevier. ISBN 1-85617-369-0 (2001).

GILBERT, T., TELLEZA, T. G., NIRMALAKHANDANB, N. e GARDEA-TORRESDEY, J. L. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. *Adv. Environ. Res.* 6, 455–470 (2002).

RHEE, C. H., MARTYN, P. C., e KREMER, J. G. Removal of oil and grease in the hydrocarbon processing industry, in: *Proceedings of the 42nd Purdue Industrial Waste Conference*, West Lafayette, IN, Lewis Publishers, Chelsea, MI, p. 143-150 (1987).

LIPASE EXTRACELULAR DO FUNGO *Metarhizium anisopliae* PRODUZIDA A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRAIS

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Fabriele de Sousa Ferraz

Universidade Federal do Tocantins, Aluno do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Palmas – TO
<http://lattes.cnpq.br/0817244256931066>

Laiane Martins Duarte

Universidade Federal do Tocantins, Aluno de Graduação em Engenharia de Alimentos, Palmas – TO
<http://lattes.cnpq.br/9235651186183499>

Isadora Souza Santos Dias

Universidade Federal do Tocantins, Aluno de Graduação em Engenharia de Alimentos, Palmas – TO
<http://lattes.cnpq.br/3445507140570580>

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>

EXTRACELLULAR LIPASE OF THE FUNGUS *Metarhizium anisopliae* PRODUCED FROM AGRO-INDUSTRIAL RESIDUES

RESUMO: A presente pesquisa dá suporte ao desenvolvimento de um biorreator de bandejas

para a produção do fungo entomopatogênico *Metarhizium anisopliae* por Fermentação em Estado Sólido, utilizando resíduos agroindustriais como substratos. O objetivo deste trabalho foi produzir lipases do fungo *M. anisopliae* utilizando bagaço de coco de babaçu e arroz tipo I como suportes à fermentação. Fermentações preliminares foram realizadas para determinar a concentração de suporte a ser utilizado. As fermentações foram realizadas em frascos de erlenmeyer com 10g de meio de cultura, a 28°C durante 14 dias. Posteriormente, a atividade lipolítica (U. mL⁻¹) foi determinada pelo método titulométrico. De forma geral, as fermentações realizadas revelaram que o tratamento somente com arroz tipo I teve maior atividade lipolítica, com valor de 8,33 U. mL⁻¹, e a mistura bagaço do coco babaçu - arroz tipo I, em relação 8:2, teve uma atividade lipolítica considerável de 5,57 U. mL⁻¹.

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

ABSTRACT: The objective of the present work was to produce lipases of the entomopathogenic fungus *Metarhizium anisopliae* ICBC 425 by Solid State Fermentation (FSS), using for bagasse of coco babaçu and rice Type I as substrates. Preliminary fermentations were

performed to determine the concentration of the substrate to be used. The fermentations were carried out in flasks of Erlenmeyer flask with 10g of culture medium, at 28 ° C for 14 days. Subsequently, the lipolytic activity (U/mL) was determined by titrimetric method. For rice type I, Enzyme Activity (AE) was 8.33 ± 2.36 U/mL and for bagasse of coco babaçu the EA was 4.44 ± 2.57 U/mL. These two values were statistically the same, reason for which it was decided to continue the fermentation processes only with for bagasse of coco babaçu as substrate. New fermentations with the inducing agents: olive oil, soybean oil and corn oil were conducted. The highest AE were obtained when using olive oil and soybean oil, being 17.34 ± 1.17 U/mL and 15.08 ± 0.9 U/mL, respectively. These experiments showed that the combination of substrate plus the inducer allowed to obtain a higher production of lipases in relation to its production using only the substrate, showing as a promising system that should be analyzed in detail for a later increase of scale.

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

1 | INTRODUÇÃO

As lipases (triacilglicerol éster hidrolases, EC 3.1.1.3) são enzimas que catalisam, entre outras reações, a hidrólise das ligações éster de lipídeos gerando álcoois e ácidos graxos (Freire *et al.*, 1997). As lipases de origem microbiana constituem um importante grupo de enzimas com alto potencial biotecnológico no setor industrial, porém sua aplicação é bastante reduzida devido ao seu alto custo de produção (Colla *et al.*, 2012). Esta poderia se tornar economicamente viável se realizada por processos de Fermentação em Estado Sólido (FES) (Castilho *et al.*, 2000), no qual o crescimento dos microrganismos se realiza sobre substratos sólidos (resíduos agroindustriais) e sem a presença de água livre, minimizando assim, os custos de produção (Oliveira e Pinotti., 2015). Outra vantagem apresentada por este tipo de processos é a economia de espaço para a realização das fermentações e a simplicidade dos equipamentos utilizados (Mahadik *et al.*, 2002).

A cadeia produtiva do babaçu (*Atalleia spp.*) é uma das mais representativas do extrativismo vegetal no Brasil, em razão da área de abrangência da palmeira babaçu (13 a 18 milhões de hectares em 279 municípios, situados em 11 Estados), bem como das inúmeras potencialidades e atividades econômicas que podem ser desenvolvidas a partir dela (Carrazza *et al.*, 2012). Os resíduos gerados após o processamento do babaçu podem ser aproveitados como substratos em processos FES, pois a matéria orgânica presente neste material pode ser usada como fonte de energia para o crescimento de microrganismos e para a síntese de biomassa celular e dos produtos do metabolismo microbiano (Santana, 2012).

Por outra parte, o fungo filamentosso *Metarhizium anisopliae* é um bom produtor proteases, quitinases e lipases (Saxena *et al.*, 1999; Silva, 2005). Silva *et al* (2005)

e Shaukat (2009) realizaram estudos utilizando o fungo *M. anisopliae*, a partir de diferentes fontes de lipídeos e encontraram uma boa produção de lipases. Assim, é possível supor que o binômio microrganismo-substrato: *M. anisopliae*-bagaço de babaçu, possa se tornar um sistema produtor de lipases promissório. Pelos motivos mencionados, este trabalho propõe analisar a produção de lipases utilizando o fungo *Metarhizium anisopliae* e empregando resíduos de coco de babaçu e arroz tipo I como substratos.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Microrganismo: O fungo entomopatogênico *M. anisopliae* cepa ICBC 425 foi adquirido sob a forma de esporos puros em pó e foram armazenados à temperatura de -4 °C. A cepa foi comprada no laboratório Biocontrol, localizada na cidade de Sertãozinho-SP. A repicagem do microrganismo foi feita por um período de 7 dias a 28°C no meio de batata-dextrose-ágar.

Bagaço do coco de babaçu: o bagaço foi o resultado final do processo de compressão da retirada do sumo da amêndoa do coco babaçu e armazenado em freezer a -12 °C até o momento da sua utilização.

Arroz tipo I: O arroz Tipo I foi adquirido em beneficiadora de grãos localizada na cidade de Palmas-TO.

2.2 Metodologia

Obtenção do inóculo: A cepa foi cultivada em meio de batata-dextrose-ágar (BDA) em erlenmeyers de 250 mL, fechados com tampões de algodão revestidos por tecido do tipo “tecido não tecido” (TNT) e esterilizados a 121°C por 20 minutos. Após, o meio solidificar, com os frascos inclinados, o fungo foi incubado durante 07 dias em câmara climatizada BOD marca Adamo à temperatura de 28 ± 1 °C.

Preparação da solução nutriente e suspensão inoculante: Após 07 dias de incubação, foi preparada a suspensão de conídios adicionando ao erlenmeyer uma solução nutriente, previamente esterilizada, composta por 100 mL de água destilada, 0,065g de Cloreto de Potássio (KCl), 0,033g de extrato de levedura e 100µL Tween 80 (Dallastra, 2016). A concentração dos conídios foi determinada em câmara de Neubauer, padronizada em 10⁷ conídios/mL e reservada para posterior inoculação dos substratos.

Preparo dos Meios de Cultivo: O arroz tipo I foi cozido por imersão em água à 80 °C durante 4 minutos, e posteriormente, deixado à temperatura ambiente por duas

horas sobre papel kraft até atingir de 40%. O bagaço do coco de babaçu foi deixado descongelar até a temperatura ambiente.

Fermentações: Em erlenmeyers tampados foram colocados 10 g de substrato e os conjuntos (erlenmeyer+substrato) foram esterilizados em autoclave à temperatura de 120 °C por 20 minutos. Posteriormente, o conjunto foi deixado resfriar até a temperatura ambiente e foi inoculado 1mL da solução nutriente e da suspensão inoculante. O sistema foi mantido em incubadora BOD a 28°C por 14 dias.

Extração da enzima: Uma vez concluída a fermentação, a enzima foi extraída do material fermentado com uma solução composta por 20 mL de tampão McIlvaine pH 7,0 e 0,25% de espalhante adesivo Tween 80 . A mistura de sólido fermentado (10 g) e a solução extratora (20 mL) foram submetidas à agitação manual até homogeneização e desprendimento dos conídios que continham as lipases na sua superfície. Em seguida, o material foi filtrado em TNT, conforme a Figura 1. Esse filtrado ou extrato enzimático bruto foi congelado até a determinação de atividade lipolítica.



Figura 1- Extrato bruto enzimático sendo filtrado.

Atividade enzimática: A atividade lipolítica foi determinada de acordo com o método descrito por Freire *et al.* (1997) com algumas alterações. Em frascos erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 19 mL de emulsão (1% de triton X-100 e 5% de azeite de oliva) em tampão McIlvaine pH 7,0. Essa emulsão foi homogeneizada em shaker por 3 min a 37 °C e 200 rpm, em seguida foi adicionado 1 mL do extrato enzimático bruto e incubada por 30 min a 28 °C e 200 rpm. Após a incubação, a reação foi detida com 20 mL de solução de acetona: etanol 1:1 (v/v) e os ácidos graxos liberados foram titulados com solução de NaOH 0,1 M até pH final 11. A atividade enzimática (U. mL⁻¹) foi determinada de acordo com a Equação 1:

$$\text{Atividade.enzimática} = \frac{(Vt_f - Vt_i) \times 100 \times Fd \times M}{t} \quad (1)$$

Onde:

Vt_f é o volume de NaOH após a reação, Vt_i é o volume de NaOH usado para titular o branco, M é concentração normal de NaOH, t é o tempo total de reação e Fd é o fator de diluição.

Uma unidade de atividade lipolítica foi definida como a quantidade de enzima que libera 1 μmol de ácido graxo por minuto, nas condições descritas.

Planejamento experimental e análise estatística: Os experimentos foram realizados em delineamento inteiramente casualizado, sendo as médias dos tratamentos comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa Computacional Assisat, versão 7.7. Os níveis das variáveis analisadas se encontram na Tabela 1. No total foram realizados 06 tratamentos, com 03 repetições, para um total de 3 parcelas.

Tratamento	Arroz tipo I (g)	Bagaço do coco babaçu (g)
A	10	0
B	8	2
C	6	4
D	4	6
E	2	8
F	0	10

Tabela 1. Concentrações dos substratos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados na Figura 2 mostraram que a maior atividade enzimática obtida foi para o tratamento “A”, aquele realizado unicamente com arroz tipo I, sendo esta de 8,33 U. mL⁻¹. Este valor é superior ao obtido por Silva et al. (2005), no qual a atividade lipolítica foi de 4,48 U. mL⁻¹ para um sistema de fermentação submersa utilizando o arroz como substrato.

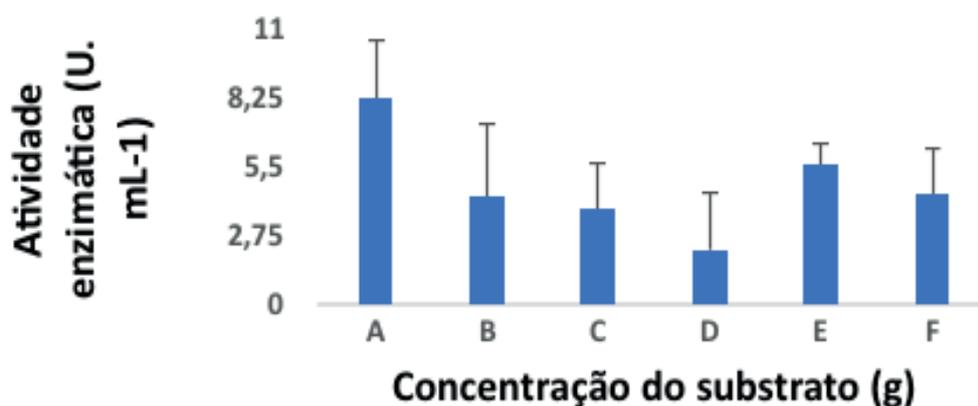


Figura 2 - Média da atividade enzimática e desvio padrão.

No tratamento “E” (80% do bagaço do babaçu mais 20% de arroz tipo I) também houve uma atividade enzimática considerável, de 5,57 U. mL⁻¹, onde o fungo *M. anisopliae* apresentou uma boa adaptação ao bagaço do coco babaçu. Cordova *et al.*, (1998) obteve 1,73 U. mL⁻¹ utilizando bagaço de cana e o agente fermentador *Rhizomucor pusillus*, já Fleuri *et al.* (2014) obteve uma atividade enzimática de 14.4 U.mL⁻¹ através do fungo *Aspergillus sp.* utilizando resíduo agroindustrial (farelo de trigo) ambos os autores utilizaram o processo de FES, confirmando assim o potencial que os resíduos agroindustriais possuem como meios de cultura para a produção de enzimas de alto valor agregado.

O valor de atividade lipolítica para o tratamento “F”, foi de 4,44 U.mL⁻¹, quando utilizado somente o resíduo do coco do babaçu. Pinheiro (2006) realizou um experimento em fermentação submersa e obteve um valor de atividade lipolítica de 3,15 U.mL⁻¹ em meio sintético, além de ser uma atividade menor, o custo de produção se eleva devido ao alto custo do meio, o que reduziria a possibilidade de produzir a enzima em escala industrial através deste processo. Ao se comparar a produção de lipase por resíduos em meio sintético observa-se que, o meio de fermentação composto por resíduos agroindustriais teve maior atividade lipolítica, demonstrando a viabilidade da produção de lipase. O resíduo agroindustrial como substrato oferece suporte nutricional e de crescimento ao microrganismo durante a fermentação, a FES apresenta-se como um processo mais vantajoso e de baixo custo em relação à fermentação submersa, além de ter altos rendimentos e proporciona uma facilidade na recuperação dos produtos gerados (Sharma *et al.*, 2001).

Em termos estatísticos, a ANOVA revelou efeito não significativo para os tratamentos (Tabela 2), indicando que não existem diferenças significativas entre os mesmos. Este fato sugere que já que não existe diferença estatística entre os tratamentos, o bagaço do coco babaçu é um substrato promissor para a produção de lipases, devido ao baixo custo e às vantagens ambientais, onde o resíduo é utilizado em vez de ser descartado no meio ambiente.

FV	GL	QM	F	P
Tratamentos	5	10,0104100	2,0557	0,1483 *
Resíduo	11	4,8695		
Total	16	10,3616580		
CV%	47,88			

Tabela 2. ANOVA para a atividade lipolítica.

* Não significativo ao nível de 5% de probabilidade ($p \geq 0,05$)

Os resultados demonstraram que foi possível produzir lipases pelo processo de fermentação em estado sólido utilizando o bagaço do coco de babaçu, porém será necessário realizar estudos mais aprofundados, os quais incluam maior variação nas

concentrações de substrato e produção em uma escala maior, primeiramente em escala piloto e depois em larga escala, vencendo os desafios próprios da ampliação de escala.

4 | CONCLUSÃO

Foi possível produzir as lipases por fermentação em estado sólido através do fungo *M. anisopliae* utilizando arroz tipo I e bagaço do coco babaçu como substratos. Os resultados desses experimentos poderiam viabilizar a produção de lipases com baixo custo, porém será necessário realizar estudos mais aprofundados, os quais incluam maior variação nas concentrações de substrato e produção em uma escala maior, primeiramente em escala piloto e depois em larga escala, vencendo os desafios próprios da ampliação de escala.

REFERÊNCIAS

CARRAZZA, L. R.; SILVA, M. L.; ÁVILA, J. C. C. *Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu*. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012.

CASTILHO, L. R.; POLATO, C. M. S.; BARUQUE, E. A.; SANTANNA JR., G. L.; FREIRE, D.M.G. *Economic analysis of lipase production by *Penicillium restrictum* in solid state and submerged fermentations*. Biochemical Engineering Journal, v. a, p. 239-247, 2000.

COLLA, L. M.; REINEHR, C. O.; COSTA, A. V. *Aplicações e produção de lipases microbianas.*, Revista CIATEC – UPF, v. 4 , p.1-14, 2012.

CORDOVA, J.; NEMMAOUI, M.; ISMAILI-ALAOUI, M.; MORIN, A.; ROUSSOS, S.; RAIMBAULT, M.; BENJILALI B. *Lipase production by solid state fermentation of olive cake and sugar cane bagasse*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic v.5, p.75–78, 1998.

DALLASTRA, E. D. G.; *Produção de *Metarhizium anisopliae* utilizando arroz tipo i, quirela de arroz, farelo de soja e farelo de trigo como substrato*. Dissertação (Curso de Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2016.

FLEURI LF.; de Oliveira MC.; Arcuri MLC.; Capoville BL.; Pereira MS. *Production of Fungal Lipases Using Wheat Bran and Soybean Bran and Incorporation of Sugarcane Bagasse as a Co-substrate in Solid-state Fermentation*. Food Sci Biotechnol 23: 1199-1205, 2014.

FREIRE, D. M. G.; GOMES, M. P.; BOM, S. P. E. *Lipase production by a new promising strain of *Penicillium restrictum**; Journal of the Brazilian Society for Microbiology, v. 28, p. 6-12, 1997.

MAHADIK, N. D.; PUNTAMBEKAR, U. S.; BASTAWDE, K. B.; KHIRE, J. M.; GOKHALE, D.V. *Production of acidic lipase by *Aspergillus niger* in solid state fermentation*. Process biochemistry, v. 38, p. 715-721, 2002.

OLIVEIRA M. M.;L. M. PINOTTI. *Produção de lipases por *rhizomucor sp.** Departamento de Engenharias e Tecnologia, Universidade Federal do Espírito Santo, COBEC, 2015.

PINHEIRO, T. L. F. *Produção de lipases por fermentação em estado sólido e fermentação submersa utilizando *Penicillium verrucosum* como microrganismo*,Dissertação (Departamento de

Ciências Agrárias) Universidade Regional Integrada, Erechim, Rio Grande do Sul, 2006.

SANTANA, R. S. M. *Produção de enzimas amilolíticas através da fermentação em estado sólido*. 2012. 73f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual do sudoeste da Bahia, Bahia, 2012.

SAXENA, R.K.; GHOSH, P.K.; GUPTA, R.; DAVIDSON, W.S.; BRADDOO, S.; GULATI, R. *Microbial lipases: potential biocatalysts for the future industry*. *Curr. Sci.* 77:101-115, 1999.

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

SHAUKAT A.; ZHEN H.; REN X. S.; BASHIR M. H.; AFZAL M.; TONG L. *Production and Extraction of Extracellular Lipase from Entomopathogenic Fungus Metarhizium anisopliae (Clavicipitaceae: Hypocreales)*. *Pakistan J. Zool.*, v. 41(5), pp. 341-347, 2009.

SILVA, W.O.B.; MITIDIÉRI, S.; SCHRANK A.; VAINSTEIN M. H. *Production and extraction of an extracellular lipase from the entomopathogenic fungus Metarhizium anisopliae*. *Process Biochemistry* v.40, p.321–326, 2005.

SILVA, W.O.B., *Lipases de Metarhizium anisopliae: purificação parcial, regulação e secreção durante o processo de infecção do carrapato bovino Boophilus microplus*; Dissertação (Programa de pós-graduação em biologia celular e molecular), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE ESFERAS POROSAS DE QUITOSANA NA ADSORÇÃO DE NÍQUEL EM SOLUÇÃO AQUOSA

Data de aceite: 11/03/2020

Flávia Cristina Cardoso Dória
Elaine Cristina Nogueira Lopes de Lima

1 | INTRODUÇÃO

A água - substância mais importante para o consumo humano - é necessária para atividades de subsistência e continuação da vida, por isso faz-se necessário que a mesma seja de boa qualidade e que esteja disponível para o consumo dos seres vivos. Entretanto, isto está tornando-se cada vez mais difícil, em virtude da alta taxa de poluição causada por atividades industriais têxteis de couro, papéis, plásticos; agrícolas e domésticas etc^{1,2}.

Com a finalidade de evitar a poluição dos corpos d'água é essencial tratar os efluentes despejados através da remoção dos poluentes existentes antes destes serem lançados. Para isso, há diversos métodos, tais como: a coagulação/floculação³, adsorção⁴, diálise⁵, osmose⁶, separação por membrana⁷, degradação fotocatalítica e métodos biológicos⁸, sendo que o processo de adsorção é considerado o mais apropriado para remover tanto poluentes inorgânicos quanto orgânicos. Neste sentido, existem muitas pesquisas

que são desenvolvidas no intuito de buscar adsorventes apropriados e eficientes no processo de adsorção, mais expressivamente no caso de poluição por metais pesados.

Desta maneira, há um crescente interesse na utilização de polímeros naturais, uma vez que, além de apresentarem vantagens na sua composição, os mesmos são amplamente encontrados na natureza. Como exemplo, pode-se destacar os polímeros biodegradáveis que são obtidos a partir de fontes naturais, sejam elas de origem animal ou vegetal, tais como: colágeno, celulose, quitina, quitosana, amido^{9,10}, entre outros. Sendo a quitina, quitosana e seus derivados de extrema importância na investigação como adsorventes para a remoção de íons metálicos de água e efluentes.

1.1 Quitosana

Para entender a quitosana, antes será necessário descrever sobre o material que o dá origem, a quitina. A quitina é o segundo polissacarídeo natural presente na Terra, perdendo para a celulose. Está presente no exoesqueleto de crustáceos, nas paredes celulares de alguns fungos e nas cutículas de alguns insetos.¹¹

Polímero de cadeia longa, a quitina possui a seguinte estrutura, (2-acetamido-2-deoxi-D-

glicopirranose e 2-amino-2-deoxi-D-5-glicopirranose), unidas por ligações glicosídicas $\beta(1 \rightarrow 4)$. A quitina possui imunogenicidade extremamente baixa, e apesar da presença de nitrogênio, é um material altamente insolúvel, assemelhando-se a celulose, na sua solubilidade e na baixa reatividade química.¹²

Mais importante do que a quitina, é o seu derivado N-desacetilado, a quitosana. O grau de N-desacetilação é o que define a quitosana da quitina, onde na quitina há a predominância em sua estrutura da unidade 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopirranose, e na quitosana possui como unidade predominante o 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose. Diferentemente da quitina, a quitosana é capaz de solubilizar-se em ácidos diluídos como ácido acético, ácido fórmico, entre outros. A Figura 1 mostra a comparação das estruturas moleculares da quitina, quitosana e da celulose, onde os grupos hidroxila (-OH) estão dispostos na estrutura geral do carboidrato para a celulose, grupos acetamida (NHCOCH₃) para a quitina e grupos amino (-NH₂) para a quitosana.¹³

As propriedades da quitosana dependem dos métodos utilizados para síntese e da matéria prima utilizada. Ao exemplo do grau de desacetilação, propriedade no qual determina a quantidade de grupos amino na cadeia polimérica, sendo que somente é considerado quitosana, quando tiver uma extensão acima de 60% de desacetilação.¹⁴

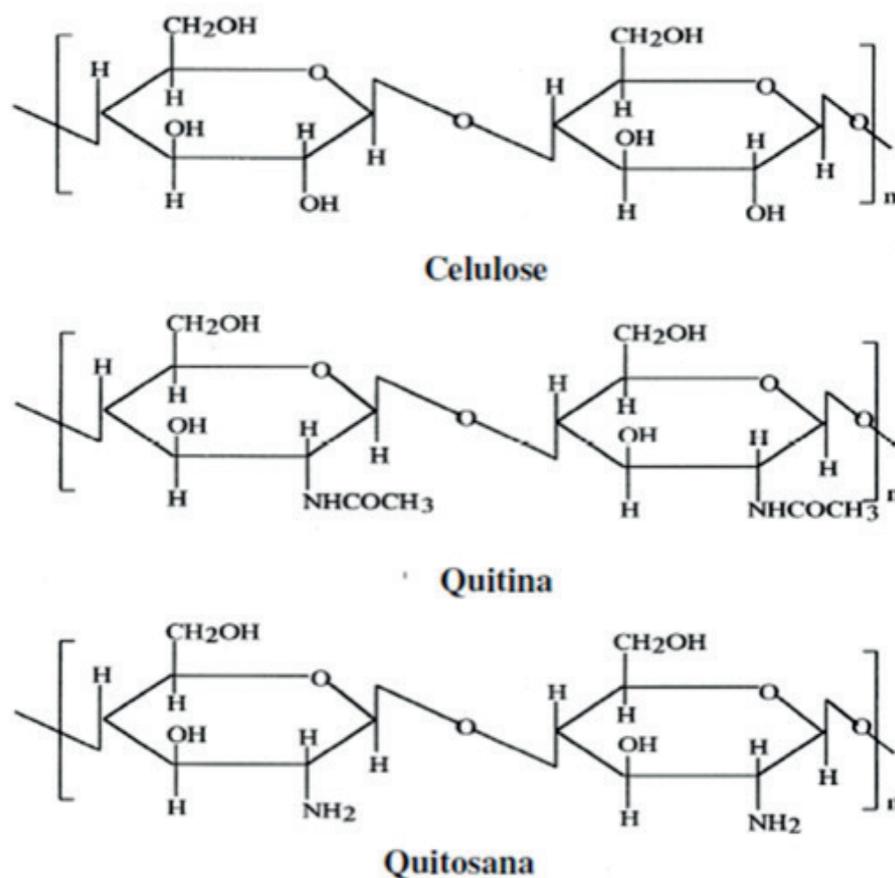


Figura 1: Estruturas da celulose, quitina e quitosana.

Devido aos grupos amino alifáticos, a quitosana sofre típicas reações de aminas, N-actilação e reação de Schiff são as mais relevantes. Além do grupo amino, a

quitosana possui as hidroxilas como grupos reativos secundários. Considerada uma base de Lewis, tem a propriedade de quelar muitos íons metálicos de transição.¹¹⁻¹⁵ A quitosana na forma de pó pode ser utilizada nos processos de adsorção de íons metálicos, porém a sua modificação física para a forma esférica provoca uma melhora na área superficial, aumentando o acesso aos sítios de adsorção (grupos amino) que não estariam expostos, assim a velocidade e capacidade de adsorção seriam beneficiadas.¹⁴ Modificações químicas com determinados agentes reticulantes podem melhorar algumas desvantagens, como a sensibilidade da quitosana de se dissolver em soluções de pH baixos, e também modificar algumas propriedades mecânicas.¹⁶

1.2 Adsorção

Adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface. O material concentrado pode ser chamado de adsorbato e a fase que adsorve pode ser chamada de adsorvente. Os sólidos apresentam a propriedade de reter moléculas em sua superfície, e esta propriedade pode se acentuar se o sólido for de um material poroso.

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato para a superfície interna de adsorção, sendo uma importante propriedade para caracterizar seu poder de adsorção. Existem dois tipos principais de adsorção: a adsorção física, onde o adsorbato encontra-se ligado por forças de Van der Waals e a adsorção química, onde as moléculas do adsorbato unem-se à superfície do adsorvente formando ligações químicas (especialmente covalentes)¹⁷. Na pesquisa em andamento, o material adsorvente são esferas de quitosana modificadas quimicamente, e o adsorbato, solução aquosa contendo diferentes concentrações de níquel II.

Segundo C. Zihong e colaboradores, a adsorção é um processo de tratamento físico-químico eficaz na remoção de íons de metais pesados a partir de águas residuais. O processamento de adsorventes de baixo custo é requerido, sendo que adsorventes preparados a partir do biopolímero quitosana atraem atenção nos campos biomédico ou bioquímico para a separação e purificação; e na área ambiental para a remoção de íons de metais pesados, proteínas e corantes¹⁸.

Sendo assim, a quitosana tornou-se um dos materiais adsorventes alternativos por apresentar baixo custo e ser o segundo polissacarídeo natural mais abundante na Terra¹⁵.

Explicando o poder de adsorção da quitosana, o pesquisador Eric Guibal, em suas pesquisas, afirmou que: “Cátions metálicos podem ser adsorvidos através de quelação sobre os grupos amino da quitosana em soluções próximas a neutras. No caso de ânions metálicos, o produto adsorve por atração eletrostática sobre grupos amino protonados em soluções ácidas”¹⁷.

A quitosana reage com substâncias carregadas negativamente como ácidos graxos, polissacarídeos, proteínas, sais minerais e vitaminas, além de adsorver metais

pesados [Cd(II), Cu (II), Cr (III), Pb (II), Zn (II) Ni (II), Hg (II), U (VI) e V (IV)] a partir de resíduos industriais, devido a presença de grupamentos aminos livres^{17,19-21}. O entrecruzamento da quitosana com solução de tripolifosfato produz esferas mais rígidas, assim afirma Chiou (2003, p. 1096) em seu trabalho²². Feng-Chin Wue colaboradores afirmou que a comparação entre as capacidades de adsorção de metais pesados em esferas de quitosana modificadas é bastante difícil a partir dos resultados da literatura, devido às características complicadas da quitosana e ambientes de solução²⁰.

Adriany G. N. Amorim e colaboradores, em suas pesquisas, afirmaram que, o metal pesado, níquel, pode ser separado por tal material, confirmando experimentalmente o poder de quelação da quitosana²³:

Vijaya, et al. (2008) estudaram a remoção de níquel a partir de soluções aquosas por meio da adsorção, utilizando os seguintes adsorventes: alginato de cálcio (CA), quitosana revestida com alginato de cálcio (CCCA) e quitosana sílica (CCS), obtendo uma capacidade máxima de adsorção dos biossorventes de 310,4; 222,2 e 254,3 mg g⁻¹ para CA, CCCA e CCS respectivamente²⁴.

W. S. Wan Ngah afirmou em seu artigo de revisão, que a adsorção utilizando compostos de quitosana tornou-se uma alternativa promissora para substituir adsorventes convencionais na remoção de corantes e íons de metais pesados. E que, embora a quitosana possa dissolver-se em meios ácidos, o uso de agentes entre cruzantes podem melhorar as propriedades de dissolução da quitosana²⁵.

Eric Guibal afirma que a quitosana pode ser usada não somente para a descontaminação de efluentes, mas também para recuperação de metais valiosos e para a formação de novos materiais ou processos que envolvem quitosana carregada com metais.¹⁷

Kumar confirma a importância da quitosana, onde ele diz que: “A quitosana tornou-se de grande interesse não apenas como um recurso pouco utilizado, mas também como um novo material funcional de alto potencial em vários campos, e os progressos químicos da quitina / quitosana são bastante notáveis”.¹²

2 | OBJETIVOS

- Sintetizar as esferas porosas de quitosana utilizando Tripolifosfato de Sódio;
- Modificar quimicamente as esferas porosas de quitosana com Dicloreto orgânico e Amina;
- Caracterizar os materiais obtidos;
- Aplicar as esferas porosas de quitosana na adsorção de Ni (II) em solução aquosa;
- Determinar os dados cinéticos da interação sólido/solução.

3 | METODOLOGIA

3.1 Preparação das esferas de quitosana

A preparação das esferas porosas de quitosana se constitui em quatro partes principais: dissolução da quitosana em ácido, preparação da base (reticulante), gotejamento e lavagem/secagem. Para a dissolução da quitosana, foi necessária a preparação da solução de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, assim, diluiu-se $0,6 \text{ mL}$ de ácido acético $17,45 \text{ mol L}^{-1}$ em um balão e 100 mL , pesou-se por volta de $1,8 \text{ g}$ de quitosana e em seguida dissolveu-se manualmente a quitosana em pó na solução ácida, colocando-se posteriormente no agitador magnético com aquecimento médio ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) até dissolver por completo, adquirindo um caráter viscoso e coloração amarela transparente.

Para preparar a solução básica de tripolifosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pesou-se em média $36,8 \text{ g}$ de tripolifosfato, dissolvendo-se em um béquer e transferindo-se para um balão de 1 L , completando com água até atingir o menisco e homogeneizou-se em seguida. Na etapa seguinte, a solução de quitosana foi gotejada, com o auxílio de uma bureta, apresentando uma ponteira para micropipeta de 5 ml preso na ponta, na solução de tripolifosfato de sódio com agitação magnética, formando assim esferas de tamanho desejados. Por último, as esferas formadas foram lavadas com água destilada até o meio tornar-se neutro, sendo em seguida secas à temperatura ambiente.

3.2 Modificação química da quitosana com dicloreto de isoftaloíla

Colocou-se aproximadamente 6 g das esferas de quitosana pura para reagir com 10 g de dicloreto de isoftaloíla num balão volumétrico de três bocas, usando 200 ml de xileno como solvente. A reação ocorreu durante 6 horas , sob agitação constante. A reação ocorreu a uma temperatura em torno de 110°C , calor fornecido por um agitador magnético com aquecimento, onde o fluxo de calor foi transmitido primeiramente para uma cápsula de porcelana coberta com areia, com o princípio de homogeneizar a transmissão de calor, para em seguida aquecer o balão que estava em contato com a areia aquecida na cápsula.

Seis horas após a reação desligou-se os aparelhos, esperando assim o esfriamento para a retirada da quitosana modificada. Após retirar a quitosana modificada, lavou-os com etanol P. A. e em seguida foram postos para secar a temperatura ambiente. Separou-se uma pequena quantidade da quitosana modificada com dicloreto de isoftaloíla para serem feitas as caracterizações e o restante foi posto para reagir com a etilenodiamina.

3.3 Modificação química da quitosana com etilenodiamina

O processo de modificação com etilenodiamina assemelha-se ao anterior, diferenciando somente nos reagentes. Neste caso, foi utilizada aproximadamente $5,5 \text{ g}$

da quitosana já modificada com o dicloreto de isoftaloíla para 8,0 mL de etilenodiamina. Todo o processo de reação e lavagem/secagem ocorreu da mesma forma.

3.4 Caracterização dos materiais

3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia absorção na região do infravermelho, onde os espectros foram obtidos usando pastilhas de KBr com 1 % de amostra, tendo resolução de 4 cm^{-1} , com 32 acumulações, em um espectrofotômetro Varian 640-IR.

Inicialmente, foi realizado o preparo das amostras, com a ajuda de um almofariz, triturraram-se os 3 tipos de quitosana produzidos, separadamente.

Foram dados os seguintes símbolos às esferas de quitosana obtidas: esferas de quitosana não modificadas (Q), esferas de quitosana modificadas com dicloreto de isoftaloíla (QD) e esferas de QD modificadas posteriormente com etilenodiamina (QE).

Em seguida, homogeneizou-se o pó de cada amostra de quitosana com KBr em pó para a formação das pastilhas, colocando-os no aparelho para serem feitas as leituras dos espectros para cada comprimento de onda emitido na faixa de 4000 cm^{-1} – 350 cm^{-1} .

3.4.2 Termogravimetria

Aproximadamente 5 mg de um dado material foram pesados em um porta amostra de alumina e colocadas em um aparelho TGA/DTA, da TA Instruments, modelo SDT 2960. As análises foram realizadas com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , da temperatura ambiente até 900 K, sob vazão de 100 mL min^{-1} de N_2 .

3.5 Preparação das soluções e determinação dos metais

Para o ensaio de efeito da isoterma de concentração, foi necessário preparar uma solução estoque de Ni(II) $0,18\text{ mol L}^{-1}$, pesando 2,14 g de Ni(II) diluindo em água destilada, e a partir desta preparou-se soluções com diferentes concentrações variando entre $(7,0 \times 10^{-4}$ a $7,0 \times 10^{-3})\text{ mol L}^{-1}$, todas preparadas em solução tampão com valor de pH 6 (biftalato de potássio/NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$). A determinação da concentração do metal, Ni(II), foi realizada por espectroscopia de absorção atômica.

Para o estudo do efeito de pH do Ni(II) com comprimento de onda no UV/Vis de 510,5 nm, tomou-se como referência o estudo de pH realizado pelo graduando Bernardo Vasconcelos Rocha em seu TCC (2017), onde o mesmo preparou soluções estoques do metal Cu(II) $0,1\text{ mol L}^{-1}$, com comprimento de onda no UV/Vis de 510 nm. Estas foram preparadas em soluções tampões com valores de pH 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Onde as soluções de metal com valores de pH 1, 2 e 3 foram preparadas com tampão ácido clorídrico/NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e as com as com valores de pH 4, 5 e 6

foram preparadas com tampão biftalato de potássio/NaOH 0,1 mol L⁻¹. Determinando a concentração do metal, Cu(II), por espectroscopia molecular, utilizando o método de complexação com o 4,2-piridilazo resorcinol (PAR)³⁰.

3.5.1 Efeito de Concentração

Segundo Oliveira (2011), as isotermas de concentração informam como o número de mols fixos variam em função da concentração da solução do sorvato em temperatura constante. Baseando-se na saturação da matriz sorvente pelo sorvato³¹.

Existem tipos comuns de isotermas, entre elas os modelos das equações de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Entretanto os modelos que descrevem adsorção de metais no solo são os propostos por Langmuir e Freundlich, sendo necessário ajustar os dados experimentais aos modelos de sorção. Como observado nas Equações 1 e 2. A partir dos coeficientes angular e linear dos gráficos C_e versus C_e/Q_e e $\log C_e$ versus $\log Q_e$ obtêm-se os valores da capacidade máxima de sorção e da constante de equilíbrio na formação de uma monocamada para o processo sólido-líquido³².

Equação 1: Ajuste de sorção de Langmuir na sua forma linearizada.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{1}{Q_0} \cdot C_e$$

Equação 2: Ajuste de sorção de Freundlich em equilíbrio de superfícies heterogêneas (amorfas).

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

Em que:

Q_e – massa de metal sorvido por grama de adsorvente (mg.g⁻¹);

C_e – concentração de equilíbrio no tempo (mg.L⁻¹);

Q_0 – capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹);

K_L – constante relacionada à energia de ligação do metal no adsorvente (mg.L⁻¹);

K_f – constante de Freundlich (mg.g⁻¹);

n – parâmetro de afinidade da quitosana pelo soluto (adimensional).

Experimentalmente transferiu-se 10 mL da solução tampão de Ni(II) com pH 6 (7,0 x 10⁻⁴ a 7,0 x 10⁻³) mol L⁻¹, para um frasco de vidro âmbar, em seguida adicionou-se 0,1 g de quitosana, agitando-o pelo tempo necessário até ocorrer a saturação dos

sítios básicos das matrizes sorventes pela coordenação do cátion Ni(II), determinado experimentalmente³⁰ pelo estudo cinético em 4 h. Os experimentos foram realizados para as quitosanas entrecruzadas com tripolifosfato de sódio.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma proposta das reações de modificação das esferas de quitosana com dicloreto de isoftaloíla seguida da reação com etilenodiamina, utilizada com o objetivo de aumentar os sítios ativos na estrutura das esferas e assim aumentar a adsorção de íons metálicos em solução aquosa, é esquematizada na Figura 2.

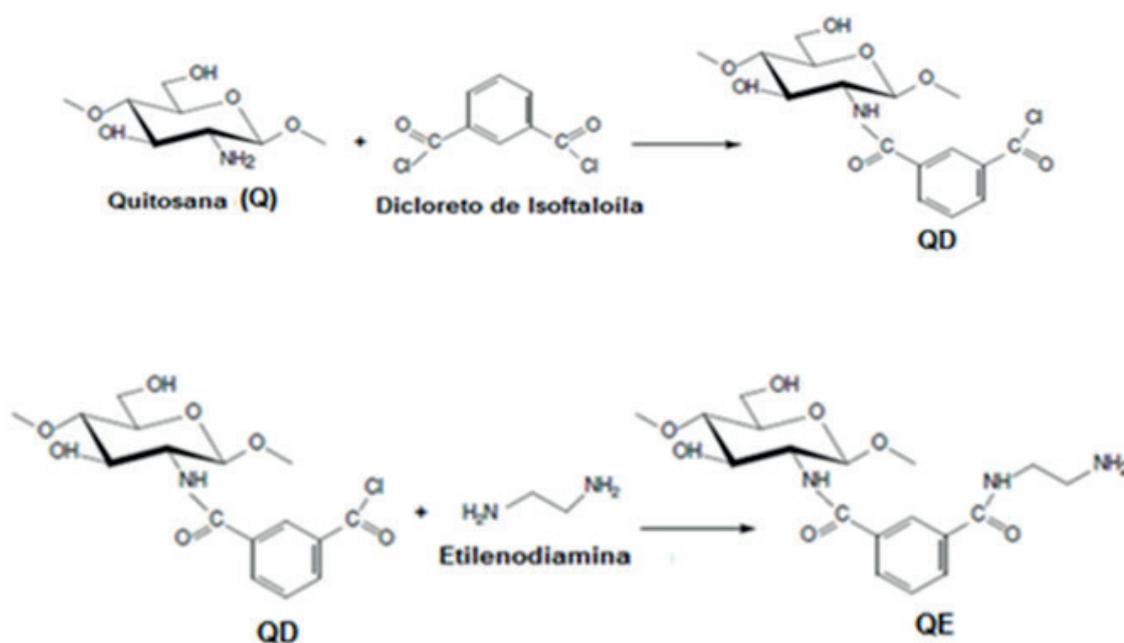


Figura 2: Reação de dicloreto de isoftaloíla com quitosana, seguido da imobilização de etilenodiamina.

4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Devido à facilidade de acesso, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais empregadas para a caracterização do biopolímero quitosana e seus derivados e tem por finalidade identificar as principais bandas vibracionais dos grupos funcionais ligados, além de ser também, uma das técnicas mais utilizadas para determinação do grau de desacetilação da quitosana.²⁶

Os espectros de absorção no infravermelho das esferas de quitosana não modificada (Q) e modificadas quimicamente (QD e QE) são apresentados nas Figuras 3 e 4.



Figura 3: Espectros de absorção para as esferas de quitosana (Q).

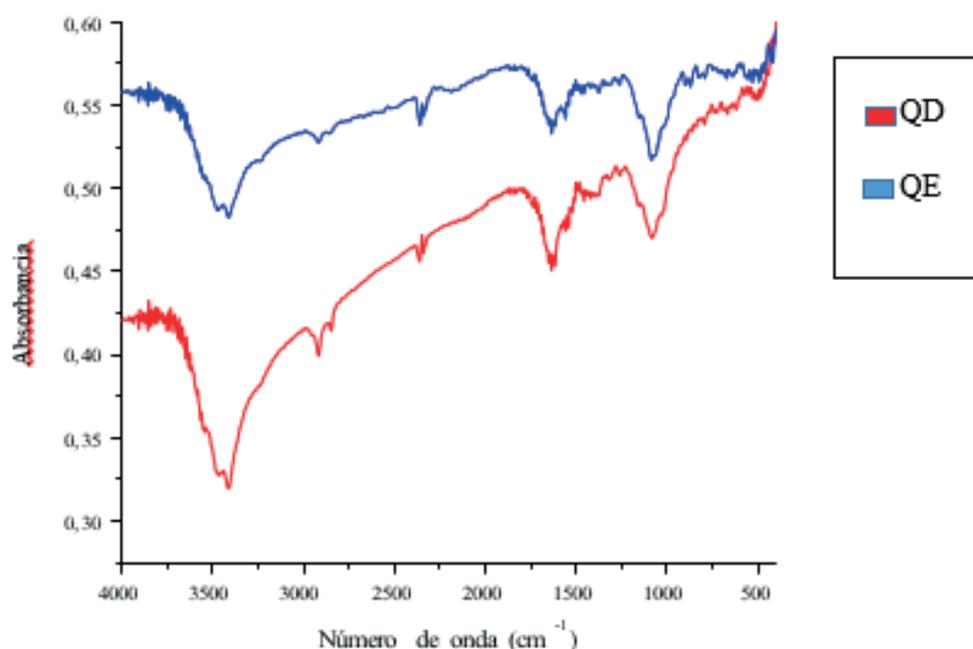


Figura 4: Espectro de absorção para as esferas modificadas (QD e QE).

É possível observar que a banda forte e larga, na região por volta de 3500 cm^{-1} corresponde à hidroxila associada, isto é, que efetua ligação de hidrogênio. O pico intenso e estreito presentes entre 1600 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} são característicos da carbonila (C=O), pois a quitosana não apresenta total desacetilação. A banda larga situada entre 3500 cm^{-1} pode corresponder também ao estiramento das ligações N-H (unidades acetiladas) da quitosana. As bandas médias localizadas entre 1590 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} correspondem à deformação angular simétrica do NH_2 no plano. As demais bandas presentes no espectro são características destes biopolímeros, sendo referência assim para o reconhecimento do composto quitosana.²⁶

Percebe-se que os espectros das esferas de quitosana modificadas pouco

diferenciam-se em relação ao das esferas de quitosana não modificada, diferenciando-se nas bandas em torno de 1590 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} que atribuem-se à deformação de grupos amino ($-\text{NH}_2$), característica da quitosana, indicando o envolvimento dos grupos amino nas reações de modificação.

4.1.2 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas, geralmente são obtidas com a finalidade de avaliar a perda de massa do material, bem como dos grupos orgânicos ligados através das reações de modificação, a partir do processo de aquecimento.²⁷

As curvas termogravimétricas da quitosana não modificada (Q), da quitosana modificada com dicloreto de isoftaloíla (QD) e da quitosana modificada com dicloreto de isoftaloíla e, posteriormente, etilenodiamina (QE) estão presentes na figura 5.

Observa-se nas curvas termogravimétricas que os derivados da quitosana (Q, QD e QE) apresentam degradação térmica semelhante. Os resultados obtidos mostram perda de massa em duas etapas. Inicialmente, da temperatura ambiente até cerca de $200\text{ }^\circ\text{C}$, a perda de massa refere-se à perda de água adsorvida e estrutural contida nos materiais, a segunda etapa se inicia cerca de $200\text{ }^\circ\text{C}$ até $500\text{ }^\circ\text{C}$, a perda de massa decorre-se à despolimerização e desacetilação dos produtos, resumindo-se através da degradação térmica, vaporização e eliminação dos produtos.^{28,29}

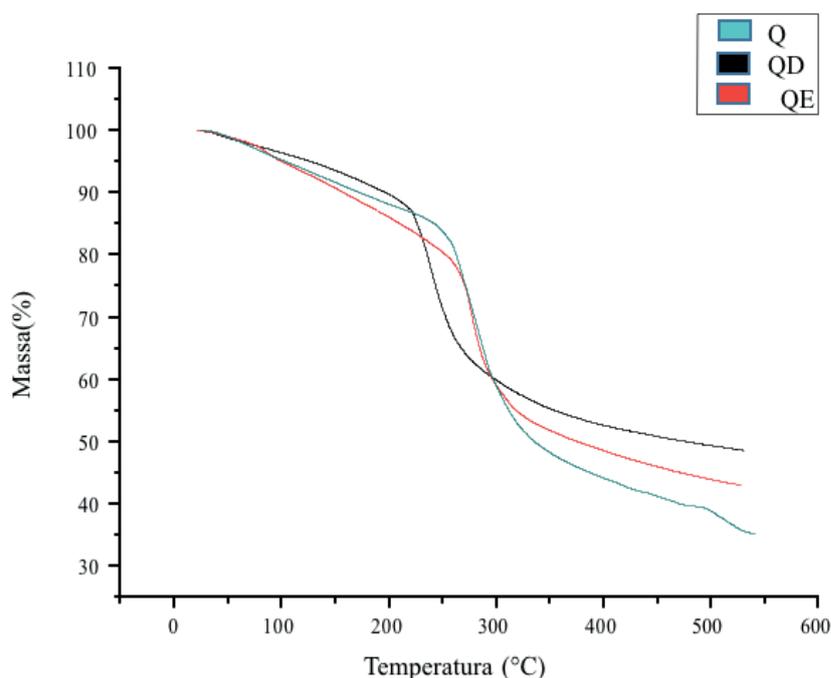


Figura 5: Curvas TG para os biopolímeros Q, QD e QE.

Na Tabela 1 encontram-se as faixas de temperaturas e suas respectivas perdas de massa analisadas no TGA.

Material	ΔT (°C)	Perda de massa (%)
Q	25 – 283	32,01
	283 – 541	33,08
QD	25 – 240	22,70
	240 – 532	28,83
QE	22 – 278	29,83
	278 – 529	26,90

Tabela 1: Dados de intervalos de temperatura (ΔT) e porcentagem de perda de massa (Pm) de decomposição dos biopolímeros Q, QD e QE.

Através dos dados apresentados na Tabela 1, percebe-se que as perdas de massa para as diferentes quitosanas são semelhantes para suas respectivas faixas de temperaturas.

4.1.3 Isotermas de Concentração

A análise de adsorção de íons Ni(II) baseiam-se nas isotermas de adsorção, utilizando como modelo as equações propostas de Langmuir e Freundlich para tratamento de dados, fazendo um ajuste de sorção de Langmuir na sua forma linearizada (Equação 1) e ajuste de sorção de Freundlich em equilíbrio de superfícies heterogêneas (Equação 2). Os dados obtidos podem ser observados na Tabela 2 e 3. As análises foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica.

	Modelo	Equação	R ²
Q1	Langmuir	$Q_E = \frac{0,2045 \cdot C_{EQ}}{1 + 0,0279 \cdot C_{EQ}}$	0,91
	Freundlich	$Q_E = 1,3488 \cdot C_{EQ}^{0,2801}$	0,99

Tabela 2: Equações para determinação das isotermas linearizadas de Langmuir e Freundlich e a regressão.

	Langmuir		Freundlich	
	Q0 (mg.g ⁻¹)	KL (L.mg ⁻¹)	Kf (mg.g ⁻¹)	1/n
Q1	7,3285	0,0279	1,3488	0,2801

Tabela 3: Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Seguindo os conceitos de coeficiente de correlação satisfatório, onde R² = 1, o coeficiente do modelo de Freundlich é o mais satisfatório com R² = 0,99. Descrevendo mais adequadamente o processo de adsorção de níquel nas esferas de quitosana entrecruzadas. Tal justificativa se aplica à isoterma de Freundlich descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e por esta razão, não assumir uma capacidade de adsorção em monocamada como a isoterma de Langmuir; assim mostrando-se frequentemente superior ao modelo de Langmuir para adsorção de cátions e ânions.

Na Tabela 3, observam-se os parâmetros das isotermas de adsorção para os dois modelos, e através da isoterma de Langmuir pode-se determinar a quantidade máxima de níquel adsorvida na esfera de quitosana entrecruzada (7,33 mg de níquel por grama de quitosana). Ainda seguindo a isoterma de Langmuir pode-se calcular um parâmetro de equilíbrio (R_L), $R_L = 0,83$, considerado favorável a adsorção, pois encontra-se entre (0 a 1)²². A equação deste parâmetro é descrita na Equação 3:

Equação 3: Cálculo do parâmetro de equilíbrio R_L

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

Em que:

R_L o parâmetro de equilíbrio;

K_{La} constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$);

C_0 a concentração inicial mais alta do metal ($mg \cdot L^{-1}$).

Ainda na Tabela 3, a isoterma de Freundlich fornece um parâmetro muito importante, o valor de n (valores de n entre 1 e 10, a adsorção é considerável favorável)²². Neste caso encontra-se $n = 3,5702$; o que confirma a favorabilidade da adsorção já pré-determinada pelo parâmetro R_L .

Através do tratamento de dados foi possível determinar as modelagens dos dados experimentais com base nas isotermas de Langmuir e Freundlich para o estudo do efeito de concentração do íon de níquel com a esfera de quitosana entrecruzada (Figura 7).

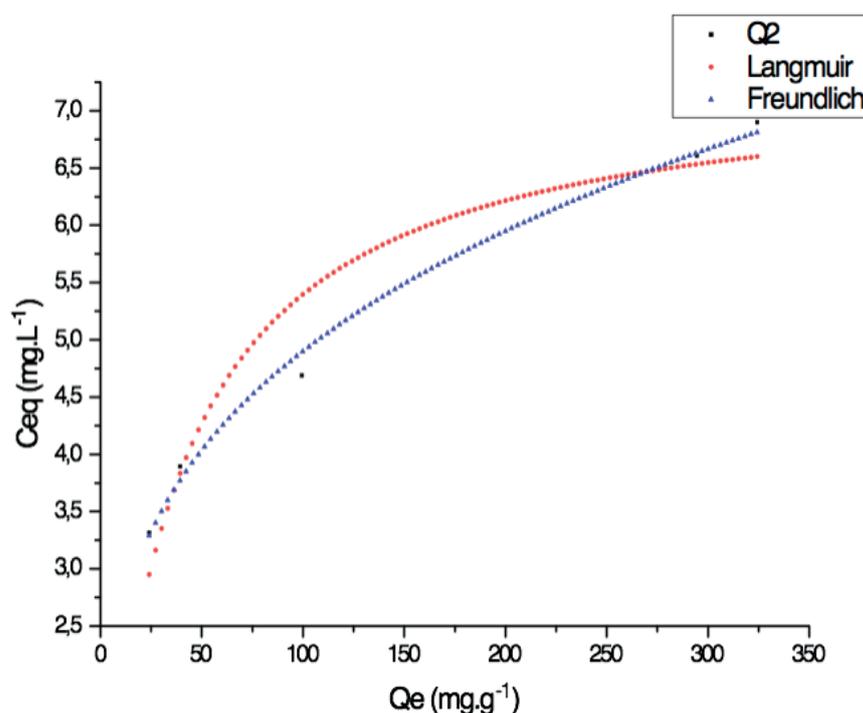


Figura 6: Isoterma de concentração estimada pelos modelos de Langmuir e Freundlich

Observa-se que o comportamento dos dados experimentais, com relação à adsorção de Ni(II) em quitosana entrecruzada, pode ser descrito por ambos os modelos, confirmando os resultados registrados na Tabela 2.

5 | CONCLUSÃO

As esferas porosas de quitosana entrecruzadas com tripolifosfato de sódio (Q1) e modificadas quimicamente com dicloreto de isoftaloíla (QD) e etilenodiamina (QE), com o material intermediário, usadas com o objetivo de aumentar os sítios ativos na superfície de contato esférico, foram sintetizadas e caracterizadas, através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e termogravimetria. Evidenciando possíveis modificações químicas na estrutura da quitosana, comparações da estabilidade térmica dos materiais sintetizados e possíveis mudanças na superfície de cada biopolímero.

Através do espectro de absorção do infravermelho observou-se a diferenciação dos espectros das esferas de quitosona modificada em relação ao das esferas de quitosona não modificada, principalmente no que se refere às mudanças apresentadas nas bandas em torno de 1590 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} , e aos deslocamentos, atribuídas à deformação de grupos amino ($-\text{NH}_2$), característica da quitosana, o que leva a indicar o envolvimento dos grupos amino nas reações de modificação. Auxiliando na determinação do grau de desacetilação da quitosana.

A partir das curvas termogravimétricas verificou-se que mesmo após as modificações as esferas QD e QE apresentam estabilidade térmica próxima à estabilidade observada nas esferas de quitosana entrecruzada com tripolifosfato de sódio (Q1). Onde as perdas de massa para as diferentes quitosanas são semelhantes para suas respectivas faixas de temperaturas, observando uma média de perda de massa (%) para Q1 (32,55); QD (25,77); QE (28,36).

No estudo de caracterização das esferas de quitosana e adsorção de metais pesados foi necessário estudar o pH ótimo na sorção do Ni(II), as isotermas de tempo e concentração. Para o estudo de pH e cinética, tomou-se os dados experimentais da pesquisa realizada anteriormente, onde fez-se a determinação do pH ótimo na sorção do cobre em solução aquosa em diferentes valores de pH, com a quitosana entrecruzada e as modificadas quimicamente e utilizando-as para o níquel. Verificando que as isotermas obtidas são muito semelhantes e se interceptam no pH 6, tomando-o como o pH ótimo. Outro aspecto interessante que a quitosana entrecruzada com as soluções metálicas de pH 1 e 2 dissolvem-se, enquanto que as modificadas quimicamente não ocorrem dissolução. No que diz a respeito ao estudo cinético, observou-se um equilíbrio da reação no tempo de 4 h para o metal níquel.

Para o estudo da isoterma de concentração, na análise de adsorção de íons Ni(II)

em esferas de quitosana entrecruzada, adotou-se os modelos propostos por Langmuir e Freundlich para os tratamentos de dados e avaliar suas condições adsorptivas. Após os tratamentos de dados notou-se que o coeficiente do modelo de Freundlich é o mais satisfatório $R^2 = 0,99$. Por não assumir uma capacidade de adsorção em monocamada como a isoterma de Langmuir. Através dos parâmetros das isotermas de adsorção para os dois modelos determinou-se a quantidade máxima de níquel adsorvida na esfera de quitosana Q_0 no modelo de Langmuir (7,33 mg de níquel por grama de quitosana). Determinando ainda as condições de adsorção pelo parâmetro de equilíbrio $RL = 0,83$, considerado favorável e consolidando tal aspecto pelo parâmetro n da isoterma de Freundlich, $n = 3,5702$ (valores de n entre 1 e 10, a adsorção é considerável favorável).

Portanto, o comportamento dos dados experimentais em relação à adsorção de Ni(II) em esferas de quitosana entrecruzada mostrou-se satisfatório em ambos os modelos (Langmuir e Freundlich), entretanto o modelo de Freundlich tem uma melhor adequação devido a interação de equilíbrio em superfície heterogêneas.

6 | PERSPECTIVAS

Em trabalhos futuros serão realizadas análises para a quitosana modificada quimicamente, podendo desta forma comparar a eficiência entre elas, uma vez que observou-se no estudo de efeito do pH, que a quitosana pura, nos pH 1 e 2, dissolve-se em solução, enquanto que a quimicamente modificada não se altera no meio, sugerindo assim, que a modificação química realizada na superfície da quitosana favorece a resistência da mesma frente à meios fortemente ácidos.

7 | OUTRAS ATIVIDADES

Atividade de Extensão IV SEMAC - Minicurso PIBIC 2017, com carga horária de 8 horas, coordenada pela Prof^a. Raquel Simões Mendes Netto, promovida pela Coordenação de Pesquisa, na função de participante, com frequência 100%.

Atividade de Extensão IV SEMAC – Minicurso PIBIC 2017/2018.1, T1 – Redação científica e plágio acadêmico, com carga horária de 4 horas, coordenada pela Prof^a. Raquel Simões Mendes Netto, promovida pela Coordenação de Pesquisa, na função de participante, com frequência 100%.

REFERÊNCIAS

1. P. Kumar, B. Prasad, I.M. Mishra, S. Chand, J. Hazard. Mater. 151, 2008, 770.
2. D. Pokhrel, T. Viraraghavan, Sci. Total Environ. 333, 2004, 37.
3. S. Haydar, J. A. Aziz, J. Hazard. Mater. 168, 2009, 1035.

4. L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang, X. Zhu, J. Hazard. Mater. 143, 2007, 220
5. J. F. van Staden, Anal. Chim. Acta, 261, 1992, 453.
6. S. K. Nataraj, K. M. Hosamani, T. M. Aminabhavi, Water Res. 40, 2006, 2349.
7. K. Lee, B. Kang, J. Lee, Desalination, 191, 2006, 169.
8. A. Jossetal, Water Res. 40, 2006, 1686.
9. F. Wu, R. Tseng, R. Juang, J. Hazard. Mater. B81, 2001, 167.
10. H. Sashiwa, S. Aiba, Prog. Polym. Sci. 29, 2004, 887.
11. E. Guibal. Progress in Polymer Science. 30; 2005; 71-109.
12. M. N. V.R.Kumar. Reactive & Functional Polymers.46; 2000; 1–27.
13. P. K. Dutta, J. Dutta, V. S. Tripathi. Journal of Scientific & Industrial Research.63; 2004; 20-31.
14. F. S. Dias, D. C. Queiroz, R. F. Nascimento, M. B. Lima. Quimica Nova. 31; 2008; 160-163.
15. V. V. C. Azevedo, S. A. Chaves, D. C. Bezerra, et. al. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 23; 2007; 27-34.
16. W. S. W. Ngah, L. C. Teong, M. A. K. M. Hanafiah. Carbohydrate Polymers. 83; 2011; 1446-1456.
17. E. Guibal. Separation and Purification Technology. 38; 2004; 43–74.
18. C. Zihong, X. Liu, M. Han, W. Ma. Journal of Hazard Materials. 182; 2010; 408-415.
19. R. Bassi, S. O. Parsher. Separation Science and Technology. 35; 2000; 547-560.
20. F. Wu, R. Tseng, R. Juan. Journal of Environmental Management. 91; 2010; 798-806.
21. M. Y. Lee, K. J. Hong, T. Kajichi, J. I. W. Yang. International Journal of Biological Macromolecules. 36; 2005; 152-158.
22. M. S. Chiou, H. Y Li. Chemosphere. 50; 2003; 1095–1105.
23. A. G. N. Amorim, et al. Adsorção e pré-concentração de Cu(II) e Ni(II) de Soluções aquosas com esferas de quitosana moldadas com cobre. Revista Iberoamericana de Polímeros, 8(2), 77-88, 2007.
24. VIJAYA, Y., POPURI, R. S. , BODDU M. V. , KRISHNAIAH A. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. Carbohydrate Polymers, v.72, p.261–271, 2008.
25. W.S. W. Ngah, L. C. Teong, M. A. K. M. Hanafiah. Carbohydrate Polymers. 83; 2011; 1446–1456.
26. Brugnerotto, J.; Lizardi, J.; Goycoolea, F. M.; Argüelles-Monal, W.; Desbrières, J.; Rinaudo, M.; Polymer. 42; 2001; 3569.

27. Privalov, P. I.; Tiktopulo, E. I. *Biopolymers*, 1970, 9, 127.
28. Cárdenas, T. G.; Ernal, A. L.; Tagle, D. L. H.; *Thermochim. Acta* 1992, 195.
29. Nieto, J. M.; Peniche, A. C. C.; *Thermochim. Acta* 1991, 176, 63.
30. Rocha, B. L. V. Síntese e Modificação Química de Esferas de Quitosana para Aplicação em Estudos de Adsorção de Íons Metálicos Ni(II) e Cu(II). Universidade Federal de Sergipe – UFS: 2017.
31. Oliveira, M. O. Biopolímero quitosana, modificado quimicamente ou reticulado com metais, em forma de pó ou esfera, aplicado no estudo termoquímico da interação com cobre e aminas alifáticas. Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, Campins: 2011.
32. Gonçalves et al; Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do Brasil. *HOLOS*, Ano 29, vol. 4. 2013.

ADSORÇÃO DO COBRE II A PARTIR DA ATIVAÇÃO TÉRMICA DA CASCA DE BURITI (MAURITIA FLEXUOSA)

Data de submissão: 01/12/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Ciência e Tecnologia

Ananindeua - Pará

<http://lattes.cnpq.br/9461672108039581>

Larissa Tavares Esquerdo

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Ciência e Tecnologia
Ananindeua - Pará

<http://lattes.cnpq.br/6226134213929303>

Brenda Thayssa Figueira Daniel

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

<http://lattes.cnpq.br/1993134397856983>

Yuri Leon dos Santos Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Ciência e Tecnologia
Ananindeua - Pará

http://lattes.cnpq.br/600608_9046462610

Elinaldo Silva Caldas

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Ciência e Tecnologia
Ananindeua - Pará

<http://lattes.cnpq.br/0725156307955665>

Alacid do Socorro Siqueira Neves

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia de Materiais
Ananindeua - Pará

<http://lattes.cnpq.br/4480788820987458>

Reginaldo Sabóia de Paiva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de

Disterfano Lima Martins Barbosa
Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Ciência e Tecnologia
Ananindeua - Pará
<http://lattes.cnpq.br/5619873050662231>

RESUMO: Este trabalho possui como objetivo verificar a capacidade de adsorção do Cobre II pelo carvão ativado da casca de Buriti e analisar o processo de ativação em diferentes temperaturas para a identificação da qualidade do carvão ativado produzido. A pirólise foi realizada em forno mufla a temperatura de 400°C, em seguida o produto obtido foi pulverizado e submetido ao processo de ativação térmica nos tempos de 1, 2 e 3 horas a 800°C, respectivamente. O carvão ativado obtido foi submetido a ensaios de adsorção por 60 min utilizando uma solução de Cobre II para promover o contato da adsorção pelo carvão ativado e também para avaliar a capacidade de adsorção dos carvões ativados produzidos. Os resultados obtidos demonstram a diminuição da concentração do Cobre II da solução submetida ao processo de adsorção, apresentando o rendimento percentual de remoção da amostra acima de 98%. Verifica-se que a porcentagem da adsorção é maior quanto maior pH final da

solução aquosa, a adsorção aquosa ocorre com maior eficiência com pH 9,76, onde a adsorção apresentou 99,80% de remoção. A eficiência do carvão ativado da casca de buriti na adsorção do cobre deve-se ao tamanho reduzido do material e ao tratamento aplicado à mesma. Com base nesses resultados, observa-se que a casca de buriti apresenta ótima capacidade de adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, casca de buriti, ativação térmica.

COPPER II ADSORPTION FROM BURITI PEEL THERMAL ACTIVATION (FLEXULE MAURITIA)

ABSTRACT: This work aims to verify the ability to adsorption of Copper II by activated buriti shell coal and analyze the activation process at different temperatures to identify the quality of activated carbon produced. Pyrolysis was performed in a muffle oven at 400°C, then the product obtained was sprayed and submitted to the thermal activation process at times of 1, 2 and 3 hours at 800°C, respectively. The activated charcoal obtained was submitted to adsorption tests for 60 min using a Copper II solution to promote the contact of adsorption by activated carbon and also to evaluate the adsorption capacity of the activated coals produced. The results obtained demonstrate the decrease in the concentration of Copper II of the solution submitted to the adsorption process, presenting the percentage yield of removal of the sample above 98%. It is verified that the percentage of adsorption is higher the higher the final pH of the aqueous solution, aqueous adsorption occurs more efficiently with pH 9.76, where adsorption presented 99.80% removal. The efficiency of activated buriti shell charcoal in copper adsorption is due to reduced material size and treatment applied to it. Based on these results, it is observed that the buriti shell has excellent adsorption capacity.

KEYWORDS: Adsorption, buriti bark, thermal activation.

1 | INTRODUÇÃO

Toda e qualquer atividade econômica possui estreita vinculação com o meio ambiente. Segundo Pezoti e Osvaldo (2014), esta associação pode ser observada com o aumento da demanda sobre bens e serviços ambientais, a exemplo de água, solo e biodiversidade; geração de resíduos e processos poluentes, como a indústria de produtos químicos e resíduos da mineração. Países desenvolvidos e subdesenvolvidos estão sofrendo com a crescente poluição do meio ambiente, pois tal relação decorre de um rápido crescimento econômico associado à exploração de recurso natural. Silva (2016) afirma que, ao lado das crescentes dificuldades provocadas por esse tipo de contaminação, estão os processos utilizados para extrair matérias-primas e para transformá-las em produtos para fins de consumo em elevada escala.

O desenvolvimento industrial das últimas décadas tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente, seja devido à negligência no

tratamento de seus efluentes ou mesmo por acidentes cada vez mais frequentes que propiciam o lançamento de muitos poluentes no meio ambiente. De acordo com Salvador (2009), dentre os diversos tipos de poluentes, os metais pesados têm sido mais estudados, pois alguns são extremamente tóxicos para o organismo humano, mesmo em concentrações muito baixas. Os metais pesados são elementos químicos metálicos, de peso atômico alto, que são encontrados na natureza em diversos minérios. Brasil (2006) utiliza a Resolução nº 357 do CONAMA o lançamento de despejos de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, nos corpos de água de classe 1 a 8, desde que atendam às condições dispostas na resolução, e não venham fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados.

A água, para o abastecimento público, muitas vezes requer um tratamento complementar, com objetivo de remover algumas substâncias causadoras de sabor, cor e odor na mesma, geralmente ocasionada pelos metais pesados. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), a maioria das substâncias tóxicas presentes na água pode ser adsorvida pelo carvão ativado, sendo que no processo de adsorção as moléculas do adsorvato são transferidas para a superfície do adsorvente, permanecendo aí retidas, ou seja, ficam retidas nos poros do carvão ativado. Marrara (2005), cita que a filtração lenta é um processo que representa uma opção tecnológica para o tratamento de água, onde vários estudos estão sendo realizados para avaliação da eficiência de filtros lentos, na remoção de microrganismos patogênicos e indicadores de contaminação, foram observadas elevadas taxas de remoção. Ou seja, O tamanho dos poros desenvolvidos durante o processo de ativação é determinante no comportamento de adsorção no carvão. Os poros atuam como uma espécie de peneira, a qual impede a passagem de moléculas maiores do que o seu diâmetro, selecionando as moléculas a serem adsorvidas.

Há diversos estudos para encontrar aplicações economicamente viáveis para o uso de biomateriais, neste contexto, a utilização das cascas do fruto buriti (*Mauritia Flexuosa*) como adsorvente para possível tratamento de efluentes contaminados é uma aplicação viável, devido à abundância e o baixo custo deste material. Segundo Brito (1990), é válido ressaltar que a utilização de adsorventes a partir de resíduos agrícolas tais como casca de laranja, de coco, talo da uva, fibra de bambu e outros, tem despertado a atenção da comunidade científica, pois pode contribuir para o desenvolvimento de tecnologias limpas. Deste modo, o uso desses biomateriais como adsorventes, surge como uma alternativa promissora e de grande interesse para o tratamento de efluentes industriais contendo metais em solução.

2 | ADSORÇÃO

De acordo com Pinheiro et al., (2006), o processo de adsorção é um fenômeno físico ou químico em que uma substância, chamada adsorvato, une-se fortemente à superfície de contato de um material, chamado adsorvente. Na adsorção ocorre uma acumulação de moléculas sobre a superfície do adsorvente. Quando um adsorvente encontra-se em contato com o soluto, há um decréscimo de sua concentração na fase líquida e um aumento sobre a superfície do adsorvente, até se obter uma condição de equilíbrio.

- **Adsorção Física:** O adsorvato e o adsorvente interagem por forças atrativas de Van der Waals. Esse tipo de interação gera um fenômeno reversível, onde é possível observar que mais de uma camada do adsorvato é ligada a superfície do adsorvente e o equilíbrio é alcançado rapidamente. (PEREIRA et al., 2008).

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas de metodologia aplicada neste trabalho estão baseadas nos trabalhos de Melo (2012), que trabalhou com a casca da castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* L.) e Pinto (2011), no qual trabalhou com o caroço de Buriti (*Mauritia Flexuosa*), bem como as análises da absorção atômica e o pH estão dentro das normas pré-estabelecidas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Na produção do carvão ativado, foram utilizados como material precursor, cascas de buriti proveniente da região metropolitana de Belém – Marituba – PA, por tratar-se de um resíduo comum da floresta nativa amazônica, encontrado em grande quantidade e pouca explorada comercialmente. As etapas da metodologia aplicada nesta pesquisa estão dispostas na Figura 1.

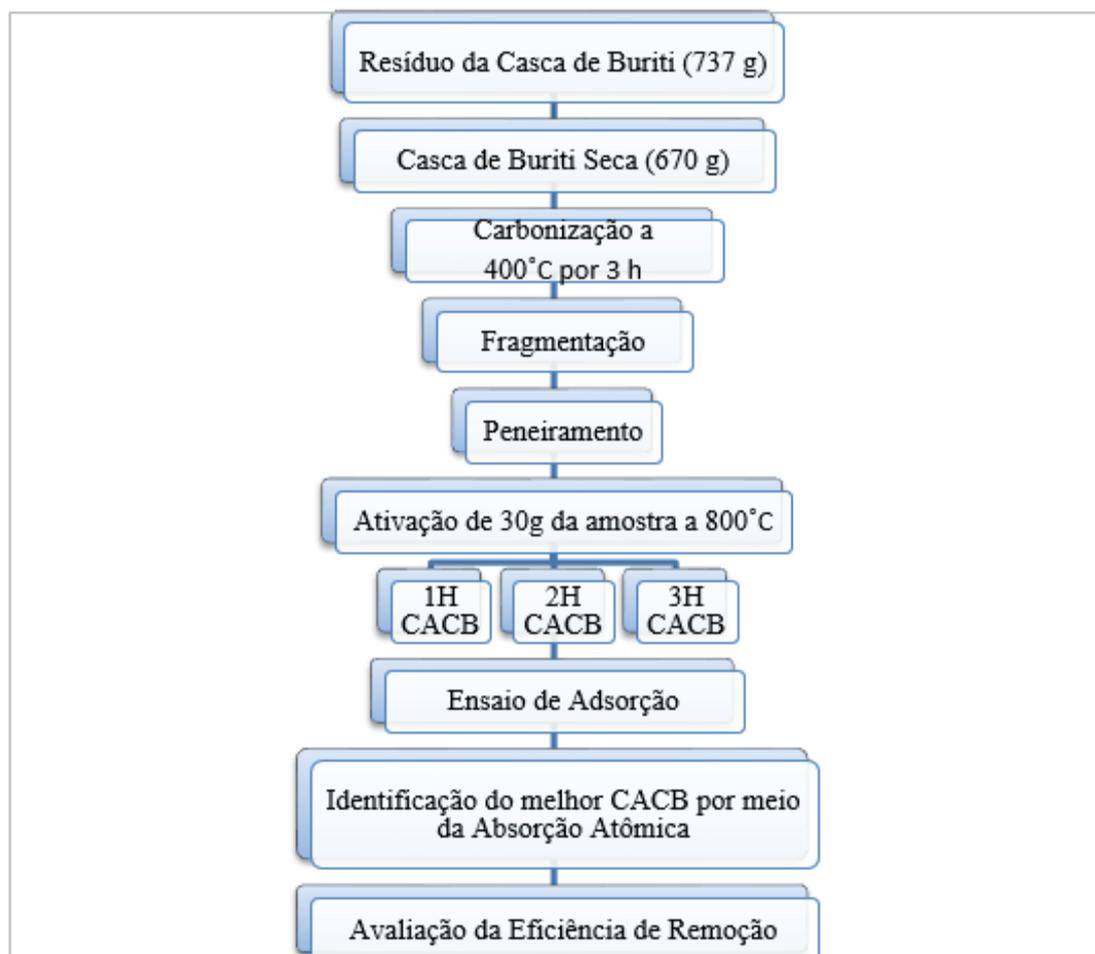


Figura 1 - Fluxograma da Metodologia Aplicada.

Fonte: Autores (2019)..

- **Ensaio de Adsorção:** Executou-se o ensaio de adsorção para a avaliação da capacidade de adsorção dos carvões ativados obtidos. Este ensaio manteve-se constante os seguintes parâmetros: concentração do adsorvato sulfato de cobre II em cada alíquota (25 mL da solução contendo 50 ppm obtido de uma solução estoque de 1000 ppm preparada do mesmo sal); concentração do adsorvente (aproximadamente 1g de adsorvato de cada tempo de ativação pesado em balança analítica inserido no becker de 100mL) e o tempo de contato da solução de sulfato de cobre II com o adsorvente por 60 min sob agitação. As amostras permaneceram sob a agitação por 60 min e após o referido tempo, as amostras foram filtradas e armazenadas a temperatura ambiente para posterior análise em absorção atômica.
- **Espectrofotômetro de Absorção Atômica:** É um método de análise usado para determinar qualitativamente e quantitativamente a presença de metais em uma solução qualquer. Executou-se o ensaio de acordo com a metodologia da norma ABNT NBR 11834, 1991. Para efetuar a avaliação do equilíbrio de adsorção. O ensaio foi realizado em triplicatas e as soluções filtradas após serem submetida ao contato com o carvão ativado foram armazenadas em tubetes com tampa de rosca e levadas para a análise de absorção atômica modelo Espectrômetro: ICE 3000 AA05131503 v1, 30.
- **Determinação do PH:** Segundo a ABNT NBR 7353/2014, as medições de pH podem ser feitas em soluções aquosas contendo altas concentrações de

eletrólitos ou compostos orgânicos solúveis em água. O Potencial de Hidrogeniônico (pH) significa uma escala logarítmica que mede o grau de acidez ou alcalinidade de uma determinada solução. Neste ensaio, o pH das amostras foi medido nas alíquotas filtradas por meio de um peagâmetro modelo HANNA – HI98108.

4 | RESULTADOS

Os resultados obtidos no presente estudo demonstraram a redução na concentração na solução de cobre (II), obtida no ensaio de adsorção, conforme a Tabela 1.

Amostra	T (min)	Ci (mg/L)	$\bar{x}Cf$ (mg/L)	ΔC	R%	pH	Caracterização
BRANCO	60	48,4407	48,4407	0,00	0,00	4,54	Ácido
CAB1H	60	48,4407	0,0954	48,3453	99,80	9,76	Base
CAB2H	60	48,4407	2,1370	46,3037	95,58	8,54	Base
CAB3H	60	48,4407	0,2979	48,1428	99,38	9,50	Base

Tabela 1 – Percentual de Remoção de Cu (II).

Fonte: Autores (2019).

Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram a diminuição da concentração da solução submetida ao processo de adsorção, pois os valores da concentração foram inferiores em relação a solução bruta. O rendimento percentual de remoção de 1 h e 3 h apresentou um excelente percentual de remoção, acima de 98%;

Devido às eficiências de remoção aproximadas, escolheu-se a amostra de CACB1H como o melhor carvão ativado a 800°C, devido ao maior percentual de remoção de Cu (II). Quadros (2014), diz que, se a coloração dos efluentes do tingimento pudesse ser totalmente eliminada, através de um processo eficiente de adsorção, estes poderiam ser reutilizados para outros processos como enxágues, limpeza ou tingimento, com consequência na economia de consumo de água da indústria.

O resultado do pH da amostra “branco”, foi de 4,01, que é o pH natural da solução de sulfato de cobre (II). Segundo Melo (2012), dependendo da temperatura de ativação, os carvões ativados podem ser considerados como ácidos, quando ativados a temperatura de 200 a 400°C ou básicos, quando ativados a temperaturas de 800 a 1000 °C. Logo, O pH das amostras entra de acordo com a literatura, pois apresentaram o caráter básico, por ter sido submetido a uma temperatura de 800°C. Verifica-se que a porcentagem de adsorção é maior quanto maior o pH final da solução aquosa, a adsorção ocorre com maior eficiência com pH 9,76 onde a adsorção apresentou 99,80%, Isso poderia ser explicado pela presença de maior número de sítios adsorventes na superfície do carvão nessa faixa de pH, o que aumentaria a tendência de interação

com os íons de cobre. Esse resultado demonstra que é importante controlar o pH, devido a competição que ocorre entre os íons do cobre e os íons H⁺ presentes na solução pelos sítios do carvão, essa captura pode ser justificada devido a associação e dissociação de alguns grupos funcionais do material.

5 | CONCLUSÃO

O adsorvente Carvão Ativado da Casca de Buriti (CACB), ativado a 800°C por um período de 1h (CACB1H) se apresentou como melhor material para a avaliação de eficiência de remoção de cobre (II), por meio da adsorção; pois dentre os materiais produzidos, o CACB1H teve o pH próximo de 10, o que facilita a adsorção de muitos elementos. Logo, o CACB pode representar uma alternativa original como material adsorvente no tratamento de águas residuárias que contenha cobre (II), pois eles tornam-se rejeito comum quando o fruto é utilizado na culinária ou pela produção e extração de óleo. Ademais, casca do buriti atual como uma interessante alternativa para a produção do carvão ativado, ajudando na redução dos impactos que esses resíduos podem gerar no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7353: **Soluções aquosas - Determinação do pH com eletrodos de vidro**. São Paulo, 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Ministério da Saúde, .Vol. p. 212. 2006.

BRITO, José Otavio. Princípios de Produção e Utilização de Carvão Vegetal de Madeira. **Tese de Doutorado. Departamento de Ciências Florestais - Universidade de São Paulo**, 19 de Maio de 1990. Disponível em: <https://www.ipef.br/publicacoes/docflorestais/cap9.pdf>. Acesso em: 11 de Março de 2019.

DI BERNARDO, L. e DANTAS A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos, Vol. p.1565. 2005.

MARRARA, Danilo A. F. **Filtração lenta em areia, manta não tecida e carvão ativado como pós-tratamento de efluentes doméstico e reúso**. Dissertação - Programa de Pós -Graduação - Campinas Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Civil - Arquitetura e Urbanismo, 2005.

MELO, Selma dos Santos. **Produção do Carvão Ativado a partir da Biomassa Residual da Castanha do Brasil (Bertholletia Excelsa L.) para Adsorção do Cobre (II)**. Dissertação - Mestrado Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.- Belém, 2012.

PEREIRA, E. **Preparação do Carvão Ativado em Baixas Temperaturas de Carbonização a partir de Rejeitos de Café: Utilização de FeCl₃ como Agente Ativante**. Química Nova - Minas Gerais, Vol. 31. 2008.

PEZOTI, O. J. e CAZETTA A. L. **Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂ – activated carbon produced from buriti shells (Mauritia Flexuosa L.)**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Amsterdam, Holanda, 2014.

PINHEIRO, P. C. C., SAMPAIO R. S. e REZENDE MEA. **A Produção do Carvão Vegetal: Teoria e Prática**. Mestrado de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Minas Gerais. Brasília, 2006.

PINTO, Marcos V. S. **Obtenção e Caracterização do Carvão Ativado de Caroço de Buriti (Mauritia Flexuosa L. F.) para Avaliar o Processo de Adsorção de Uma Solução de Cu (II)**. Universidade Federal do Pará - Instituto de Tecnologia - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.- Belém, 2011.

QUADROS, S.S. **Tratamento e Reutilização de Efluentes Têxteis Gerados nos Tingimentos de Tecidos de Algodão**. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado) - Universidade Regional de Blumenau, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química.- Blumenau, 2014.

SALVADOR, Graziela **Estudo da adsorção do cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Química, 2009.

SILVA, Erivanildo Cobre. **Ocorrência, obtenção industrial, propriedades e utilização**. Educação UOU.- 2016.

ISOTERMAS DE SORÇÃO E PROPRIEDADES TERMODINAMICAS DO ABIU (*Pouteria caimito*)

Data de aceite: 11/03/2020

Emilio Émerson Xavier Guimarães Filho

Universidade Federal do Maranhão
São Luís – Maranhão

Ronaldo Maison Martins Costa

Universidade Federal do Maranhão
São Luís – Maranhão

Jules Mitoura dos Santos Junior

Universidade Federal do Maranhão
São Luís – Maranhão

Nathalia Cristina Ramos Lima

Universidade Federal do Maranhão
São Luís – Maranhão

Audirene Amorim Santana

Universidade Federal do Maranhão
São Luís – Maranhão

RESUMO: O objetivo desse estudo é contribuir com a logística de armazenamento do abiu através da determinação de condições ótimas, fornecidas através da análise dos resultados obtidos da modelagem matemática de suas isotermas. Utilizou-se o método gravimétrico estático para determinar o calor isostérico da farinha do abiu (*Pouteria caimito*) a três temperaturas (30, 45 e 60°C) e atividades de água na faixa de 0,000 até 0,769. O modelo de GAB foi o que apresentou melhor ajuste para os dados experimentais das isotermas de

dessorção nas temperaturas de 40°C, 50°C e 60°C ($R^2 > 0,99$ e $RMSE < 2,3 \times 10^{-3}$). Utilizou-se os parâmetros (X_m , C e K) deste modelo para a determinação do calor isostérico de sorção (Q_s), onde obteve-se um decréscimo acentuado de calor até a umidade de 30%, com valores de umidade quase constantes após este ponto. O abiu apresentou forte tendência a perder conteúdo de umidade no seu estado natural para o ambiente quando condicionado a altas temperaturas.

PALAVRAS-CHAVE: Abiu, isotermas de sorção, propriedades termodinâmicas.

SORPTION ISOTHERMS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ABIU (*Pouteria caimito*)

ABSTRACT: The purpose of this work is to contribute with storage logistics by calculating the optimal conditions, allowing the analysis of results obtained by mathematical modeling of their isotherms. The static gravimetric method was used to determine the isosteric heat of abiu (*Pouteria caimito*) at three temperatures (30 °C, 45 °C and 60 °C) and water activity ranging from 0.000 to 0.769. The GAB model presented the best fit for the desorption isotherms using experimental data at temperatures of 40 °C, 50 °C and 60 °C ($R^2 > 0.99$ and $RMSE < 2.3 \times 10^{-3}$). The parameters (X_m , C and K) of this model were

used to determine the sorption isosteric heat (Q_s), where an accentuated decrease for the heat of humidity of 30% was obtained, with humidity values almost constant after this mark. Abiu showed a strong tendency to lose moisture content in its natural state to the environment when conditioned at high temperatures.

KEYWORDS: Abiu, sorption isotherms, thermodynamic properties.

NOMENCLATURA

X_e	-	umidade de equilíbrio em base seca (kg/kg, b.s).
m_u	-	massa úmida da amostra (g).
m_s	-	massa seca da amostra (g).
a_w	-	atividade de água.
X_m	-	umidade de equilíbrio na monocamada.
C e K	-	constantes de adsorção relacionadas às interações energéticas entre moléculas da monocamada e moléculas próximas dos sítios ativos.
a e b	-	constantes dos modelos empíricos que dependem da temperatura e da natureza do produto.
λ	-	calor latente de vaporização da água pura (KJ/mol).
α	-	parâmetro de correlação equação de segundo grau proveniente do modelo de GAB (adimensional).
β	-	parâmetro de correlação equação de segundo grau proveniente do modelo de GAB (adimensional).
q_s	-	calor líquido de sorção (kJ/kg).
Q_s	-	calor isostérico de sorção (kJ/kg).
ΔS	-	entropia molar diferencial (kJ/mol K).
ΔG	-	energia livre de Gibbs (kJ/mol).
R	-	constante universal dos gases (kJ/ mol K).
RMSE	-	raiz quadrática do erro médio relativo.
X_e^*	-	dados de umidade de equilíbrio predita pelos modelos.
X_e	-	dados de umidade de equilíbrio experimental.
\bar{X}_e	-	dados de umidade de equilíbrio média.

1 | INTRODUÇÃO

O abiu, *Pouteria caimito* (Ruiz et Pav.) Radlk. Sapotaceae, é uma fruta de origem a Amazônia. No Brasil, é cultivado em quase todo país, com destaque para os estados do Pará e Maranhão. A volta da sua popularidade se deve ao interesse pelos sabores diversificados da fruticultura nacional, suas propriedades nutricionais e uso medicinal. A fruta também é cultivada em outros países como Peru, Colômbia, Bolívia, Equador, Venezuela, Costa Rica, Panamá, Nicarágua e nas Guianas. Pode ser consumido fresco, processado em forma suco, geléia ou compota.

Dentre os fatores que desencadeiam a desutilidade do alimento durante o seu armazenamento, as condições de temperatura e umidade relativa do meio apresentam enorme significância quando estas não são condicionadas de acordo com

as propriedades individuais de cada alimento. Faz-se necessário o conhecimento de propriedades físicas e químicas dos mesmos que apresentem alternativas para otimizar as condições de armazenamento (Kumar, 1974).

A água presente nos alimentos é o principal fator a ser considerado quando se tem interesse em avaliar o comportamento de um alimento com relação às propriedades do ambiente, pois esta é o principal meio para o crescimento microbiano e funciona como solvente nas transformações químicas e bioquímicas no alimento. A atividade de água é o indicativo da quantidade de moléculas livres de água disponíveis para ocasionar deterioração das propriedades do alimento (Labuza, 1977).

As isotermas de sorção correspondem ao espaço geométrico que relaciona a umidade de equilíbrio de um alimento a determinadas condições de atividade de água e temperatura do meio. O conhecimento das interações do alimento com o ambiente é de fundamental importância para o controle da umidade relativa do ar para a garantia da estabilidade do produto, tendo em vista que quando a pressão de vapor de água na superfície do material não é igual à do ar que o envolve, espontaneamente ocorre o fenômeno de transferência de massa até que o equilíbrio seja alcançado. As isotermas de sorção de água de um alimento fornecem informações fundamentais para evitar a migração de água entre o alimento e o ambiente, para determinar a permeabilidade requerida no material embalado, para determinar o teor de umidade que impede o crescimento de microrganismos no alimento e para determinar a estabilidade física e química dos alimentos em função do seu conteúdo de umidade (Oliveira, 2008).

As propriedades termodinâmicas obtidas através das isotermas de sorção são indispensáveis para a busca de melhores condições de processamento de alimentos. Dentre as mais importantes estimativas feitas acerca do conhecimento destas, tem-se a energia de ligação de água e a estimativa dos resultados para a monocamada molecular de água, estes indicam a relação com as reações químicas que determinam a deterioração dos materiais biológicos (Park; Park; Cornejo; Fabbro, 2008).

O calor isostérico ou entalpia de sorção, é a propriedade termodinâmica que apresenta uma estimativa da quantidade de calor mínima requerida para remover uma determinada quantidade de água de um alimento. Além disso, o calor isotérico permite tomar conclusões sobre a microestrutura e as possíveis mudanças físicas que ocorrem na superfície do alimento (Almeida; Fonseca; Gouveia, 1999). Outra propriedade de ampla interpretação é a entropia molar diferencial. A entropia diferencial estima o grau de desordem de um sistema, dessa forma, é um bom indicativo para a organização das partículas de água nos sítios ativos de um produto (Rizvi, 1986).

Mediante o exposto previamente, o presente trabalho tem como objetivo determinar as propriedades termodinâmicas de sorção de água do abiu, ampliando os conhecimentos sobre este produto na busca das melhores condições para seu armazenamento e processo de secagem.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matéria prima

Utilizou-se frutos de abieiro (*P. Caimito*) adquiridos em uma propriedade local da cidade de São José de Ribamar, Maranhão, com teor de água inicial médio de 95,2% kg de água/ kg de abiu (b.u.).

2.2 Isotermas de Sorção

Para obtenção das isotermas de adsorção de água, utilizou-se o método gravimétrico estático (Jowitt et al., 1983). Amostras em triplicata foram pesadas com aproximadamente 1 g do abiu em cadinhos de plástico e armazenados em recipientes herméticos contendo soluções diluídas de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Foram preparadas 6 soluções diluídas de ácido sulfúrico, cada uma destinada a um recipiente hermético. As temperaturas de 30, 45 e 60°C foram mantidas constantes utilizando uma câmara tipo B.O.D. (modelo NT 703, Novatecnica, Brasil). As amostras foram pesadas em intervalos de 24h até alcançar o equilíbrio higroscópico, onde o material deixa de doar ou receber conteúdo de umidade.

Para obtenção da massa seca, as amostras foram levadas à uma estufa de desidratação à 105°C. A análise do equilíbrio higroscópico abiu foi feita seguindo a metodologia AOAC (1997). As umidades de equilíbrio apresentam uma relação da massa de equilíbrio de cada amostra com a massa seca da mesma. Para obtenção destas, utilizou-se a Equação 1.

$$X_e = \frac{m_u - m_s}{m_s} \quad (1)$$

2.3 Modelagem matemática das isotermas de sorção

Para o ajuste matemático das isotermas de dessorção do abiu, foram utilizados os modelos teóricos de GAB e BET, e os empíricos de Oswin, Henderson e Halsey. Utilizou-se regressão não-linear para ajustar os parâmetros do modelo de forma a aproximar os dados experimentais e preditos. Estes foram estimados pela função *nlinfit* utilizando o processador matemática MATLAB. Os modelos na ordem apresentada e suas respectivas equações seguem abaixo:

$$X_e = X_m \frac{CKa_w}{(1 - Ka_w)[1 + (1 - C)Ka_w]} \quad (2)$$

$$X_e = X_m \frac{Ca_w}{(1 - a_w)[1 + (1 - C)a_w]} \quad (3)$$

$$X_e = a \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^b \quad (4)$$

$$X_e = a \left(\frac{-\ln(1 - a_w)}{a} \right)^{1/b} \quad (5)$$

$$X_e = a \left(\frac{-a_w}{\ln a_w} \right)^{1/b} \quad (6)$$

Para validação dos dados obtidos pelos modelos de ajuste, utilizou-se o coeficiente de determinação (R²), a raiz da soma do erro médio (RMSE) e o erro relativo médio (MRE), de modo que a variação entres os dados experimentais e calculados seja mínima. As relações matemáticas para estes parâmetros estatísticos são apresentadas nas Equações 7, 8 e 9.

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^{\beta} (X_e^* - \bar{X}_e)^2}{\sum_{k=1}^{\beta} (X_e - \bar{X}_e)^2} \quad (7)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (X_e - X_e^*)^2} \quad (8)$$

$$MRE(\%) = \frac{100}{N} \sum_{k=1}^N \left| \frac{X_e - X_e^*}{X_e} \right| \quad (9)$$

2.4 Determinação das propriedades termodinâmicas

A variação da energia livre de Gibbs pode ser interpretada como indicativo da afinidade dos sorventes pela água, indicando o quanto esse fenômeno é espontâneo ($\Delta G < 0$) ou não espontâneo ($\Delta G > 0$). As variações na entropia podem estar associadas às forças de ligação ou repulsão no sistema (Villa-Vélez et al., 2012). A variação da entropia molar diferencial com o calor de líquido de sorção e a energia livre de Gibbs do sistema a uma determinada temperatura, pode ser representada pela equação de Gibbs- Helmholtz:

$$\Delta S = \frac{q_s - \Delta G}{T} \quad (10)$$

Ainda, a energia livre de Gibbs pode ser obtida pela relação abaixo:

$$\Delta G = RT \ln a_w \quad (11)$$

A substituição da Equação 10 na Equação 11 nos permite linearizá-la, de modo a obtermos:

$$\ln a_w = \frac{q_s}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (12)$$

A Equação 12 apresenta uma relação linear entre a atividade de água, o calor líquido de sorção e a entropia molar diferencial, então é possível obter estas propriedades termodinâmicas através de uma regressão linear de dados tendo as atividades de água e as temperaturas. O calor de sorção pode ser obtido através da equação de Clausius-Clapeyron utilizando dados obtidos experimentalmente relacionando a umidade de equilíbrio do material com a atividade de água do meio a uma dada temperatura.

$$\frac{\partial(\ln a_w)}{\partial(1/T)} = - \frac{q_s}{R} \quad (13)$$

O calor isotérico é a soma do calor de líquido de sorção com a energia de vaporização da água pura (λ).

$$Q_s = q_s + \lambda \quad (14)$$

O calor isotérico de sorção de um material é considerado como indicativo das forças de atração intermolecular entre os sítios de sorção e as partículas de água. Para determinação do calor isostérico integral de sorção (QST) é necessário buscar a relação do calor latente de vaporização da água pura em função da temperatura. Esta propriedade pode ser associada com a temperatura média de operação através da Equação 14 (Aviara, N. A.; Ajibola, O. O., 2002).

$$\lambda = 2502,2 - 2,39\bar{T} \quad (15)$$

O calor latente de vaporização da água pura corresponde à quantidade de energia necessária para mudar a unidade de massa da fase líquida para a fase vapor a uma determinada temperatura. A Equação 16 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$Q_s = q_s + 2502,2 - 2,39\bar{T} \quad (16)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Isotermas de adsorção de água e modelagem matemática

A Tabela 1 apresenta os valores encontrados de umidade de equilíbrio com a atividade de água das soluções diluídas de ácido sulfúrico para construção das isotermas de dessorção do abiu.

Temperaturas (°C)					
40		50		60	
a_w	X_e	a_w	X_e	a_w	X_e
0,7604	0,7283	0,7648	0,5217	0,7691	0,4185
0,5816	0,3580	0,5885	0,2245	0,5986	0,1831
0,3702	0,0981	0,3834	0,0728	0,3956	0,0652
0,1782	0,0754	0,1884	0,0614	0,1986	0,0543
0,0521	0,0638	0,0569	0,0581	0,0621	0,0435

Tabela 1 – Umidades de equilíbrio do abiu.

As isotermas de dessorção foram ajustadas para os modelos descritos nas equações 2, 3, 4, 5 e 6. A Tabela 2 apresenta os parâmetros ajustados pela regressão não-linear, além de apresentar também o coeficiente de determinação (R^2) e a raiz da soma do erro médio. Ajustando as isotermas de dessorção do abiu para os modelos de ajuste, a Tabela 2 apresenta os coeficientes de determinação (R^2), a raiz da soma do erro médio ($RMSE$) e o erro relativo médio (MRE) para cada modelo, calculados a partir das equações 7, 8 e 9, respectivamente.

O modelo de GAB apresentou os melhores ajustes (R^2 e $RMSE$) estatísticos para as três temperaturas estudadas. Portanto, a Tabela 3 apresenta os parâmetros X_m , C e K que se ajustam a este modelo.

Outras frutas com alto conteúdo de umidade já apresentaram resultados satisfatórios ao utilizar o modelo de GAB para ajustar as isotermas de sorção das mesmas. Kiranoudis et al. (1997) sugeriram o modelo de GAB para representar as isotermas de sorção da maçã, pêra, kiwi e banana, frutas que possuem conteúdo de umidade entre 75% e 88%, valores muitos próximos da fruta em questão neste trabalho.

Modelo	Parâmetro estatístico	Temperatura (°C)		
		40	50	60
BET	MRE (%)	24,22	23,46	21,95
	$RMSE$	0,028	0,015	0,006
	R^2 (%)	99,40	99,30	99,40
GAB	MRE (%)	11,91	13,29	14,75
	$RMSE$	0,001	0,001	0,005
	R^2 (%)	99,80	99,80	99,90
Halsey	MRE (%)	17,02	15,88	14,09

	<i>RMSE</i>	0,014	0,004	0,005
	<i>R</i> ² (%)	99,40	99,40	99,60
Henderson	<i>RMSE</i>	26,61	24,97	24,97
	<i>MRE</i> (%)	0,022	0,003	0,003
	<i>R</i> ² (%)	99,40	99,20	99,20
Oswin	<i>RMSE</i>	20,41	23,65	23,65
	<i>MRE</i> (%)	0,002	0,011	0,011
	<i>R</i> ² (%)	99,20	99,30	99,30

Tabela 2 – Parâmetros dos modelos de ajuste de isotermas de sorção.

Parâmetro	Temperatura (°C)		
	40	50	60
X _m	0,2024	0,2011	0,1766
C	2,0251	0,5769	0,5316
K	0,9988	0,9896	0,9696

Tabela 3 – Parâmetros ajustados para o modelo de GAB.

A Figura 1 apresenta os dados experimentais com os calculados para as isotermas de dessorção do abiu.

As isotermas de dessorção para a faixa de temperaturas em estudo evidenciam que o aumento da atividade de água resulta em aumento da umidade de equilíbrio sob todas as temperaturas estudadas. A taxa de dessorção é mais alta no início do processo, devido a facilidade de redução de umidade, resultado já observado por Adam et al (2000) ao estudarem as isotermas de sorção da cebola.

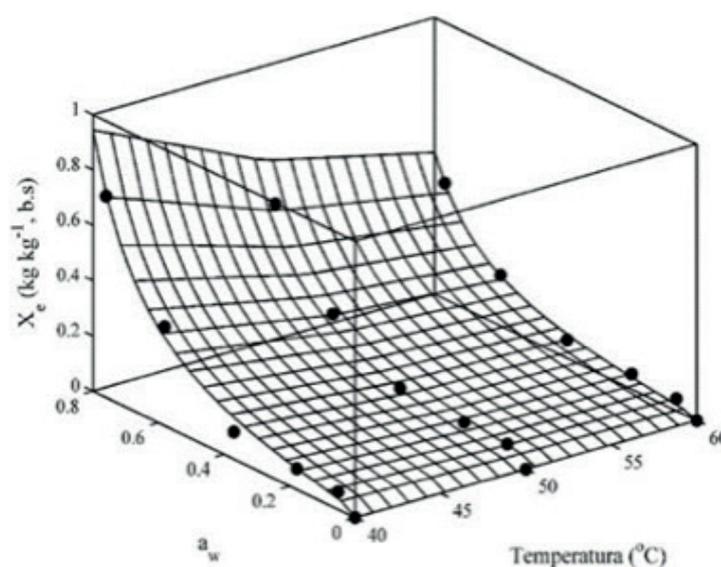


Figura 1 - Comparação entre valores observados e preditos pelo modelo de GAB para as isotermas de dessorção do abiu.

3.2 Propriedades termodinâmicas de sorção da água

Tendo em vista que o modelo de GAB apresenta melhor coeficiente de correlação com os dados experimentais, é necessário expressar a atividade de água em função dos parâmetros de determinação do modelo. O modelo de GAB apresenta certa complexidade quando comparado aos demais modelos de ajuste de isotermas de sorção. A Equação 17 apresenta uma forma alternativa para a descrição do modelo de GAB.

$$(C-1)K^2 a_w^2 + \left[2 - C \left(1 - \frac{X_m}{X_e} \right) \right] K a_w - 1 = 0 \quad (17)$$

Para melhor desenvolvimento algébrico, os parâmetros α e β serão criados para eventuais substituições na Equação 17.

$$\alpha = (C-1)K^2 \quad (18)$$

$$\beta = \left[2 - C \left(1 - \frac{X_m}{X_e} \right) \right] K \quad (19)$$

Substituindo os parâmetros α e β na Equação 17, temos:

$$\alpha a_w^2 + \beta a_w - 1 = 0 \quad (20)$$

A Equação 20 é um polinômio de segundo grau, dessa forma, apresenta duas possíveis soluções para cada condição de umidade de equilíbrio. Para a determinação da atividade de água, será utilizada somente a raiz positiva do polinômio. Esta metodologia foi apresentada por Villa-Vélez et al (2012).

$$a_w = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4\alpha}}{2\alpha} \quad (21)$$

A Figura 2 apresenta o calor de sorção e entropia molar diferencial de sorção em função da umidade do material. Os resultados mostram que o calor isostérico de sorção apresente aumento exponencial como decréscimo da umidade. Este fenômeno foi observado de forma semelhante quando Akanbi et al. (2006) estudaram as isotermas de dessorção das fatias de tomate, matéria prima com conteúdo de umidade próximo de 97%, característica semelhante ao abiu.

Ainda, a Figura 2 apresenta a entropia molar diferencial em função da umidade de equilíbrio. De forma semelhante ao calor de sorção, a entropia diferencial se apresenta como função inversa da umidade, onde a mesma cresce exponencialmente com o

decréscimo da umidade do produto. Levando em conta que a entropia revela o grau de desordem de um sistema termodinâmico, a entropia molar diferencial do abiu varia com a quantidade de água que o mesmo perde, esta grandeza varia com a pressão de vapor de água na dessorção de água.

A entropia diferencial de um alimento relaciona-se diretamente com a quantidade de sítios ativos disponíveis em um determinado nível energético (Al-Muhtaseb et al., 2004). A medida em que o produto retém água, os sítios ativos do mesmo tendem a saturar-se, sendo ocupados pelas moléculas de água, restando menos sítios ativos livres, por isso as entropias associadas aos sítios ainda livres tornem-se cada vez menores. Para baixos valores de umidade, as moléculas de água perdem movimento rotacional devido a saturação dos sítios ativos, e por esse motivo a entropia diferencial apresenta comportamento decrescente com o aumento da umidade.

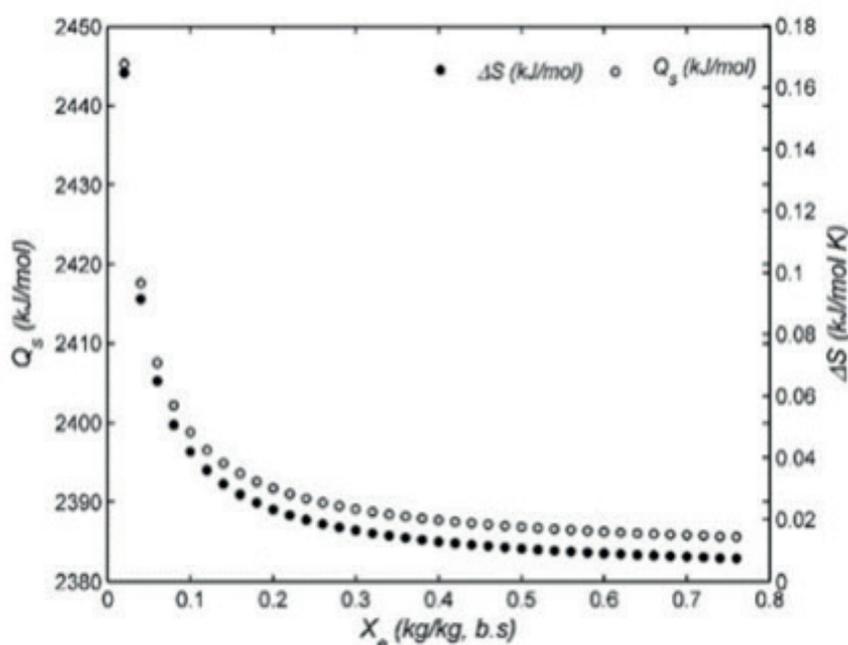


Figura 2 - Calor isostérico de sorção e entropia molar diferencial de sorção do abiu.

4 | CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, o modelo de GAB apresentou melhor ajuste para os dados experimentais das isotermas de dessorção nas temperaturas de 40°C, 50°C e 60°C. Utilizando os parâmetros desse modelo, foi possível determinar o calor isostérico de sorção, entropia diferencial molar de sorção para o processo de dessorção de água.

A justificativa para o decréscimo acentuado no calor isostérico de sorção até a umidade de 30% e comportamento quase constante para umidades abaixo desse valor, é que as ligações de hidrogênio apresentam variação à medida em que água é adsorvida. Os maiores índices de calor isostérico de sorção estão situados à baixas umidades, o que indica maior energia de ligação para a remoção de água do produto,

por este motivo à medida que a umidade do material aumenta, o calor isostérico de sorção tende a diminuir devido à redução da interação das moléculas de água com as demais moléculas do sistema.

Os maiores valores de calor de sorção indicam a maior afinidade entre as moléculas de água e à superfície ativa do alimento. O posterior decréscimo do calor isostérico de sorção em função do aumento da umidade de equilíbrio do produto, decorre do fato de que inicialmente o fenômeno de sorção ocorre nos sítios ativos disponíveis, estes passam a ser ocupados e a sorção tende a ocorrer nos sítios menos ativos, correspondendo aos menores valores de calores isostérico de sorção.

Além disso, verifica-se que o aumento da temperatura provoca redução na umidade de equilíbrio, dessa forma, nota-se que a umidade de equilíbrio para o abiu é diretamente proporcional à atividade de água do meio e inversamente proporcional à temperatura.

Os resultados obtidos ainda indicam que o abiu apresenta forte tendência a perder conteúdo de umidade no seu estado natural para o ambiente quando condicionado a altas temperaturas.

REFERÊNCIAS

ADAM, E.; ESPER, A. MÜHLBAUCHER, W.; WOLF, W. E. Effect of temperature on water sorption equilibrium of onion (*Allium cepa* L). **Drying Technology**, v.18, p. 2117-2129, 2000.

AGUERRE, R.; SUAREZ, C. VIOLLAZ, P. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: Application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. **Journal of Food Science**, v.51, p. 1547-1549, 1986.

AKANBI, C. T.; ADEYEMI, R. S.; OJO, A. Drying characteristics and sorption isotherms of tomato slices. **Journal of food engineering**, v.73, p.157-163, 2006.

AL-MUHTASEB, A. MCMINN, W.; MAGEE, T. Water sorption isotherms of starch powders: Part 1: Mathematical description of experimental data. **Journal of food engineering**, v.61, p.297-307, 2004.

AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O. Thermodynamics of moisture sorption in melon seed and cassava. **Journal of food engineering**, v.55, p. 107-113, 2002.

CANUTO, G. A. B.; XAVIER, A. A. O.; NEVES, L. C.; BENASSI, M. T.; Caracterização físico-química de polpas de frutos da Amazônia e sua correlação com a atividade anti-radical livre. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.32, 2010.

DO NASCIMENTO, W. M. O.; MÜLLER, C. H.; ARAÚJO, C. S.; FLORES, B. C. Ensacamento de frutos de abiu visando à proteção contra o ataque da mosca-das-frutas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.33, 2011.

KIRANOUDIS, C. TSAMI, E.; MAROULIS, Z. Microwave vacuum drying kinetics of some fruits. **Drying Technology**, v.15, p.2421-2440, 1997.

MCMINN, W.; AL-MUHTASEB, A.; MAGEE, T. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, p. 505-510, 2005.

PARK, K. J. B.; PARK, K. J.; CORNEJO, F. E. P.; DAL FABBRO, I. M. Considerações termodinâmicas das isothermas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.10, p. 83-94, 2008.

VILLA-VÉLEZ, H. A.; VÁQUIRO, H.A.; BON, J.; ROMERO, J.T. Modelling thermodynamic properties of banana waste by analytical derivation of desorption isotherms. **International Journal of Food Engineering**, v. 8, p. 1-19, 2012.

CARACTERIZAÇÃO DO OITI *Licania tomentosa* (Benth.) E COMPARAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS POR DIFERENTES MÉTODOS DE SECAGEM

Data de submissão: 13/12/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Ianê Valente Pires

Universidade Federal do Pará – PPGCTA
Belém-PA

<http://lattes.cnpq.br/781590718556788>

Tatyane Myllena Souza da Cruz

Universidade Federal do Pará – PPGCTA
Belém-PA

<http://lattes.cnpq.br/4081557788175558>

Gisélia de Sousa Nascimento

Universidade Federal do Pará – PPGCTA
Belém-PA

<http://lattes.cnpq.br/1453354108903547>

Natasha Cunha

Universidade Federal do Pará – PPGCTA
Belém-PA

<http://lattes.cnpq.br/8859299556638131>

Antonio Manoel da Cruz Rodrigues

Universidade Federal do Pará – FEA
Belém-PA

<http://lattes.cnpq.br/7524720020580309>

Helôisa Helena Berredo Reis de Medeiros

Universidade Federal do Pará – FEA
Belém-PA

<http://lattes.cnpq.br/9067574515452039>

RESUMO: O oiti é uma fruta pouco explorada originária da região Nordeste do Brasil sendo utilizada principalmente para produção de polpas e sucos. O processo de secagem permite a conservação dos alimentos por meio da transferência de calor e massa. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização física e físico-química dos frutos de oiti quanto a umidade, cinzas, lipídeos, proteínas, carboidratos e cor e, secar os frutos em *Refractance Window*, liofilizador e estufa, em seguida avaliar a diferença entre os pós obtidos quanto a umidade, atividade de água e cor. Os produtos secos apresentaram baixa umidade e $a_w < 0,4$, favorecendo o aumento da vida útil do produto final. A secagem no liofilizador forneceu produto seco com menor teor de umidade, enquanto que o pó resultante da secagem em estufa apresentou maior umidade. Notou-se que os produtos secos ficaram mais claros que a polpa do fruto *in natura*, ou seja, houve o aumento do parâmetro luminosidade nos pós formados.

PALAVRAS-CHAVE: *Refractance Window*, liofilizador, polpas, físico-química.

CHARACTERIZATION OF OITI *Licania tomentosa* (Benth.) AND COMPARISON OF POWDER OBTAINED BY DIFFERENT DRYING METHODS

ABSTRACT: Oiti is a unexploited fruit from the Northeast of Brazil, mainly used for pulp and juice production. The drying process allows the preservation of food through heat and mass transfer. Therefore, the objective of this work was to perform the physical and physicochemical characterization of oiti fruits, as to moisture, ash, lipids, proteins, carbohydrates and color, and dry the fruits in Refractance Window, freeze drying and drier. Then evaluate the difference between the powders obtained regarding humidity, water activity and color. The dried products presented low humidity and $a_w < 0.4$, favoring the increase of the shelf life of the final product. Drying in the lyophilizer provided dry product with lower moisture content, while the oven drying powder presented higher humidity. It was noted that the dried products were lighter than the pulp of the fresh fruit, ie, there was an increase in the luminosity parameter in the powders formed.

KEYWORDS: Refractance Window, freeze dryer, pulps, physicochemical.

1 | INTRODUÇÃO

Alicania tomentosa (Benth.). Fritsch, conhecida popularmente por Oiti e Oitizeiro, é uma espécie amplamente distribuída na região nordeste do Brasil. A chrysobalanaceae, ordem Rosales e superordem rosiflorae é uma família com distribuição pantropical, principalmente nas Américas tropical e subtropical, na África e na Ásia, incluindo 20 gêneros e mais de 500 espécies (Andrade *et al.* 1998; Barbosa *et al.* 2006).

O fruto oiti apresenta boas características físico-químicas para o processamento e polpa e sucos, sendo um fruto extremamente doce, baixo teor de gordura, altos teores de fibra, pectina, cinzas e ferro (Melo *et al.*, 2010).

Apesar dos múltiplos usos, as informações sobre estudos de secagem dos frutos e da polpa do Oiti são escassas. Na preservação dos alimentos, a secagem é um dos métodos mais antigo de que se tem conhecimento de acordo com Ordóñez *et al.* (2005).

A secagem de produtos alimentícios pode ser definida como um processo simultâneo de transferência de calor e massa entre o produto e o ar de secagem, que consiste na remoção da umidade excessiva contida no interior do produto por meio de evaporação, causada por convecção forçada de ar aquecido, de modo condicionar o alimento a manter a qualidade durante o armazenamento por longos períodos de tempo (Afonso Junior & Corrêa, 1999).

Este trabalho teve como objetivo realizar a caracterização do oiti, além de comparar três métodos de secagem: *Refractance Window*, secagem no liofilizador e em estufa.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos de oiti (*Licania tomentosa*) *in natura* foram coletados no campus da Universidade Federal do Pará – Belém nas coordenadas 1°28'29.1"S 48°27'12.1"W. Os experimentos foram realizados no mesmo local da coleta dos frutos, no prédio de Laboratórios de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Alimentos (LCTEA). Após a lavagem em água corrente e sanitizados com solução de cloro ativo em 100 ppm, os frutos foram despulpados e homogeneizados em um cutter industrial (SIRE) e armazenados à vácuo em embalagem de polietileno de alta densidade em freezer a – 18 °C até o momento da caracterização e dos ensaios de secagem.

Biometria dos frutos

Foram separados 40 frutos para avaliação das dimensões de comprimento e largura em milímetros, através da medição direta com auxílio de paquímetro.

Caracterização Físico-química do Oiti *In Natura*

A composição centesimal do oiti *in natura*, foi determinada de acordo com os procedimentos da AOAC (2016). O teor de umidade foi determinado em estufa a 105 °C até peso constante; as proteínas totais foram determinadas pelo método de Kjeldahl, sendo utilizado o fator 6,25 para calcular o teor protéico; os lipídios totais (extrato etéreo) foram determinados pelo método de extração com éter etílico em aparelho de Soxhlet; as cinzas foram calculadas por gravimetria através da carbonização das amostras e o teor de carboidratos totais foi calculado segundo a Resolução RDC nº 360/2003, por diferença de peso.

Análise Colorimétrica

A análise de cor foi realizada em colorímetro CHROMA METER CR- 400/Marca: KONICA MINOLTA, operando no sistema CIE (L*, a*, b*). O índice de saturação (C*) e o ângulo de tonalidade (h) foram determinados pelo equipamento.

Análise estatística

Todos os resultados das determinações foram submetidos à análise de variância (ANOVA), teste de Tukey ($p \leq 0,05$), ajuste de modelos, utilizando o Software® Statistica Versão 7.0 (STATSOFT INC., 2004).

Métodos de Secagem

Os frutos foram submetidos a três métodos de secagem, sendo eles:

Secagem por Refractance Window: A pasta (amostra) foi adicionada de água destilada em uma proporção de 1:1,5 e então disposta no equipamento com espessura de aproximadamente 2 mm. A secagem foi realizada com base no processo proposto por Castoldi (2012), utilizando o *RW* construído no Laboratório de Medidas Físicas

(LAMEFI/LEQ/UFPA), empregando os princípios do equipamento comercial, com a diferença de operar em regime descontínuo. Os experimentos foram realizados com água de aquecimento a 60 °C por 40 min.

Secagem por liofilização: Para este método de secagem foi utilizado um liofilizador de bancada (Liotop, modelo L101) operando em uma temperatura de – 60 °C e pressão de 400 bar por 36h.

Secagem em estufa: foi realizada em estufa de circulação de ar a 60°C (FANEN LTDA/MODELO 002 CB) por 24h.

Os produtos secos obtidos dos diferentes processos foram armazenados em embalagens à vácuo até o momento das análises.

Para se comparar os métodos de secagem realizados foram determinados o teor de umidade, a atividade de água (a_w), determinada por meio de medida direta a 25 °C, em higrômetro da marca AquaLab Series 3TE da DECAGON, e colorimetria. As análises de umidade e colorimetria estão descritas acima.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os frutos apresentaram formato elipsoide, conforme nos mostra a Figura 1. Em relação ao comprimento e largura dos frutos de oiti, as medidas médias foram de 6,82 cm e 3,66 cm, respectivamente. Estes valores estão próximos ao encontrado por Monteiro *et al* (2011), em seu estudo de caracterização morfológica do fruto (6,16 cm de comprimento e 3,30 cm de largura). Enquanto que Souza *et al.* (2010) obtiveram resultados diferentes apresentando oitis da região do Nordeste com tamanhomaiores, sendo 8,14 cm de comprimento e 4,13 cm de largura.

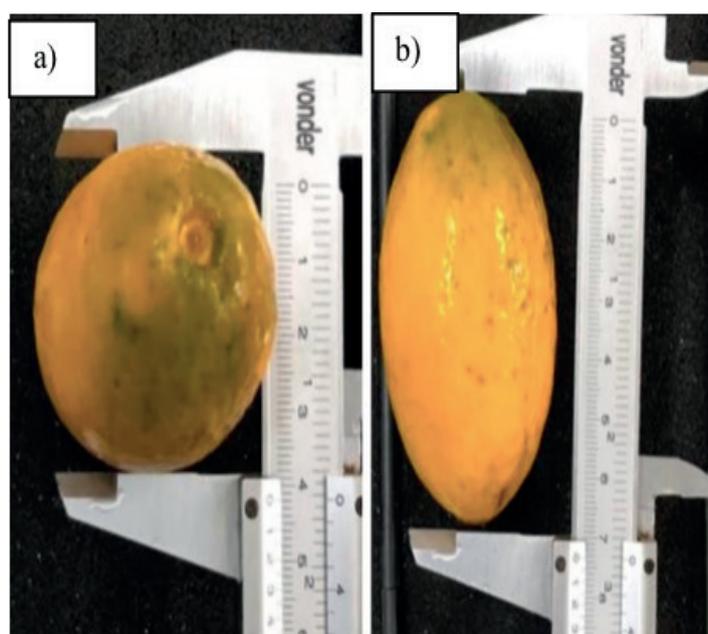


Figura 1: Formato do fruto oiti. a) medição da largura; b) medição do comprimento.

Na Tabela 1 encontra-se a composição centesimal e físico-química da polpa de Oiti. O conteúdo da água encontrada no fruto do oiti no estágio de maturação (“maduro”) foi de 62,35% quantidade próxima ao detectado por Sousa *et al.* (2013) de 72,85% e Teixeira (2011) 72,3 % em suas pesquisas com oiti também maduro. Por outro lado, Souza *et al.* (2010), encontrou menor umidade ao trabalhar com o fruto no estágio de maturação (“de vez”). Esses valores indicam que a mudança na maturação do fruto influencia diretamente o teor de água. A umidade está relacionada às características do fruto como estabilidade, qualidade e composição, além de influenciar na estocagem e embalagem do produto.

O teor de água encontrado no oiti é superior ao detectado em outras frutas como o tucumã que apresenta 52,54% (Azevedo *et al.* 2017) e o uxi 49,57% de umidade (Aragão, 2013).

A quantidade de lipídeos encontrado na polpa foi de 1,96%, valor superior ao relatado por Teixeira (2011), que foi de 0,4% de lipídeos na polpa e 3,73% de lipídeos na casca do oiti.

A polpa do fruto do oitizeiro apresentou 33,06% de carboidratos, valor próximo ao encontrado em outras frutas com características semelhantes como o uxi que apresenta 33,20% de carboidratos (Aragão, 2013).

Enquanto que o teor de cinzas detectado foi de 0,66% equivalente ao exposto por Sousa *et al.* (2013) de 0,69%; porém, bem inferior ao encontrado por Teixeira (2011) e Souza (2010) de 1,4 e 1,5%, respectivamente. O teor de cinzas representa a presença de minerais no fruto. Sendo os principais encontrados cálcio, fósforo, potássio, manganês, ferro e sódio (Teixeira, 2011).

Em relação a outras frutas exóticas, o conteúdo de cinzas do oiti é inferior ao do tucumã, que contém 1,08% (Azevedo *et al.* 2017). Porém próxima ao encontrado no taperebá, 0,76% (Tiburski *et al.* 2011) e no uxi de 0,45% (Aragão, 2013).

Componentes	Resultados	Sousa et al.	Teixeira (2011)	Souza et al. (2010)
Umidade (%)	62,35±0,26	72,85±0,12	72,3±0,9	58,14±0,61
Proteínas(%)	1,97±0,09	–	–	2,25±0,69
Lipídeos (%)	1,96±0,25	–	0,40±0,04	–
Cinzas (%)	0,66±0,47	0,69±0,01	1,4±0,01	1,50±0,04
Carboidratos	33,06±0,00	–	–	–
AW	0,97	0,99	–	–

Tabela 1. Caracterização centesimal da polpa de Oiti.

Quanto ao teor de proteínas, não comum em frutos, no oiti sua presença é significativa apresentando 1,97%. Valor superior ao encontrado por Tiburski *et al.* (2011) no taperebá de 1,06%. Mas inferior ao encontrado em outras frutas como uxi (*Endopleura uchi*. Cuatrec) que apresenta 3,53% de proteínas em seu mesocarpo (Bezerra, 2006).

A polpa estudada apresentou atividade de água (A_w) de 0,97, já esperado por se tratar de polpa de fruta *in natura*. Valor próximo ao encontrado por Sousa et al. (2013) que foi de 0,99, Oliveira et al (2016) ao analisar a polpa de guavira *in natura* encontrou 0,97 de A_w . Logo, está fruta é susceptível a sofrer diversas alterações, em função do elevado teor de água disponível para reações química, bioquímica e microbianas (Fellows, 2006).

A tabela 02 apresenta as médias dos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) da polpa de oiti. Neste trabalho o parâmetro de luminosidade (L^*) foi de 38,76. O $L^* > 70$ apresenta uma considerável luminosidade, logo os frutos exibiram pouca luminosidade, apresentando-se mais escuras. O parâmetro a^* (5,58) sugere a presença da coloração mais esverdeada, enquanto que o valor positivo de b^* (21,4) indica que a cor predominante na polpa do oiti é o amarelo. O valor do croma C^* (22,12) indica a intensidade da cor da polpa e o ângulo de tonalidade (75,38) confirma a tonalidade amarelada da polpa, que pode ser atribuída pela presença de pigmento como os carotenoides. Evidenciando na polpa a coloração amarela e uma sua tendência ao verde.

Sousa *et al* (2013), determinou em sua pesquisa determinou valores diferentes para os parâmetros L^* (61,91), a^* (20,45) e b^* (62,66) na polpa de oiti, concluindo que a perda da coloração verde aponta para o amadurecimento do fruto, além de observar que a polpa do fruto se apresenta mais clara do que a casca.

Na Tabela 3 encontram-se os resultados para os parâmetros de umidade, atividade de água e da análise colorimétrica da polpa de oiti obtida por três diferentes métodos de secagem (liofilização, secagem por estufa e RW à 60°C).

Parâmetros de cor	Valores
L^*	38,76±1,01
a^*	5,58±0,14
b^*	21,4±0,61
C^*	22,12±0,63
H	75,38±0,04

Média ± desvio padrão

Tabela 02: Análise de cor da polpa de oiti.

COMPONENTES	RW à 60°C	LIOFILIZADO	ESTUFA á 60°C
Umidade (%)	16,21 ^a ±0,09	13,43 ^a ±0,04	14,99 ^a ±1,84
A_w	0,33	0,22	0,37
Parâmetros de cor			
L^*	65,52 ^a ±0,26	73,73 ^b ±0,14	55,69 ^c ±0,27
a^*	5,75 ^a ±0,15	2,83 ^b ±0,01	8,08 ^c ±0,71
b^*	32,78 ^a ±0,19	32,03 ^a ±0,26	23,15 ^b ±0,74
C^*	33,28 ^a ±0,21	32,15 ^a ±0,26	24,11 ^b ±1,35
H	80,05 ^a ±0,19	84,94 ^b ±0,07	70,45 ^c ±0,67

Média ± desvio padrão. Letras iguais na mesma linha significa que não houve diferença significativa

Tabela 3. Atividade de água, umidade e calorimetria dos pós secos em RW, liofilização e em estufa.

Observou-se que a umidade dos pós variou de 13,43 a 16,21% nos diferentes processos de secagem. A água presente no alimento é o principal fator que possibilita a deterioração causada por micro-organismos, reações químicas e enzimáticas. Na polpa do oiti *in natura* encontrou-se cerca de 63% de água, com os processos de secagem esse conteúdo diminuiu para menos de 17%. Notou-se que o produto da secagem pelo processo de liofilização apresentou menor umidade. O pó resultante da secagem por *refractance window* teve maior umidade. Entretanto, estatisticamente as umidades dos pós não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$).

De acordo com a Resolução N° 272 de 22 de setembro de 2005 (Brasil, 2005), que dispõe sobre o Regulamento Técnico para produtos de vegetais, produtos de frutas e cogumelos comestíveis, produtos de frutas secas ou desidratadas devem ter no máximo 25% de umidade. Portanto, os produtos dessa pesquisa estão de acordo com a legislação. A baixa umidade é uma das vantagens fornecidas durante a secagem que possibilita o aumento da vida útil do produto final (Celestino, 2010). Pois a perecibilidade de polpas de frutas ocorre principalmente em função da umidade (Milanez, 2016).

Os pós obtidos demonstraram atividade de água abaixo de 0,4. Quanto a isso, alimentos ricos em água com $a_w > 0,9$ apresentam seu nutriente diluídos, servindo como substratos para micro-organismos. Entre 0,4 e 0,8 de a_w pode ocorrer reações químicas e enzimáticas no alimento resultando no aumento na concentração de reagentes. Já a_w próximo de 0,6 significa reduzido ou nenhum crescimento microbiano (Celestino, 2010). Uma vez que atividade de água presente no alimento caracteriza a água disponível para que reações químicas, bioquímicas e microbianas aconteçam causando alterações no alimento (Tadini *et al.* 2016). Oliveira *et al.* (2016) reporta $a_w < 0,6$ na polpa liofilizada de guavira. Apesar das vantagens oriundas da secagem, diversas mudanças podem ser observadas no produto final com relação ao *in natura*, sejam elas químicas ou físicas. Dalmau *et al.* (2017) ao estudar maçãs congeladas e liofilizadas observou os decréscimos no conteúdo total de polifenóis e atividade antioxidante. Além disso, são notadas mudanças na coloração do alimento. Neste sentido de acordo com o exposto na tabela 03, os diferentes processos de secagem resultaram em alterações na coloração dos pós obtidos. Estas mudanças também podem ser observadas na Figura 2.

Em relação a mudança na coloração, observou-se o clareamento do produto em relação a polpa do fruto *in natura*, expresso pelo aumento no parâmetro de luminosidade (L^*). A luminosidade dos pós diferiu significativamente entre si. Sendo o pó obtido por meio da liofilização o que se apresentou mais claro e o da estufa obteve menor luminosidade.

Quanto a coordenada a^* os valores apresentaram diferenças estatísticas entres

os métodos de secagem. Porém, este parâmetro para o pó resultante da secagem em RW, manteve-se mais próximo ao valor encontrado na polpa *in natura*.

Não foram evidenciadas diferenças significativas estatisticamente nos parâmetros b^* e C entre as amostras liofilizadas e secas no RW, aumento das coordenadas sugerindo a presença de pós com coloração amarelada mais intensa se comparado ao pó obtido pela secagem na estufa, que apresentou menor croma (C) e b^* , mantendo resultados mais próximos ao encontrado na polpa *in natura*, isso implica que, de maneira geral, a secagem na estufa ocasionou menores alterações na coloração.

O ângulo de matriz (H) dos pós permanece próximo a 90° , o que corresponde a cor amarela. Como observado em outros alimentos como o grão de milho (KLJAK *et al.* 2014).

4 | CONCLUSÃO

Por meio desta pesquisa foi possível notar a escassez de trabalhos relacionados ao oiti, ainda que seja uma fruta que apresente alto potencial nutritivo e tecnológico. O fruto apresenta-se rico em carboidratos e uma quantidade significativa de proteínas. A coloração amarelada da polpa sugere a presença de pigmentos como os carotenoides.

Os produtos secos apresentaram parâmetro luminosidade diferentes, o que indica que a secagem por liofilização proporciona pós com a coloração mais clara. De acordo com a quantidade de umidade e a_w , os pós também estão de acordo com os parâmetros para serem considerados microbiologicamente seguros.

Os métodos portanto, fornecem perspectivas quanto o uso do oiti em aplicações industriais, desenvolvimento de novos produtos, aproveitamento e disponibilidade do fruto, não dependendo de safra, pela vida de prateleira prolongada que a secagem oferece.

O método de secagem mais adequado pode ser definido pelo objetivo da secagem, o RW possibilitou a obtenção de um produto seco em pouco tempo, reduzindo assim os custos além de ser um método de fácil manipulação. A liofilização demandou maior quantidade de tempo, aumentando os custos da operação, entretanto, o produto obtido apresentou baixa umidade e a_w , além da coloração mais clara do produto seco. Já o produto obtido por secagem em estufa, devido ao tempo e temperatura utilizada, além da cor escura observada, pode ter tido maior perda de compostos nutricionais termossensíveis.

REFERÊNCIAS

AFONSO JÚNIOR, P.C.; CORRÊA, P.C. Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão. **Revista Brasileira de Engenharia agrícola e ambiental**, v.3, n.3, p.349-353, 1999.

ANDRADE, E.H.A.; ZOGHBI, M. G. B; MAIA, J. G. S. Constituintes voláteis dos frutos de *licania tomentosa* Benth. **Acta amazônica**, v. 28, p.55-58, 1998.

A.O.A.C. Association of Official analytical Chemists. Official methods of analysis of **AOAC International**. 20 ed. 2016.

ARAGÃO, A. B. **Caracterização bioquímica e centesimal das espécies *Astrocaryum vulgare* Mart. (tucumã) e *Endopleura uchi* (Huber) Cuatrec. (uxi) nativas da região Amazônica**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara –SP, 2013.

AZEVEDO, S. C. M; VIEIRA, L. M.; MATSUURA, T.; SILVA, G. F.; DURVOISIN JUNIOR, S.; ALBUQUERQUE, P. M. Estudo da conservação das propriedades nutricionais da polpa de tucumã *in natura* e embalada a vácuo. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v.20 e2016107, 2017.

BARBOSA, W.L. R, PERES, A.; GALLORI, S.; VINCIERI, F. F. Determination of myricetin derivatives in *chrysobalanus icco* L. (chrysobalanaceae). **Rev. Bras. Farmacogn.** v.16, p.333-337, 2006.

BEZERRA, V. S.; PEREIRA, S. S. C.; FERREIRA, L. A. M. Caracterização físicas e físico-químicas do uxi (*Endopleura uchi* Cuatrec). Embrapa Amapá. 3º **Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. Varginha, 2006.

BRASIL. ANVISA- **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução RDC nº 272, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para Produtos de Vegetais, Produtos de Frutas e Cogumelos Comestíveis. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005.

CASTOLDI, M. **Estudo do Processo de Secagem de Polpa de Tomate por Refractance Window**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

CELESTINO, S. M. C. **Princípio da secagem de alimentos**. Embrapa Cerrado. Planaltina, DF. 2010.

DALMAU, M. E.; BORNHORST, G. M.; ELIM, V.; ROSSELLÓ, C.; SIMAL, S. Effect of freezing, freeze drying and convective drying on in vitro gastric digestion of apples. **Food Chemistry**. v. 215, n.15, p.7-16, 2016

FELLOWS, P. J. (2006), **Tecnologia do processamento de Alimentos: Princípios e Prática**. 2ed. Porto Alegre: Artmed.

KLJAL, K.; GRBESA, D.; KAROLYI, D. Reflectance colorimetry as a simple method for estimating carotenoid content in maize grain. *Journal of Cereal Science*. v. 59, n.2, p. 109-111, 2014.

MELO, P. C, B. BARROSO, A. P. LIMA, A. M. SILVA, I. M; ALMEIDA, E. C. B. **Caracterização Física e Físico-química de Frutos do Oiti. (*licania tomentosa*). cultivado no vale do são Francisco**. CONNEPI. Instituto Federal de Alagoas, 2010

MILANEZ, J. T.; NEVES, L. C. ; SILVA, P. M. C. ; BASTOS, V. J. ; SHAHAB, M.; COLOMBO, R. C.; ROBERTO, S. R. Pre-harvest studies of buriti (*Mauritia flexuosa* L.F.), a Brazilian native fruit, for the characterization of ideal harvest point and ripening stages. **Scientia Horticulturae**, v. 202, p. 77–82, 2016.

MINOLTA. Precise color communication: color control from perception to instrumentation. **Japan: Minolta Co.Ltda**, p. 57, 1998.

OLIVEIRA, S.V.; SANJINEZ-ARGANDOÑA, E.J.; OSHIRO, M. A. CARNEVALI, T. O.; HONORATO, G.

A. Desidratação da polpa de *Campomanesia adamantium* cambess. O. Berg por liofilização”. **Interbio**, v. 9, p. 22-27, 2016.

ORDÓÑEZ, A.O. Tecnologia de alimentos. Artmed: São Paulo, v.2. 228p, (2005),

SOUSA, E. P.; SILVA, L. M. M.; SOUSA, F. C.; MARTINS, J. J. A.; GOMES, J. P. Características físicas e físico-química dos frutos de oiti. **Tecnol. & Ciên. Agropec.** João Pessoa, Número especial, v.7, p. 39-43, 2013.

SOUZA, G.S.; SILVA, M.C.; ANDRADE, K. M. N. S. S.; MISKINIS, R. A. S.; SOARES, F.O.; AZEVEDO, L.C. Determinação físico-química do oiti (*Licania tomentosa*) encontrado no vale do São Francisco (Petrolina PE). 9. **Anais** do XI Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e inovação (CONNEPI), Maceió., 2010.

STATSOFT, Inc. STATISTICA (data analysis software system), version 7, 2004.

TADINI, C. C.; TELIS, V. R. N.; MEIRELLES, A. J. A.; PESSOA-FILHO, P. A. **Operações unitárias na indústria de alimentos**. v. 2 São Paulo-SP: Editora LTC, p. 652., 2016.

TEIXEIRA, L.L. **Análises bromatológicas e fitoquímicas em frutos de *Licania tomentosa* (Benth) frisch**. Dissertação (Mestrado em química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 108p. 2011.

TIBURSKI, J. H.; ROSENTHAL, A.; DELIZA, R.; GODOY, R.O., PACHECO, S. Nutritional properties of yellow mombin (*Spondias mombin* L.) pulp. **Food Research International**. v.44, n.7, p. 2326-2331, 2011.

EFEITO DO TEOR E DO TIPO DE DOPANTE (Mg OU Mn) NAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE FERRO DESTINADOS A WGRS

Data de aceite: 11/03/2020

Larissa Soares Lima

Universidade Federal da Bahia, UFBA
Salvador - Bahia

Mariana Santos Rodrigues

Universidade Federal da Bahia, UFBA
Salvador - Bahia

Rodrigo Ribeiro de Souza

Universidade Salvador, UNIFACS
Salvador - Bahia

Maurício de Almeida Pereira

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia Baiano
Catu - Bahia

Maria Luiza Andrade da Silva

Universidade Federal da Bahia, UFBA
Salvador - Bahia

RESUMO: Os óxidos de ferro são amplamente utilizados como catalisadores na reação de WGRS (*water gas reaction shift*). No entanto, esses materiais podem sinterizar e desativar durante o processo, fazendo-se necessário melhorar as suas propriedades texturais. É conhecido que a adição de dopante e o uso de diferentes métodos de síntese podem influenciar nas características texturais do sólido. Dessa forma, nesse trabalho foram sintetizados catalisadores baseados em óxido

de ferro dopados com magnésio ou manganês, utilizando o método de co-precipitação. Através da difração de raios X observou-se a presença das fases cristalinas do óxido de ferro com estrutura romboédrica da hematita e cúbica da magnetita, assim como as possíveis fases cúbica do óxido de magnésio, ferrita de magnésio, óxido de manganês ou trióxido de dimanganês. Através dos espectros de infravermelho foram evidenciadas as bandas de absorção características das ferritas e dos demais compostos presentes na amostra. A adição do magnésio e do manganês proporcionou o aumento da área da superficial específica dos sólidos, destacando-se a razão 2:1, evidenciando que a presença desses dopantes foi benéfica para a propriedade textural dos mesmos.

PALAVRAS-CHAVE: Catálise, Óxido de Ferro, Óxido de Magnésio, Óxido de Manganês, Hidrogênio.

ABSTRACT: Iron oxides are widely used as a catalyst in the WGRS (*water gas reaction shift*) reaction. However, these materials may sinter and deactivate during the process, making it necessary to improve their textural properties. It is known that the addition of the dopant and the use of different synthesis methods may influence the textural characteristics of the solid. Thus, in this work were synthesized catalysts

based on magnesium or manganese doped iron oxide, using the co-precipitation method. X-ray diffraction showed the presence of crystalline phases of iron oxide with rhombohedral structure of hematite and cubic magnetite, as well as the possible cubic phases of magnesium oxide, magnesium ferrite, manganese oxide or dimanganese trioxide. The infrared spectra showed the characteristic absorption bands of ferrite and other compounds present in the sample. The addition of magnesium and manganese increased the specific surface area of the solids, highlighting the 2:1 ratio, showing that the presence of these dopants was beneficial to their textural property.

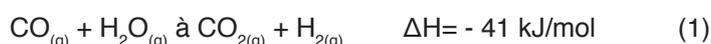
KEYWORDS: Catalysis, Iron oxide, Magnesium Oxide, Manganese Oxide, Hydrogen.

1 | INTRODUÇÃO

No momento atual, há uma grande necessidade em reduzir as emissões de dióxido de carbono, liberados em maior parte através do uso de combustíveis fósseis, os quais são responsáveis pelas alterações climáticas e contribuem com o aquecimento global. Como solução, propõe-se a utilização de combustíveis alternativos que sejam tecnicamente e economicamente viáveis, aceitáveis de acordo com as normas ambientais e com alta disponibilidade (ADHIKARI; FERNANDO; HARYANTO, 2007). Dessa forma, o hidrogênio compreende um combustível alternativo atraente, uma vez que possui alto teor energético (122 kJ/g) e contribui para o desenvolvimento sustentável, uma vez que quando combinado com o oxigênio (O₂) em uma célula combustível, a energia química presente na ligação H-H é liberada, produzindo apenas água (CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2017).

Além de poder ser utilizado como combustível, o hidrogênio é uma matéria prima importante para a indústria petroquímica, empregado em diversos processos como produção de amônia e outros fertilizantes nitrogenados, nas reações de hidrogenação, hidrodessulfurização, síntese de metanol, etanol, éter dimetilico (DME) e em menor escala no refino de metais, como o níquel, tungstênio, molibdênio, cobre, zinco, urânio e chumbo (SHARMA; GHOSHAL, 2015).

As principais fontes de produção de hidrogênio são a reforma a vapor do gás natural, a oxidação parcial do petróleo e a gaseificação a vapor do carvão (JHA et al., 2015). Mais de 95 % do suprimento mundial de hidrogênio é produzido através da reforma de combustíveis fósseis seguidos pela reação de deslocamento de monóxido de carbono com o vapor d'água (*Water Gas Shift Reaction - WGSR*), apresentada na Equação 1 (Damma; Smirniotis, 2018; FUENTES et al., 2014).



A *WGSR* é uma reação química exotérmica reversível, acompanhada de um catalisador, em que o monóxido de carbono reage com vapor d'água produzindo

dióxido de carbono e gás hidrogênio, sendo favorecida pelo excesso de vapor (Damma; Smirniotis, 2018; FUENTES et al., 2014; TAO et al., 2007). O processo é operado sobre pressões de 1 a 6MPa sob altas temperaturas, a fim de superar a cinética lenta da reação, embora a reação seja moderadamente exotérmica. Dessa forma, uma temperatura mais baixa irá favorecer o equilíbrio na direção da produção de hidrogênio (CUI et al., 2019).

Os reatores utilizados para a *WGRS* são normalmente adiabáticos, com a temperatura aumentando ao longo do leito do catalisador, visto que a reação é exotérmica. Se não for necessário obter um hidrogênio de alta pureza, os reatores utilizados são de estágio único, e de dois estágios, caso seja necessário obter hidrogênio de alta pureza (CHRISTOFORIDIS; FORNASIERO, 2017).

Considerando aspectos termodinâmicos e cinéticos, e para se obter conversões viáveis do ponto de vista econômico, a *WGRS* é conduzida industrialmente em dois estágios conhecidos como *HTS* (*high temperature shift*) e *LTS* (*low temperature shift*). O primeiro estágio opera com temperaturas entre 320 - 450 °C, enquanto o segundo é conduzido entre 190 - 250 °C. No primeiro estágio o catalisador mais usado industrialmente é à base de óxido de ferro dopado com cromo e no segundo estágio o catalisador mais usado industrialmente é a base de alumina dopada com zinco e cobre (Damma; Smirniotis, 2018; JHA et al., 2015; BALAT, 2008).

Os catalisadores à base de ferro utilizados para a etapa de *HTS* foram uns dos primeiros catalisadores heterogêneos aplicados nesta reação, visto que podem suportar quantidades de enxofre e são bastantes resistentes à sinterização e a vários venenos, quando comparados com outros sistemas (FUENTES et al., 2014; TAO et al., 2007; YANG, 2004). Esses materiais são comercializados na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e são reduzidos *in situ* para formar a magnetita (Fe_3O_4), a fase ativa. Em plantas de reforma o próprio gás de processo, uma mistura de monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e metano, é usado na redução do catalisador. Essa redução é exotérmica e deve ser controlada, de modo a evitar danos ao catalisador e ao reator. Em processos industriais, a reação é controlada pela adição de excesso de vapor d'água, o que aumenta os custos de operação (Patra; Sheth, 2019; FUENTES et al., 2014).

Durante a etapa de *HTS* observa-se um declínio na atividade catalítica desses materiais, ao longo da sua vida útil, que pode ser atribuído à diminuição da área superficial específica. Além disso, a elevada toxicidade de espécies contendo cromo, como o $\text{Cr}6+$, aliado as restrições ambientais impostas por alguns países ao descarte desses compostos, tem incentivado novas pesquisas em sistemas isentos desse metal (GRADISHER; DUTCHER; FAN, 2015; LIU et al., 2002).

Dessa forma, existe uma demanda pelo desenvolvimento de novos catalisadores não tóxicos e ambientalmente amigáveis, que apresentem área superficial específica elevada, que sejam estáveis e que possam operar sob baixos conteúdos de vapor d'água, o que tem motivado o desenvolvimento de muitos trabalhos (Damma; Smirniotis,

2018; FUENTES et al., 2014; LIU et al., 2002; ARAUJO; RANGEL, 2000).

O efeito de diferentes dopantes sobre as propriedades texturais e sobre o desempenho de catalisadores baseados em óxidos de ferro tem sido estudado por diversos pesquisadores. Apesar de diversos sistemas terem sido ativos na reação de *HTS*, os catalisadores a base de óxido de ferro e cromo ainda são largamente utilizados industrialmente, devido às propriedades catalíticas e ao custo relativamente baixo desse sistema (Patra; Sheth, 2019; Damma; Smirniotis, 2018; FONSECA; ALBUQUERQUE; SOUZA, 2007; ARAUJO; RANGEL, 2000).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a presença e o teor do magnésio ou manganês, nas propriedades dos catalisadores baseados em óxido de ferro, que podem ser utilizados na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água.

2 | METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

Os catalisadores baseados em óxidos de ferro foram sintetizados pelo método de co-precipitação, variando-se o teor do dopante, magnésio ou manganês, mantendo as razões ferro/dopante 2, 5, 10, 20, totalizando 9 amostras (incluindo o óxido de ferro puro).

No processo de síntese por co-precipitação os sais precursores (nitratos de ferro e magnésio) foram adicionados lentamente a um béquer sob agitação constante, junto com o agente precipitante (hidróxido de sódio), mantendo o pH em 9. Após a precipitação, os sólidos foram deixados em maturação por 30 min, posteriormente lavados com água deionizada, secos na estufa à 120 °C por 12h e calcinados por 4h à 500 °C, obtendo-se assim os respectivos óxidos. O procedimento de síntese foi aplicado igualmente para os catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com manganês, mudando apenas o sal precursor. As amostras sintetizadas foram nomeadas da seguinte forma: Fe, Fe/Mg 2, Fe/Mg 5, Fe/Mg 10, Fe/Mg 20, Fe/Mn 2, Fe/Mn 5, Fe/Mn 10, Fe/Mn 20, de acordo com o tipo e teor do dopante.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier utilizando-se espectrofotômetro da Perkin Elmer 100 FT-IR, modelo spectrum 100S, operando na região de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações por espectro. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é um procedimento fundamentado na análise das alterações do modo vibracional das moléculas ao absorverem radiação eletromagnética, aumentando tais vibrações. Esta técnica permite identificar os átomos e/ou grupos funcionais presentes na superfície do catalisador a partir dos

valores de absorção de cada elemento, os quais apresentam valores específicos (NIEMANTSVERDIET, 2007).

Os difratogramas de raios X foram obtidos empregando-se um difratômetro Shimadzu, modelo XD3A, usando radiação de CuK- α , gerada a 30 kV e 20 mA e filtro de níquel. A amostra, em forma de pó, foi colocada numa lâmina de vidro e, em seguida exposta à radiação, sobre o goniômetro, com varredura de 20° a 80° a uma velocidade de 2 graus/minuto. Os resultados foram comparados com trabalhos anteriores e com a base de dados do *JCPDS – International Center of Diffraction. Data*.

As áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores foram calculadas a partir do método matemático Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), utilizando-se um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2020, por adsorção de nitrogênio. Esta técnica reproduz a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, dessa forma a área de um catalisador usando um gás inerte (nitrogênio) é quantificada, com sua unidade dada em m²/g (FOGLER, 2013).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os grupos funcionais presentes nas amostras foram identificados pela espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros das amostras de óxido de ferro sem dopante calcinado e não calcinado, estão apresentados na Figura 1.

Na Figura 1, pode-se observar, nos espectros de ambas as amostras, a presença das bandas características do óxido de ferro (500 cm⁻¹). Também foram encontradas bandas referentes aos íons hidroxila provenientes da água (3400cm⁻¹), e do agente precipitante (1602 cm⁻¹), assim como dos íons nitratos (1385 cm⁻¹). No entanto, essas bandas foram menos evidentes na amostra calcinada, demonstrando que o processo de calcinação foi eficiente para a remoção de parte desses íons (GONÇALVES; OLIVEIRA; GUERREIRO, 2008). O efeito da calcinação também foi evidenciado para as outras amostras sintetizadas, independente do tipo e teor do dopante.

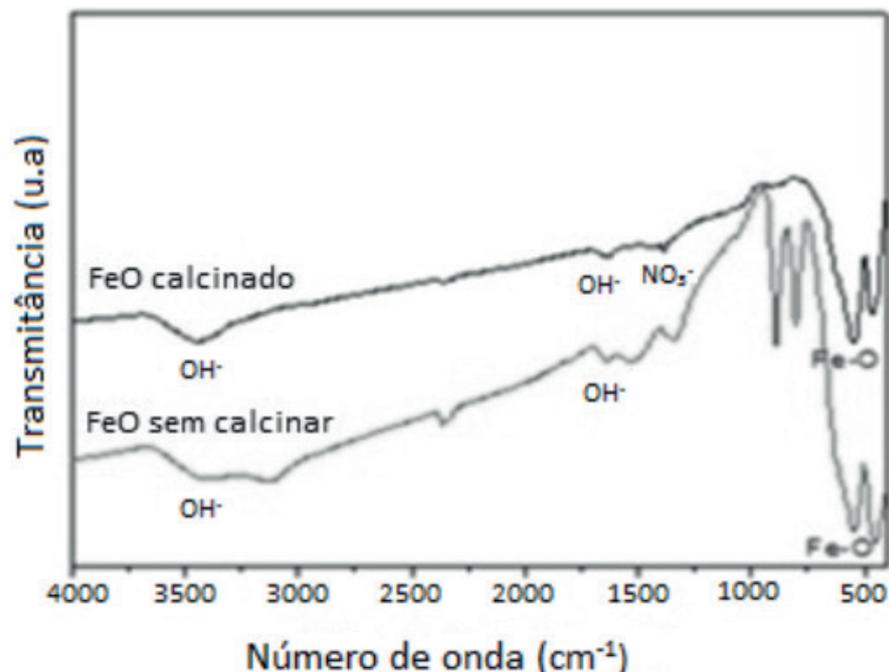


Figura 1. Curvas de FTIR do óxido de ferro sem dopante calcinado e sem calcinar.

A Figura 2 apresenta os espectros das amostras Fe/Mn 5, Fe/Mg 5, Fe/Mn 20 e Fe/Mg 20, após a calcinação. Foi possível observar, em todos os espectros, a presença da banda característica do óxido de ferro, na faixa de 400-800 cm^{-1} . Foram identificadas as bandas referentes à presença de água (3600-3000 cm^{-1}) e do agente precipitante (1602 cm^{-1}) (MORALES et al., 1998) Além disso, foi possível identificar também a presença de bandas correspondentes aos íons nitratos (1385 cm^{-1}), justificada pela utilização do nitrato de ferro, magnésio e manganês, na etapa de síntese (FERNANDES; KAWACHI, 2010). Pode-se observar que o perfil dos espectros para cada conjunto de amostra foi similar entre si, independente do teor de manganês ou magnésio no sólido. Os mesmos grupos funcionais presentes na amostra de óxido de ferro sem dopante (Figura 1) foram evidenciados nas amostras do óxido de ferro dopado (GONÇALVES; OLIVEIRA; GUERREIRO, 2008 ; SUAVE; LEME; MOREIRA, 2015).

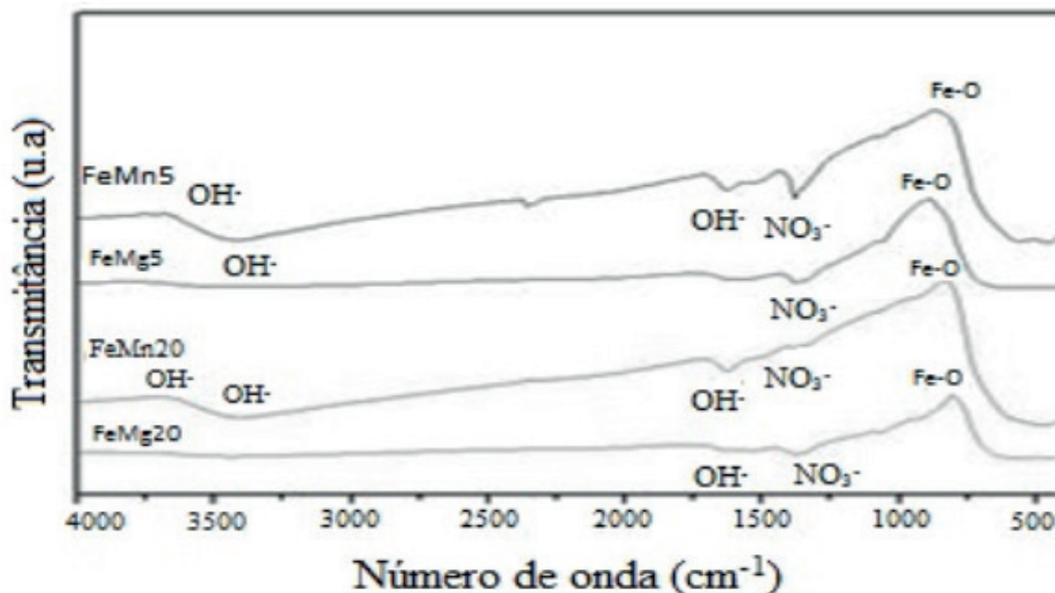


Figura 2. Curvas de FTIR dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com diferentes razões molares de manganês (Fe/Mn 5; Fe/Mn 20) e de magnésio (Fe/Mg 5; Fe/Mg 20).

Os difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com magnésio e manganês são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Através da análise qualitativa da Figura 3, pode-se observar no difratograma da amostra de ferro sem dopante (Fe) a presença de picos referentes à fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), com estrutura do tipo romboédrica ($24,1^\circ$, $33,1^\circ$, $35,5^\circ$, $40,9^\circ$, $49,5^\circ$, $54,1^\circ$, $57,5^\circ$, $64,0^\circ$, $71,9^\circ$), e à fase magnetita (Fe_3O_4), com estrutura cúbica ($29,9^\circ$, $43,2^\circ$, $62,5^\circ$), de acordo com as fichas ICSD (015840) e ICSD (050567), respectivamente. Além disso, os picos referentes às fases hematita e magnetita do óxido de ferro também foram identificadas nos difratogramas das amostras dopadas com magnésio. A magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possuem estruturas cristalográficas semelhantes, do tipo espinélio, não sendo possível então diferenciá-las pelos difratogramas. No entanto, a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é um sólido de cor marrom e a Fe_3O_4 apresenta uma coloração preta. Dessa forma, a partir da cor das amostras obtidas, conclui-se que a espécie predominante na amostra Fe/Mg 5:1 pode ser a maghemita e nas demais magnetita (SUAVE; LEME; MOREIRA, 2015; YAMAURA et al., 2004; HEITMANN et al., 2014).

Ademais, nas amostras de óxido de ferro dopadas com magnésio, foram identificadas fases referentes ao óxido de magnésio, com estrutura cúbica cristalina ($62,8^\circ$ e $43,1^\circ$) e à ferrita de magnésio com estrutura cúbica cristalina ($30,2^\circ$; $35,5^\circ$; $43,1^\circ$; $57,3^\circ$; $62,8^\circ$), conforme as fichas ICSD (064930) e ICSD (076176), respectivamente.

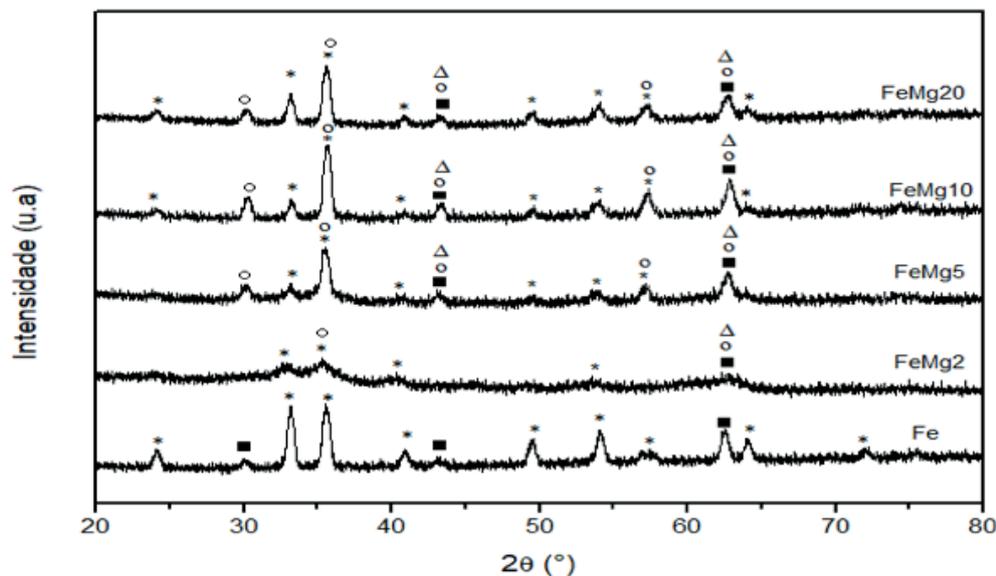


Figura 3. Difrátogramas de raios X do óxido de ferro (Fe) e dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com magnésio, em diferentes razões molares. (*) fase hematita com estrutura romboédrica; (■) fase magnetita com estrutura cúbica; (Δ) óxido de magnésio com estrutura cúbica; (○) ferrita de magnésio com estrutura cúbica.

A partir dos difratogramas de raios X dos catalisadores de óxido de ferro dopados com manganês, apresentados na Figura 4, foram identificadas nas amostras Fe/Mn 10 e Fe/Mn 20, as fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), com estrutura do tipo romboédrica ($49,0^\circ$; $53,7^\circ$; $57,2^\circ$; $63,4^\circ$; $71,3^\circ$), magnetita (Fe_3O_4), com estrutura cúbica ($62,0^\circ$), óxido de manganês com estrutura cúbica ($35,2^\circ$; $40,2^\circ$; $69,0^\circ$) e o trióxido de dimanganês com estrutura cúbica ($23,5^\circ$; $32,7^\circ$; $74,9^\circ$), de acordo com as fichas ICSD (015840), ICSD (050567), ICSD (018006) e ICSD (009090), respectivamente. Por outro lado, foi possível perceber que as amostras com maiores teores de manganês (Fe/Mn 2 e Fe/Mn 5) apresentaram características amorfas, indicando que houve uma redução na cristalinidade dos sólidos com o aumento do teor de manganês ou uma diminuição no tamanho de partícula.

Analisando os espectros das Figuras 3 e 4, pode-se concluir que fases cristalinas do óxido de ferro não sofreram alterações, independente do tipo de dopante utilizado.

Os valores de área superficial específica do óxido de ferro dopado estão apresentadas na Tabela 1. A amostra do óxido de ferro sem dopante apresentou um valor de área de $16 \text{ m}^2/\text{g}$. Pode-se constatar que a adição do magnésio e manganês levou a um aumento nesse valor, independente do teor do dopante. Em todos os casos, a presença do manganês favoreceu a elevação da área superficial específica, em comparação com as amostras contendo magnésio, com exceção da combinação Fe/dopante 10. A amostra Fe/Mn 2 apresentou maior valor de área superficial específica, indicando que a presença desse dopante, nesta proporção, é benéfica na propriedade textural desses sólidos.

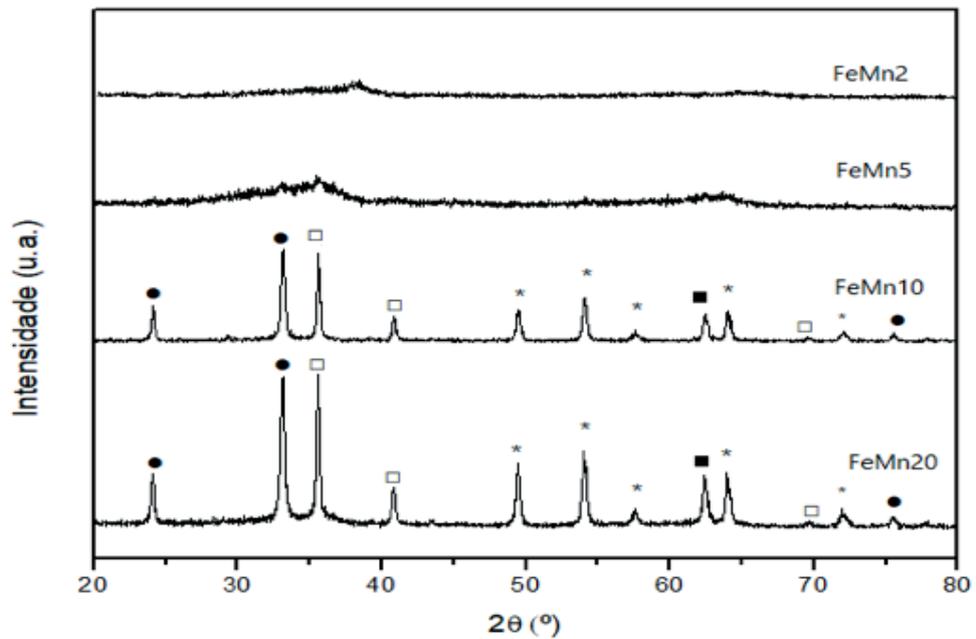


Figura 4. Difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com manganês em diferentes razões molares (*): fase hematita; (◻): fase magnetita; (◻): óxido de manganês com estrutura cúbica; (●): trióxido de dimanganês com estrutura cúbica.

Amostras (Fe/Mg)	Sg (m ² /g)	Amostras (Fe/Mn)	Sg (m ² /g)
Fe/Mg 2	82	Fe/Mn 2	155
Fe/Mg 5	64	Fe/Mn 5	121
Fe/Mg 10	47	Fe/Mn 10	18
Fe/Mg 20	35	Fe/Mn 20	80

Tabela 1. Valores de áreas superficiais específicas dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com magnésio e manganês em diferentes razões molares.

4 | CONCLUSÕES

A partir dos procedimentos experimentais realizados foi possível notar que a adição do magnésio e manganês no óxido de ferro ocasionou algumas modificações nas propriedades do óxido. Os espectros do FTIR apresentaram resultados similares, independente do dopante utilizado. Nos difratogramas de raios X dos catalisadores baseados em óxido de ferro dopados com magnésio, observou-se uma maior variedade de estruturas cristalinas. Por outro lado, catalisadores dopados com manganês (Amostras Fe/Mn 2 e Fe/Mn5) apresentaram estruturas amorfas, indicando que um menor teor do óxido de manganês contribui para formação de estruturas cristalinas. No entanto, a dopagem do óxido de ferro com manganês levou a um aumento da área superficial específica do sólido, em comparação aos catalisadores dopados com magnésio. Dessa forma, pode-se concluir que a presença do magnésio e manganês é benéfica para a propriedade textural do óxido de ferro, conduzindo a formação de sólidos com elevada área superficial específica, com relação ao óxido puro.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; HARYANTO, A. **Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts**. *Catalysis Today*, [s.l.], v. 129, n. 3-4, p.355-364, 15 dez. 2007. Elsevier BV.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X**. *Cerâmica*, [s.i.], v. 48, n. 305, p.34-37, mar. 2002.
- ARAUJO, G. C.; RANGEL, M. C. **An environmental friendly catalyst for the high temperature shift reaction**. *Studies In Surface Science And Catalysis*, [s.l.], p.1601-1606, 2000. Elsevier.
- BALAT, M. **Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems**. *International Journal of Hydrogen Energy*, [s.l.], v. 33, n. 15, p.4013-4029, ago. 2008. Elsevier BV.
- CHRISTOFORIDIS, K. C.; FORNASIERO, P. **Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply**. *Chemcatchem*, [s.l.], v. 9, n. 9, p.1523-1544, 27 mar. 2017. Wiley.
- CUI, X.; SU, H.; CHEN, R.; YU, L.; DONG, J.; MA, C.; WANG, S.; LI J.; YANG, F.; XIAO, J.; ZHANG, M.; MA, D.; DENG, D.; ZHANG, D. H.; TIAN Z.; BAO, X. **Room-temperature electrochemical water-gas shift reaction for high purity hydrogen production**. *Nature Communications*, [s.l.], v. 10, n. 1, p.1-8, 8 jan. 2019. Springer Nature.
- DAMMA, D.; SMIRNIOTIS, P. G. **Recent advances in iron-based high-temperature water-gas shift catalysis for hydrogen production**. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 21, p.103-110, sep. 2018. Elsevier BV.
- FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y. **Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão**. *Química Nova*, [s.i.], v. 33, n. 6, p.1242-1246, 3 maio 2010.
- FONSECA, J. S. L.; ALBUQUERQUE, R. V. T.; SOUZA, M. O. G. **Catalytic properties of iron oxides impregnated with copper acetate**. *Reaction Kinetics And Catalysis Letters*, [s.l.], v. 91, n. 1, p.127-130, jun. 2007. Springer Nature.
- FUENTES, E. M.; CADETE S. A.; FRANCISCO J.; PRAKASH, S.; FARO JR, A. C.; FREITAS, S. T.; ASSAF, J. M.; RANGEL, M. C. **The effect of metal content on nickel-based catalysts obtained from hydrotalcites for WGS in one step**. *International Journal Of Hydrogen Energy*, [s.l.], v. 39, n. 2, p.815-828, jan. 2014. Elsevier BV.
- GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. **Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH**. *Química Nova*, [s.i.], v. 31, n. 3, p.518-522, 08 nov. 2008.
- GRADISHER, L.; DUTCHER, B.; FAN, M.; **Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction**. *Applied Energy*, [s.l.], v. 139, p.335-349, fev. 2015. Elsevier BV.
- HEITMANN, A. P.; SILVA, G. C.; PAIVA, P. R. P.; FERREIRA, A. M. **Síntese e caracterização de compósito magnético nanoestruturado contendo óxido de manganês para remoção de íons Cd(II) do meio aquoso**. *Cerâmica*, [s.i.], v. 60, p.429-435, 2014.
- JHA, Ajay.; JEONG, D. W.; SHIM, J. O.; JANG, W. J.; LEE, Y. L.; RODE, C. V.; ROH, H. S. **Hydrogen production by the water-gas shift reaction using CuNi/Fe₂O₃ catalyst**. *Catalysis Science & Technology*, [s.l.], v. 5, n. 5, p.2752-2760, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).
- LIU, Y.; HAYOKAWA, T.; SUZUKI, K.; HAMAKAWA, S.; TSUNODA, T.; ISHII, T.; KUMAGAI, M. **Highly**

active copper/ceria catalysts for steam reforming of methanol. Applied Catalysis A: General, [s.l.], v. 223, n. 1-2, p.137-145, 10 jan. 2002. Elsevier BV.

MORALES, M. P.; MUNOZ-AGUADO, M. J.; GARCIA-PALACIOS, J. L.; LAZARO, F. J.; SERNA, C. J. **Coercivity enhancement in γ -Fe₂O₃ particles dispersed at low-volume fraction.** Journal Of Magnetism And Magnetic Materials, [s.l.], v. 183, n. 1-2, p.232-240, mar. 1998. Elsevier BV.

NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Spectroscopy in Catalysis.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.

Patra, T. K.; Sheth, P. N. **Biomass gasification coupled with producer gas cleaning, bottling and HTS catalyst treatment for H₂-rich gas production.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, n. 23, p. 11602-11616, maio 2019. Elsevier BV.

SHARMA, S.; GHOSHAL, S. K. **Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications.** Renewable And Sustainable Energy Reviews, [s.l.], v. 43, p.1151-1158, mar. 2015. Elsevier BV.

SILVA, C. L. S.; MARCHETTI, S. G.; JUNIOR, A. C. F.; SILVA, T. F. S.; ASSAF, J. M.; RANGEL, M. C. **Effect of gadolinium on the catalytic properties of iron oxides for WGS.** Catalysis Today, [s.l.], v. 213, p.127-134, set. 2013. Elsevier BV.

SOUZA, M. O. G.; QUADRO, E. B.; RANGEL, M. C. **Propriedades Texturais e Catalíticas de Óxidos de Ferro contendo Cromo e Cobre.** Química Nova, [s.l.], v. 21, n. 4, p.428-433, 08 out. 1998.

SUAVE, J.; LEME, L. B.; MOREIRA, R. F. P. M. **Catalisadores de óxido de ferro dopados com metais de transição aplicados na ozonização catalítica do corante safira procion.** Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, [s.l.], p.1-8, fev. 2015. Editora Edgard Blücher.

TAO, Z.; YANG, Y.; DING, M.; LI, T.; XIANG, H.; LI, Y. **Effect of calcination behaviors on precipitated iron–manganese Fischer–Tropsch synthesis catalyst.** Catalysis Letters, [s.l.], v. 117, n. 3-4, p.130-135, 25 abr. 2007. Springer Nature.

YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; SAMPAIO, L. C.; MACEDO, M. A.; NAKAMURA, M.; TOMA, H. E. **Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles.** Journal of Magnetism And Magnetic Materials, [s.l.], v. 279, n. 2-3, p.210-217, ago. 2004. Elsevier BV.

YANG, Y. **Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis.** Applied Catalysis A: General, [s.l.], v. 266, n. 2, p.181-194, jul. 2004. Elsevier BV.

RESÍDUOS DE FERRO E ALUMÍNIO EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/1521124351431087>

Reginaldo Sabóia de Paiva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Ciência e Tecnologia

Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/9461672108039581>

Gabriel da Cruz Oliveira

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia de Materiais
Ananindeua – Pará

<http://lattes.cnpq.br/6781911479120819>

Lucas Rezende Almeida

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia de Materiais
Ananindeua – Pará

<http://lattes.cnpq.br/127253577799700>

Willian Rayol da Silva

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia de Materiais Ananindeua – Pará

<http://lattes.cnpq.br/3159881848539480>

Bruno Henrique Alves Mendes

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

<http://lattes.cnpq.br/5787125242125490>

Brenda Thayssa Figueira Daniel

Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-
graduação em Engenharia Mecânica
Belém – Pará

<http://lattes.cnpq.br/1993134397856983>

Deibson Silva da Costa

Universidade Federal do Pará, Faculdade de
Engenharia de Materiais

RESUMO: A crescente preocupação ambiental tem impulsionado o desenvolvimento de materiais alternativos visando o reaproveitamento de resíduos gerados em processos industriais. Neste trabalho, foram confeccionados compósitos de resina polimérica utilizando resíduos industriais de alumínio (Al) e de ferro (Fe). As proporções do resíduo variaram entre 0 %, 10 %, 20 % e 30 % em massa com granulometria de 100 mesh. Os constituintes foram homogeneizados com resina isoftálica juntamente com catalisador (1 % v/v) e acelerador de cobalto (1,5 % v/v). A fabricação seguiu o processo de laminação manual “*hand lay up*”. Realizaram-se ensaios físicos (NBR 12766), mecânicos de tração (ASTM 3039) e flamabilidade (ASTM 635) conforme as normas. Os ensaios físicos apresentaram valores variantes de acordo com as proporções das fases dispersas e uma propagação semelhante entre os resíduos. O valor da resistência à tração apontou bons resultados conforme a dispersão do particulado

dentro da matriz, ou seja, a menor fração para os compósitos de Al e Fe, de modo aos seus comparativos proporcionarem resultados com valores próximos. Os materiais tiveram tendência de retardante à chama, agregando uma taxa de queima (mm/min) baixa quando comparadas as normas e com outras literaturas, tendo valores de redução próximos de 100 %.

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos, Alumínio, Ferro, Resíduo.

IRON AND ALUMINUM RESIDUES IN POLYMERIC COMPOSITES

ABSTRACT: The growing environmental concern has driven the development of alternative materials aimed at reusing waste generated in industrial processes. In this work, polymerresin composites were made using industrial waste of aluminum (Al) and iron (Fe). The proportions of the residue ranged from 0 %, 10 %, 20 % and 30 % in bulk with granulometry of 100 mesh. The constituents were homogenized with isophthalic resin together with catalyst (1 % v/v) and cobalt accelerator (1.5 % v/v). Manufacturing followed the manual lamination process “*hand lay up*”. Physical tests (NBR 12766), traction mechanics (ASTM 3039) and flamability (ASTM 635) were performed according to the standards. Physical tests showed varying values according to the proportions of the scattered phases and a similar spread between the residues. The value of tensile strength showed good results according to the dispersion of the particulate within the matrix, that is, the lowest fraction for al and fe composites, so their comparisons provide results with close values. The materials had a delayed tendency to the flame, adding a low burning rate (mm/min) when comparing the norms and with other literatures, with reduction values close to 100 %.

KEYWORDS: Composites, Aluminum, Iron, Residue.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente, a exigência de novos materiais acompanha a demanda da criação de tecnologias capazes de substituir os materiais convencionais, de modo a agregar recursos naturais ou visando o reaproveitamento a fim de obter menor custo. Nesse sentido, os compósitos ganham destaque por apresentar flexibilidade de aplicação e a capacidade de melhorias de acordo com a ferramenta desejada.

Os compósitos formulam o princípio da ação combinada, que descreve que o material multifásico possui propriedades que sejam uma combinação benéfica (sinergia) das propriedades das duas ou mais fases que o constituem (CALLISTER, 2012).

Proveniente do beneficiamento da bauxita, o óxido de alumínio classifica propriedades fundamentais que quando combinadas com uma matriz polimérica agrega valores importantes, de modo a atribuir melhores condições para o comportamento do material, bem como boas propriedades térmicas e mecânicas (OLIVEIRA, 2019).

Do mesmo modo o resíduo de minério de ferro gerado em uma das etapas do ferro-gusa quando aderidos em uma matriz polimérica agrega valor ao material, obtendo uma melhor combinação de propriedades visando sua aplicação em novos materiais.

O presente trabalho avalia o comportamento do compósito com resíduo de alumínio (Al) e o compósito com resíduo de ferro (Fe) conforme as caracterizações físicas, mecânica e flamabilidade, de modo a obter comparações dos resultados.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de fabricação dos compósitos de poliéster insaturado foi o método manual *Hand Lay-up*, confeccionando placas para composições em termos percentuais de 0 %, 10 % (Al-10/Fe-10), 20 % (Al-20/Fe-20) e 30 % (Al-30/Fe-30) de cada resíduo.

As cargas de Alumínio e Ferro foram pesadas e classificadas na peneira de 100 mesh da série Tyler. Em seguida, aquecidos na estufa com temperatura de aproximadamente 105° C para remoção de umidade por um tempo de 24 h.

Para os compósitos, os resíduos foram adicionados e fabricados separadamente, de modo a utilizar o recurso de homogeneização na resina poliéster isoftálica através de uma mistura manual para melhor distribuição das partículas. Na reação, utilizou-se o agente de cura, o iniciador MEK-P (Butanox) na proporção 1 % (v/v), e o acelerador de cobalto na proporção 1,5 % (v/v).

A agitação manual foi conduzida por um período próximo ao ponto de gel, 7 min, minimizando, assim, o tempo de inércia do material e a tendência à sedimentação da carga. A solução foi despejada em um molde metálico de aço inox com formato retangular, nas dimensões 320x170 mm. Adiante, submetidos a uma compressão de 25 kN por 20 min por um prensador manual.

As placas de compósitos de cada resíduo foram separadas e colocadas sobre cargas de modo a manter o formato linear até atingir o tempo de reação final. Por fim, realizou-se o corte das placas para o preparo dos corpos de prova de acordo com as dimensões recomendadas para os ensaios físicos (Norma NBR 12766/1992), ensaios mecânicos (ASTM 3039) e ensaios de resistência a chamas (ASTM D 635).

A Figura 1 mostra o processo resumido de fabricação do compósito de matriz polimérica, visto que a metodologia tem por fim avaliar as etapas de fabricação.



Figura 1: Fluxograma de fabricação dos compósitos.

Fonte: Autores (2019).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização Física

A Tabela 1 apresenta os resultados de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e Massa específica aparente (MEA) para os compósitos de resíduo de alumínio (Al) e ferro (Fe).

Resíduo (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)
Resina	0,28±0,05	0,34±0,06	1,22±0,0006
Al-10	0,47±0,04	0,69±0,06	1,47±0,0044
Al-30	0,36±0,04	0,74±0,09	2,06±0,0026
Fe-10	0,38±0,08	0,60±0,14	1,56±0,0053
Fe-30	0,29±0,04	0,64±0,09	2,21±0,0084

Tabela 1: Propriedades físicas dos compósitos de Al e Fe.

Fonte: Autores (2019).

O comportamento físico dos compósitos descreve que a adição de particulado aumenta a absorção de água devido à presença de falhas, porém, a Tabela 1 mostra que o valor reduziu gradativamente de acordo com a quantidade da fase dispersa. O fenômeno está atribuído aos dois resíduos, de modo a considerar que ambos apresentam conduta semelhante. Esse aspecto pode ser explicado devido às estruturas das moléculas do Al e Fe, uma vez que fisicamente esses materiais se comportam de maneira hidrofóbica (ABAL, 2004).

Avaliando os valores para porosidade aparente, nota-se que nas intercalações das proporções (Al-10)-(Al-30) e (Fe-10)-(Fe-30) houve um aumento da porosidade aparente, explicado pela incompatibilidade de fases e presença de vazios internos, além de trincas e bolhas formadas no decorrer da reação, relacionando principalmente

a dificuldade de percolação dos fluídos e molhabilidade (CALLISTER, 2012).

Observa-se que a massa específica aparente aumenta de acordo com a quantidade de particulado, atribuindo assim à regra da mistura, onde cada fase constituinte do material contribui para as propriedades efetivas do mesmo (CALLISTER, 2012).

3.2 Caracterização Mecânica

Os corpos de prova dos compósitos de matriz polimérica com reforço de Al e Fe foram submetidos a esforços mecânicos para avaliar o comportamento da resistência à tração do material. Os resultados do ensaio são apresentados na Tabela 2.

Resíduo/Proporção	Tensão de Resistência (MPa)
Resina	21,34±7,06
Al-10	25,47±4,76
Al-20	21,48±3,41
Fe-10	29,06±1,68
Fe-20	23,08±0,41

Tabela 2: Resultados do ensaio de resistência à tração.

Fonte: Autores (2019).

Conforme os dados mostrados na Tabela 2, observou-se que com o aumento das proporções de resíduo dentro da matriz a resistência à tração diminui, logo, a fração de Al-10 e Fe-10 proporcionaram melhor resultado, o que pode ser indicativo de uma boa dispersão da fase particulada.

O comparativo dos compósitos tiveram valores satisfatórios, indicando que o comportamento das massas tende se propagar na resina poliéster de modo similar por justamente se tratar de dois materiais metálicos.

Segundo Mendes (2019), a adição de resíduo na matriz polimérica reflete em uma perda de resistência à tração. O autor utiliza o caulim como fase dispersa, admitindo que o melhor resultado também fosse para a fração de 10%, embora não se tenha observado esse efeito de modo expressivo no trabalho realizado.

A Tabela 3 faz um comparativo dos resultados da tensão de resistência (MPa) dos compósitos de Al e Fe com o melhor resultado do autor Mendes (2019).

Resíduo/Proporção	Tensão de Resistência (MPa)	Fonte
Al-10	25,47±4,76	Este trabalho
Fe-10	29,06±1,68	Este trabalho
CCF-10	19,76±1,62	Mendes (2019)

Tabela 3: Comparativo dos melhores resultados com outras literaturas.

Fonte: Autores (2019).

3.3 Flamabilidade

A Tabela 4 mostra os resultados do ensaio de flamabilidade horizontal para cada fração em relação ao poliéster insaturado (Resina), determinando sua resistência térmica por minuto de acordo com a norma.

Resíduo/Proporção	Taxa (mm/min)
Resina	22,60±1,52
Al-10	18,74±1,40
Al-20	17,35±0,27
Al-30	11,17±0,49
Fe-10	21,42±0,96
Fe-20	3,91±1,13
Fe-30	0,61±0,14

Tabela 4: Taxas de flamabilidade para as frações estudadas.

Fonte: Autores (2019).

Desse modo, notou-se que os valores para os compósitos de alumínio indicaram uma significativa redução na taxa de queima conforme a adição da carga em todas as frações. Fisicamente esse aspecto pode ser explicado pela diminuição da resina plena, uma vez que o poliéster seja um material com características tipicamente inflamáveis.

O compósito com ferro obteve o mesmo comportamento de acordo com a quantidade de resíduo na matriz, além de que nas proporções Fe-20 e Fe-30 as chamas se apagaram, conferindo-o uma natureza de resistência à chama.

Estatisticamente as frações são significativamente diferentes, indicando que as cargas de Al e Fe mostraram valores promissores por apresentarem comportamento de retardância a chamas de acordo com o aumento gradual da fase dispersa. Dessa forma, as amostras Al-30 e Fe-30 que tiveram melhor resultado, foram comparadas com outras literaturas e as resoluções CONTRAN nº 675 e ASTM D 635 como mostrado na Tabela 5.

Resíduo/Proporção	Taxa (mm/min)	Fonte
CONTRAN 675	250,00	-
ASTM D 635	40,00	-
Al-30	11,17	Este trabalho
Fe-30	0,61	Este trabalho
CV 30 %	18,42	Ferreira et al., (2018)

Tabela 5: Comparativo entre as taxas de queima com as normas e literaturas.

Fonte: Autores (2019).

Segundo Ferreira et al., (2018), o corpo de prova de caulim (CV 30 %) se adequou aos parâmetros exigidos, justificando que o aumento da carga de caulim reduz à

propagação da resina, assim, a resistência de queima é maior.

Observou-se na Tabela 5 que as proporções Al-30 e Fe-30 apresentaram resultados satisfatórios quando comparados com as normas, tendo uma redução de 99,75 % na taxa de Fe-30 (melhor resultado) em comparação a norma CONTRAN nº 675 e uma redução de 98,47 % para resolução ASTM D 635.

4 | CONCLUSÃO

Os ensaios mecânicos de tração conforme aumentou-se a proporção de resíduo, houve uma diminuição da resistência mecânica, obtendo a melhor tensão de resistência na composição de 10 % para ambos os resíduos. Houve um aumento da resistência à tração em relação a matriz plena de 19,35 % para o resíduo de alumínio e 36,17 % para o resíduo de ferro.

O ensaio de flamabilidade horizontal assegurou uma classificação HB para os materiais confeccionados, de acordo com a norma ASTM D 635. Os compósitos de composição de ambos os resíduos obtiveram resultados excelentes segundo a resolução CONTRAN 675, com diminuição de 95,53 % para proporção de Al-30 e 99,75 % para proporção de Fe-30.

É importante ressaltar que o resíduo de ferro nas proporções de 20 % e 30 % as chamadas se extinguíram, conferindo-o uma natureza de resistência a queima.

O reaproveitamento de resíduos industriais contribui de maneira significativa na redução de impactos ambientais, sendo uma alternativa viável a sua incorporação em material compósito tornando assim um resíduo com alto valor agregado.

REFERÊNCIAS

ABAL **Fundamentos do Alumínio e suas Aplicações**. São Paulo, Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT)- NBR 12766, **Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção de água aparente**. 1992. 2p.

ASTM D 635 “**Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position**” Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, 2010.

CALLISTER W. **Ciência e Engenharia de Materiais - uma introdução**. 8 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012..

Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN). Resolução nº. 675- “**Requisitos aplicáveis aos materiais de revestimento interno do habitáculo de veículos e dá outras providências**.” Diário Oficial da União, Seção 1, página 13534, 09 de setembro de 1986.

FERREIRA, V.H. et al., (2018), “**Cinzas Volantes em Compósitos Poliméricos: Análise Mecânica e Flamabilidade**”, Anais do 23º CBECIMAT 2018- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu- PR.

MENDES, B. H. A. (2019), **Estudo da Influência da Incorporação de Resíduo de Beneficiamento de Caulim nas Propriedades de Compósitos de Matriz Polimérica Reforçada com Fibra de Bambu**, Belém - PA, 80p. (dissertação de mestrado).

OLIVEIRA, G.C. et al., (2019), “**Resíduo de Alumínio como Aditivo Retardante de Chama em Poliéster**”, Anais do I COAMA 2019- Congresso Amazônico de Mineração, Metalurgia e Materiais, Marabá-PA.

DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA DE BAGAÇO DE MANDIOCA (BLBM)

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Rodrigo Rodrigues Evangelista

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4542903012584676>

Tiago Carregari Polachini

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA), Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos
Valência – Espanha
<https://orcid.org/0000-0002-5012-6416>

Juan A. Cárcel

Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA), Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos
Valência – Espanha
<https://orcid.org/0000-0002-3796-6146>

Javier Telis-Romero

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita

Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<https://orcid.org/0000-0003-2555-2410>

Antonio Mulet

Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA), Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos
Valência – Espanha
<https://orcid.org/0000-0001-6748-2663>

RESUMO: A procura por resíduos agroindustriais tem se expandido atualmente como recurso para produção de etanol de segunda geração. A produção do etanol de segunda geração através de biomassa lignocelulósica consiste na hidrólise dos polissacarídeos que a compõem, para posterior fermentação dos açúcares. Diante da complexidade das estruturas dos polissacarídeos, faz-se necessário o emprego de pré-tratamentos adequados de modo a otimizar o processo, melhorando a hidrólise dos polissacarídeos. Em geral, o tamanho das partículas, a forma e sua densidade têm relevante importância para o estudo de operações unitárias que envolvem o transporte de fluidos e partículas, sendo comum empregar o conceito de distribuição de tamanho. Neste contexto, o

trabalho objetivou identificar e caracterizar as funções de distribuição de tamanho das partículas de biomassa lignocelulósica de bagaço de mandioca (BLBM). Para isso, foi empregada um conjunto de peneiras tipo Tyler para determinação da distribuição de tamanhos de partículas de BLBM. Três modelos (Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Gaudin-Meloy Modificado (MGM)) foram usados para o ajuste aos dados experimentais. Os resultados das distribuições de tamanhos foram satisfatoriamente descritos pelos modelos RRB e MGM, identificando diferentes distribuições de tamanhos de partículas com distintos diâmetros médios.

PALAVRAS-CHAVE: Distribuição de tamanhos, biomassa lignocelulósica, resíduos de mandioca, Rosin-Rammler-Bennet.

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF CASSAVA BAGASSE LIGNOCELLULOSIC BIOMASS (BLBC)

ABSTRACT: The demand for agroindustrial waste has been currently explored due to its potential to be used in the second generation ethanol production. The production of second-generation ethanol through lignocellulosic biomass consists of hydrolyzing the composing polysaccharides, and their subsequent fermentation. Because of the complexity of polysaccharide structures, it is necessary to use pretreatments in order to optimize the process, thus improving the saccharification of polysaccharides. Particle size, shape and density are relevant for studying unit operations involving fluid and particle transport. It is commonly used the concept of particle size distribution in this context. Therefore, this work was focused on identifying and characterizing the particle size distribution functions for cassava bagasse lignocellulosic biomass (BLBC). A set of Tyler sieves was used to determine the particle size distribution of BLBC. Nonlinear regressions were performed to fit three models (Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) and Modified Gaudin-Meloy (MGM)) to the experimental data. The results of the size distributions were described with good accuracy by the RRB and MGM models, identifying different particle size distributions and average diameters.

KEYWORDS: Size distribution, lignocellulosic biomass, cassava residues, Rosin-Rammler-Bennet.

1 | INTRODUÇÃO

A procura por resíduos agroindustriais tem apresentado significativa procura, como por exemplo bagaço de cana de açúcar, farelo de mandioca, polpa de laranja, dentre outros. Portanto diversos processos químicos tem sido desenvolvidos para transformar estes resíduos agroindustriais em componentes de alto valor agregado, como etanol, enzimas, ácidos orgânicos, aminoácidos e outros. Desta forma, a utilização de bioprocessos no tratamento de resíduos agroindustriais torna-se uma

alternativa viável para produção de substratos, o que contribui para solucionar o problema de poluição ocasionado pelas indústrias (PANDEY et al., 2000).

A globalização das economias alterou o comportamento das empresas, de modo a conferir novos olhares ao processo produtivo como forma de melhorar a qualidade dos produtos, bem como buscar novos mercados. As fecularias de mandioca diante deste contexto enfrentam mercados altamente competitivos que obrigam processos otimizados. Desta forma, o aproveitamento dos resíduos gerados torna o processo mais eficiente, despertando o interesse das indústrias (LEONEL et al., 2000).

Os resíduos gerados por essas indústrias compreendem basicamente macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina. No entanto alguns resíduos podem apresentar quantidades significantes de carboidratos, proteínas, pectinas e cinzas, dependendo do produto, espécie, condições de colheita, processamento e armazenamento (KENNY et al., 2013).

A mandioca (*Manihot esculenta*) é uma das principais matérias-primas empregadas na extração de amidos, gerando elevadas quantidades de bagaço de mandioca, o qual apresenta-se como um subproduto de valor agregado. O Brasil gera aproximadamente 2 milhões de toneladas de bagaço de mandioca por ano (FAO, 2019). O valor agregado atribuído ao bagaço de mandioca gerado pelas fecularias, deve-se ao fato do baixo rendimento na extração do amido (PANDEY et al., 2000), consequentemente produzindo bagaços com aproximadamente 30 a 85% (em base seca) de amido residual (SÁNCHEZ et al., 2017).

O etanol é produzido, em grande parte, por meio da cana de açúcar e milho, o que pode causar futuros problemas nos suprimentos alimentares devido ao constante crescimento da população mundial, contudo o aproveitamento de resíduos agroindustriais torna viável e sustentável para produção de etanol. Portanto o processamento adequado para elaboração de bioetanol a partir de biomassa implica um destino ecológico dos resíduos dos processos agroindustriais (POLACHINI et al., 2019).

A obtenção de etanol de segunda geração a partir de biomassa lignocelulósica consiste na hidrólise dos polissacarídeos que a compõem, com consequente fermentação dos açúcares e produção de etanol. No entanto, biomassa lignocelulósica apresenta em sua composição três componentes principais, sendo eles celulose, hemicelulose e lignina, que dificultam a conversão dos açúcares fermentescíveis em etanol (DIAS et al., 2013). Diante desta complexidade, faz-se necessário o uso de pré-tratamentos para diminuir a recalcitrância do material e, consequentemente, melhorar a eficiência a sacarificação dos polissacarídeos (MENON; RAO, 2012). O objetivo é facilitar o acesso das enzimas aos carboidratos presentes na biomassa, sem que ocorra a degradação dos mesmos e, assim, evitar formação de coprodutos (HARRISON et al., 2013). Todavia o pré-tratamento apresenta elevado custo para produção do etanol de segunda geração, por esta razão tem despertado a atenção dos pesquisadores que buscam medidas alternativas para melhorar a eficiência do processo e consequente

redução do custo. Os pré-tratamentos tradicionalmente empregados são divididos em quatro categorias: biológico, físico, químico e físico-químico. A escolha de qual tratamento utilizar está fortemente relacionado com a matéria-prima, bem como os impactos ambientais gerados por este tratamento (MENON; RAO, 2012).

Os tipos de pré-tratamentos físicos geralmente são classificados em dois grandes grupos: mecânicos (diferentes formas de moagem) e não mecânicos (radiação e ultrassom). Segundo Liu et al. (2013), a redução do tamanho de partícula da biomassa é um processo que necessita de uma grande quantidade de energia, tornando-o custoso.

O tamanho das partículas, densidade e a forma das partículas apresenta relevante importância para o estudo de operações unitárias que envolvam transferência e quantidade de movimento, calor e massa. No entanto é comum adotar a hipótese de que a densidade e a forma das partículas de um material apresentam-se de forma uniforme para o dimensionamento de equipamentos, uma vez que esta hipótese representa amplo respaldo experimental, o que simplifica as análises dos problemas (PEÇANHA, 2014).

O tamanho de partículas é uma variável distribuída nos processos que as envolvem. Desta forma, em projetos de equipamentos que envolvam partículas e fluidos, são considerados misturas de partículas de diferentes tamanhos, porém com mesma densidade e forma, ou seja, as partículas apresentam uma distribuição de tamanho (DT).

Diferentes técnicas são empregadas para determinar o tamanho das partículas, tais como análise de peneira, sedimentação, microscopia, contador Coulter, difração a laser e espectroscopia de refletância no infravermelho próximo (HARELAND, 1994). Exceto a análise de peneiras, com extrema exatidão, os outros métodos são limitados às condições de laboratório devido ao tempo e custo dos equipamentos. A análise da distribuição de partículas envolvendo um sistema de peneiras é amplamente empregada pelas indústrias, devido sua simplicidade e facilidade de análise, e também, por sua semelhança com as operações unitárias envolvidas. Wu et al. (1990), relataram que o uso de um conjunto de peneiras apresenta resultado de um diâmetro médio de partícula mais exato comparado pelo uso de uma única tela.

Diante do exposto, o presente estudo objetivou identificar as funções de distribuição de tamanho das partículas de biomassa lignocelulósica de bagaço de mandioca (BLBM) e efetuar sua caracterização.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Biomassa Lignocelulósica

As raízes de mandioca foram adquiridas no CEASA – São Jose do Rio Preto - SP, e recepcionadas no laboratório de Medidas Físicas, pertencente à Universidade

Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Unesp – Câmpus de São Jose do Rio Preto. As raízes foram devidamente lavadas em água corrente até a remoção dos resíduos do solo, em seguida, foram higienizadas com hipoclorito de sódio (250 ppm) por 10 min e secas à temperatura ambiente. As raízes injuriadas e/ou insalubres foram descartadas.

Na Figura 1 é representado o fluxograma de processo para obtenção de BLBM. As cascas foram retiradas manualmente, em seguida as polpas (raízes sem casca) foram cortadas e pesadas. Para realizar o processo de trituração, foi utilizado o liquidificador profissional de alta performance marca Philips Walita R12137/81. As raízes foram misturadas individualmente com água destilada em uma proporção de 2 L/kg de polpa da raiz, resultando em uma pasta. Essa pasta foi armazenada a 4°C por 24 horas (LEITE et al., 2017). Durante este período, o amido e as fibras decantaram em duas fases, sendo separadas por filtração. O amido foi lavado com água destilada várias vezes e submetido ao processo de secagem a 40°C até peso constante, moagem e por fim resultando no amido de mandioca. A biomassa lignocelulósica de bagaço de mandioca (BLBM) foi desidratada também na temperatura de 40°C, em seguida triturada em moinho de facas modelo MA380 (Marconi, Piracicaba, Brasil). O bagaço foi moído em três diferentes granulometrias: $\leq 0,417$; $\leq 0,833$ e $\leq 2,0$ mm com a finalidade de fazer misturas e obter amostras diferentes de BLBM, obtendo partículas com tamanhos 1651 a 175,26 μm . Terminada a moagem, as amostras foram embaladas e armazenadas à temperatura ambiente (28 ± 2 °C).

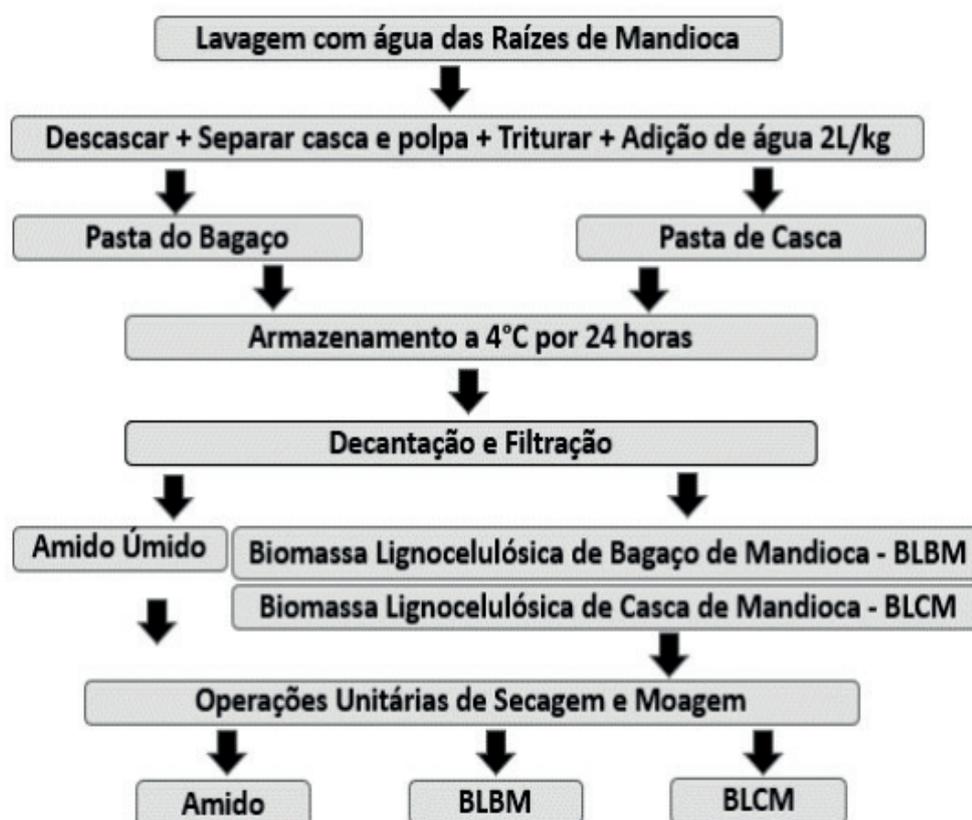


Figura 1 – Fluxograma de processo para obtenção de BLBM.

2.2 Distribuição de Tamanho

Foram utilizadas 12 peneiras, divididas em 2 baterias de 6 cada uma. Sua relação encontra-se na Tabela 1. Optou-se por uma série de várias peneiras devido à grande dispersão de tamanho das partículas e com o objetivo de ter um resultado melhor de distribuição de tamanho e de diâmetro médio.

1ª Bateria		2ª Bateria	
Tyler (mesh)	Abertura (μm)	Tyler (mesh)	Abertura (μm)
14	1168,40	35	416,56
16	990,60	42	350,52
20	833,12	48	294,64
24	701,04	60	246,38
28	589,28	65	208,28
32	495,30	80	175,26
Fundo	0	Fundo	0

Tabela 1 – Série de peneiras empregadas na análise de distribuição de tamanho de partícula de BLBM.

As peneiras foram inicialmente pesadas e posteriormente empilhadas na seguinte ordem, começando na parte inferior: fundo, 80, 65, 60, 48, 42, 35, 32, 28, 24, 20, 16 e 14 mesh.

Aproximadamente 100,0 g de BLBM foram colocados na parte superior da série de peneiras e estas foram presas em um agitador eletromagnético sendo agitadas durante 15 min. Após este período, as peneiras foram pesadas para determinar a massa retida em cada uma delas. Todos os testes de peneiras foram realizados em triplicata para três amostras de BLBM.

2.3 Funções de Distribuição de Tamanhos de Partículas

Baseado em sistemas particulados empregados em processamento de alimentos, forma adotadas três funções de distribuição de tamanhos de partículas, devido sua simplicidade matemática e capacidade de reproduzir resultados em condições de processo. Os modelos utilizados foram Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Gaudin-Meloy Modificado (MGM).

De acordo com Telis-Romero, Viganó e Moser (2016), o modelo de distribuição de partículas denominado GGS é representado pela Equação (1):

$$X_f = \left(\frac{a_n}{K_{GGS}} \right)^{I_{GGS}} \quad (1)$$

em que X_f é a fração mássica do material mais fino do que a abertura da peneira

(kg / kg total); a_n é a abertura da peneira de ordem n (m); K_{GGS} é o parâmetro que representa o tamanho médio das partículas (m); e I_{GGS} é o parâmetro que representa a dispersão (adimensional), também chamado de derivada de Schuhmann.

De acordo com Telis-Romero, Viganó e Moser (2016), o modelo de distribuição de partículas denominado RRB é representado pela Equação (2):

$$X_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{a_n}{K_{RRB}} \right)^{I_{RRB}} \right] \quad (2)$$

em que X_f é a fração mássica do material mais fino do que a abertura da peneira (kg / kg total); a_n é a abertura da peneira de ordem n (m); K_{RRB} é o parâmetro que representa o tamanho médio das partículas (m); e I_{RRB} é o parâmetro que representa a dispersão (adimensional).

Por fim, de acordo com Yan e Barbosa-Cánovas (1997), o modelo de distribuição de partículas denominado MGM é representado pela Equação (3):

$$X_f = \left[1 - \left(1 - \frac{a_n}{X_0} \right)^r \right]^m \quad (3)$$

em que X_f é a fração mássica do material mais fino do que a abertura da peneira (kg / kg total); a_n é a abertura da peneira de ordem n (m); X_0 é o parâmetro relacionado ao tamanho máximo das partículas (m); m é o parâmetro que representa a dispersão (adimensional) e r é a relação de X_0 ao módulo de tamanho.

A vantagem do modelo MGM é que o mesmo fornece informações úteis como a relação ao máximo tamanho das partículas em uma determinada amostra (YAN; BARBOSA-CANOVAS, 1997).

O ajuste dos dados experimentais aos modelos descritos anteriormente foi realizado por meio de regressões não-lineares utilizando o software OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). A escolha do melhor modelo foi realizada de acordo com o maior coeficiente de determinação (R^2).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados experimentais e os parâmetros calculados para a amostra “A” de Biomassa Lignocelulósica de Bagaço de Mandioca (BLBM-A) são apresentados respectivamente nas Tabelas 2 e 3.

Mesh Tyler	Abertura peneira (μm)	BLBM-A (g)	Fração retida
14	1168,40	0,270 \pm 0,001	0,003
16	990,60	1,272 \pm 0,001	0,013
20	833,12	4,039 \pm 0,088	0,040
24	701,04	7,981 \pm 0,047	0,080
28	589,28	11,529 \pm 0,178	0,115
32	495,30	13,318 \pm 0,108	0,133
35	416,56	13,157 \pm 0,163	0,132
42	350,52	11,696 \pm 0,689	0,117
48	294,64	9,315 \pm 0,486	0,093
60	246,38	7,767 \pm 0,421	0,078
65	208,28	5,370 \pm 0,360	0,054
80	175,26	4,121 \pm 0,028	0,041
Fundo	0	10,166 \pm 0,179	0,102

Tabela 2 – Resultado da análise granulométrica (média \pm desvio padrão) de 100g de amostra de BLBM-A com peneiras padronizadas.

Modelo	Parâmetros	BLBM-A
Gates-Gaudin- Schuhmann (GGS)	K_{GGS}	995,6 μm
	I_{GGS}	0,899
	R^2	0,926
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	X_{RRB}	509,1 μm
	I_{RRB}	2,119
	R^2	0,999
	X^0	1224,1 μm
Gaudin-Meloy Modificado (MGM)	m	2,588
	r	3,367
	R^2	0,999

Tabela 3 – Resultados dos modelos de distribuição de partículas de BLBM-A.

Observa-se na Tabela 2 que a amostra BLBM-A possuiu maior quantidade de partículas retidas nas peneiras de 32 e 35 mesh, possuindo aberturas de aproximadamente 0,49 a 0,42 mm, enquanto que a porção mais fina do peneiramento (80 mesh) apresentou porcentagem retida de aproximadamente 4%. A quantidade retida na peneira do fundo, (que possui a menor granulometria), apresentou uma fração retida de 10,2%. A menor quantidade de partículas foi obtida no mesh com maior abertura (mesh 14), apresentando 0,3%. A Tabela 3 apresenta os resultados das regressões realizadas entre os dados experimentais e os modelos descritos para amostras de BLBM-A.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3 observa-se que os modelos RRB e MGM melhor representam os dados experimentais de distribuição de tamanhos de partículas de BLBM-A, uma vez que ambos apresentaram elevados coeficientes de determinação ($R^2 = 0,999$). O modelo RRB prediz que o diâmetro médio de partícula de BLBM-A equivale a 509,1 μm , enquanto o modelo MGM prediz que o

tamanho máximo de partículas de BLBM-A equivale a 1224,1 μm .

Os dados experimentais e os parâmetros calculados para a amostra “B” de Biomassa Lignocelulósica de Bagaço de Mandioca (BLBM-B) são apresentados respectivamente nas Tabelas de 4 e 5.

Mesh Tyler	Abertura peneira (μm)	BLBM-B (g)	Fração retida
14	1168,40	29,008 \pm 0,001	0,290
16	990,60	14,596 \pm 0,244	0,146
20	833,12	14,102 \pm 0,211	0,141
24	701,04	11,679 \pm 0,104	0,117
28	589,28	9,468 \pm 0,190	0,095
32	495,30	6,737 \pm 0,104	0,067
35	416,56	4,848 \pm 0,112	0,049
42	350,52	3,142 \pm 0,144	0,031
48	294,64	2,119 \pm 0,100	0,021
60	246,38	1,540 \pm 0,015	0,015
65	208,28	0,919 \pm 0,030	0,009
80	175,26	0,624 \pm 0,007	0,006
Fundo	0	1,240 \pm 0,001	0,012

Tabela 4 – Resultado da análise granulométrica (média \pm desvio padrão) de 100g de amostra de BLBM-B com peneiras padronizadas.

Os resultados apresentados na Tabela 4, referente a distribuição de tamanhos de BLBM-B, mostraram que a maior quantidade de partículas foi retida na peneira com maior abertura (mesh 14 com 29%), diferentemente para as amostras de BLBM-A, a qual para esta abertura apresentou baixa fração mássica de partículas retidas. A porção mais fina das amostras de BLBM-B (mesh 80) apresentou fração mássica de partículas retidas de 0,6%, enquanto a fração mássica na peneira do fundo obteve valor de 1,2%.

A Tabela 5 apresenta os resultados das regressões realizadas entre os dados experimentais e os modelos descritos para amostras de BLBM-B.

Modelo	Parâmetros	BLBM-B
Gates-Gaudin- Schuhmann (GGS)	K_{GGS}	1380,6 μm
	I_{GGS}	1,832
	R^2	0,994
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	X_{RRB}	1068,7 μm
	I_{RRB}	2,415
	R^2	0,999
Gaudin-Meloy Modificado (MGM)	X^0	2034,9 μm
	m	2,869
	r	2,561
	R^2	0,999

Tabela 5 – Resultados dos modelos de distribuição de partículas de BLBM-B.

Os resultados das regressões referente aos modelos de distribuição de partículas de BLBM-B mostraram-se satisfatórios ao descreverem os dados experimentais, pois apresentaram elevados coeficientes de determinação. Similarmente às amostras de BLBM-A, os modelos RRB e MGM melhor descreveram os dados experimentais de BLBM-B apresentando elevados coeficientes de determinação ($R^2 = 0,999$). De acordo com o modelo RRB prediz que o diâmetro médio apresenta valor igual a $1068,7 \mu\text{m}$, por outro lado o modelo MGM descreve que o tamanho máximo de partículas de BLBM-B equivale a $2034,9 \mu\text{m}$. Para ambos os resultados (diâmetro médio e tamanho máximo de partículas) foram obtidos para as amostras de BLBM-B quando comparados com as amostras de BLBM-A.

Os dados experimentais e os parâmetros calculados para a amostra “C” de Biomassa Lignocelulósica de Bagaço de Mandioca (BLBM-C) são apresentados respectivamente nas Tabelas de 6 e 7.

Quanto a amostra BLBM-C, os resultados mostraram que a maior quantidade de partículas, aproximadamente 41%, foram retidas nas peneiras com a maior abertura (mesh 14), similar a amostra BLBM-B que também apresentou esse comportamento e diferente das amostras de BLBM-A que nesta mesma peneira apresentou a menor retenção de partículas (Tabela 2). Já a menor quantidade de partículas (0,2%) foi retida na peneira com a menor abertura (80 mesh).

A Tabela 7 apresenta os resultados das regressões realizadas entre os dados experimentais e os modelos descritos para amostras de BLBM-C.

Mesh Tyler	Abertura peneira (μm)	BLBM-C (g)	Fração retida
14	1168,40	$40,877 \pm 0,001$	0,409
16	990,60	$18,264 \pm 0,316$	0,183
20	833,12	$13,199 \pm 0,304$	0,132
24	701,04	$10,746 \pm 0,162$	0,108
28	589,28	$6,925 \pm 0,397$	0,069
32	495,30	$3,765 \pm 0,141$	0,038
35	416,56	$2,514 \pm 0,076$	0,025
42	350,52	$1,533 \pm 0,030$	0,015
48	294,64	$0,820 \pm 0,017$	0,008
60	246,38	$0,520 \pm 0,031$	0,005
65	208,28	$0,269 \pm 0,010$	0,003
80	175,26	$0,165 \pm 0,004$	0,002
Fundo	0	$0,209 \pm 0,001$	0,002

Tabela 6 – Resultado da análise granulométrica (média \pm desvio padrão) de 100g de amostra de BLBM-C com peneiras padronizadas.

Modelo	Parâmetros	BLBM-C
Gates-Gaudin- Schuhmann (GGS)	K_{GGS}	1433,1 μm
	I_{GGS}	2,490
	R^2	0,997
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	X_{RRB}	1213,9 μm
	I_{RRB}	3,068
	R^2	0,999
Gaudin-Meloy Modificado (MGM)	X^0	1783,2 μm
	m	3,489
	r	1,845
	R^2	0,999

Tabela 7 – Resultados dos modelos de distribuição de partículas de BLBM-C.

Os modelos ajustaram-se satisfatoriamente aos dados experimentais de BLBM-C, pois apresentaram coeficientes de determinação maiores que 0,99. Contudo os modelos RRB e MGM melhor ajustaram-se aos dados experimentais, apresentando, para ambos os modelos, coeficientes de determinação iguais a 0,999. Similar resultado foram observados com as amostras de BLBM-A e BLBM-B. através do modelo RRB constatou-se que o diâmetro médio das partículas de BLBM-C equivale a 1213,9 μm , sendo superior às amostras de BLBM-A e BLBM-B. contudo, apesar de BLBM-C apresentar diâmetro médio superior às demais amostras, a mesma apresentou resultado de tamanho máximo de partícula equivalente a 1783,2 μm , resultado este inferior às amostras de BLBM-B, conforme determinado pelo modelo MGM.

4 | CONCLUSÃO

Conclui-se que as amostras de biomassa lignocelulósica de bagaço de mandioca foram descritas satisfatoriamente pelos modelos de Rosin-Rammler-Bennet (BBT) e Gaudin-Meloy Modificado (MGM), para todos os casos, pois apresentaram coeficientes de determinação capazes de descreverem os dados experimentais com 99,9% de precisão. Sendo o modelo RRB o melhor para determinar o diâmetro médio das partículas de BLBM, enquanto para determinar o tamanho máximo das partículas o melhor modelo foi o MGM.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo nº. 2017/06518-2) pelo auxílio financeiro prestado e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Código Financeiro 001; Processo nº 88887.468140/2019-00 e nº 88881.132626/2016-01).

REFERÊNCIAS

- DIAS M. O. S.; JUNQUEIRA T.; CAVALETT O.; PAVANELLO L. G.; CUNHA M. P.; JESUS C. D. F.; MACIEL-FILHO R.; BONOMI A. **Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane**. Applied Energy, v. 109, p. 72-79, 2013.
- FAO, **Official data of cassava production**. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019.
- HARELAND, G. A. **Evaluation of flour particle size distribution by laser diffraction, sieve analysis and near-infrared reflectance spectroscopy**. Journal of Cereal Science, v. 20, p. 183-190, 1994.
- HARRISON M. D.; ZHANG Z.; SHAND K.; O'HARA I. M.; DOHERTY W. O. S.; DALE J. L. **Effect of pretreatment on saccharification of sugar cane bagasse by complex and simple enzyme mixtures**. Bioresource Technology, v. 148, p. 105-113, 2013.
- KENNY, K. L.; SMITH, W. A.; GRESHAM, G. L.; WESTOVER, T. L. **Understanding biomass feedstock variability**. Biofuels, v. 4, p. 111-127, 2013.
- LEITE, A. L. M. P., ZANON, C. D., & MENEGALLI, F. C. **Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings**. Carbohydrate Polymers, v. 157, p. 962-970, 2017.
- LEONEL, M.; CEREDA, M. P. **Avaliação da concentração de pectinase no processo de hidrólise-sacarificação do farelo de mandioca para obtenção de etanol**. Ciência e Tecnologia de Alimento, Campinas, v. 20, 2000.
- MENON, V.; RAO, M. **Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept**. Process in Energy and Combustion Science, v. 38, p. 522- 550, 2012.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. **Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse**. Bioresource Technology. 74, p. 81-87, 2000.
- PEÇANHA, R. **Sistemas Particulados: Operações unitárias envolvendo partículas e fluídos**. Elsevier Brasil, v. 1, 2014.
- POLACHINI, T. C.; MULET, A.; CÁRCEL, J. A.; TELIS-ROMERO, J. **Rheology of acid suspensions containing cassava bagasse: Effect of biomass loading, acid content and temperature**. Powder Technology, v. 354, p. 271-280, 2019.
- SÁNCHEZ, A. S.; SILVA, Y. L.; KALID, R. A.; COHIM, E.; TORRES, E. A. **Waste bio-refineries for the cassava starch industry: new trends and review of alternatives**. Renewable and Sustainable Energy Reviews., v. 73, p. 1265-1275, 2017.
- TELIS-ROMERO, J.; VIGANÓ, J.; MOSER, P. **Escoamento em meios porosos**. In: TADINI, C. C.; TELIS, V. R. N.; MEIRELLES, A. J. A.; PESSOA-FILHO, P. A. **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos**. Rio de Janeiro: LTC, 2016. v. 1, cap. 6, p. 562.
- YAN, H.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Size characterization of selected food powders by five particle size distribution functions** *Caracterización del tamaño de partícula de alimentos en polvo mediante cinco funciones de distribuciones de tamaño*. Food Science and Technology International, v. 3, p. 361-369, 1997.

DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA DE CASCA DE MANDIOCA (BLCM)

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Marcio Augusto Ribeiro Sanches

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6940419114030772>

Tiago Carregari Polachini

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<https://orcid.org/0000-0002-5012-6416>

Juan A. Cárcel

Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA), Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos
Valência – Espanha
<https://orcid.org/0000-0002-3796-6146>

Antonio Mulet

Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA), Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos
Valência – Espanha
<https://orcid.org/0000-0001-6748-2663>

Javier Telis-Romero

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (Ibilce), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA)
São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil
<https://orcid.org/0000-0003-2555-2410>

RESUMO: A agricultura é um dos setores que gera a maior quantidade de resíduos agroindustriais. Especificamente, as cascas de mandioca é um resíduo fibroso obtido do processamento da mandioca. É um material que apresenta altos teores de celulose e hemicelulose, além de amido residual. Porém, a complexa estrutura formada pelos três principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) dificulta o seu acesso e conversão em açúcares fermentescíveis. Por isso, pré-tratamentos como a redução do tamanho de partícula são necessários. O tamanho das partículas é um fator muito importante que pode afetar, não só a eficiência dos processos, bem como o projeto das operações unitárias que envolvem seu transporte. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi identificar e caracterizar as funções de distribuição de tamanho de partícula de farelo da casca de mandioca. Um conjunto de peneiras do tipo Tyler foi utilizado para se

determinar a distribuição do tamanho das partículas de cascas de mandioca. Os modelos teóricos de Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Gaudin-Meloy Modificado (MGM) foram ajustados aos dados de retenção. O modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB) foi o modelo capaz de prever com maior precisão as distribuições de tamanhos das partículas.

PALAVRAS-CHAVE: Distribuição de tamanho de partícula; Biomassa lignocelulósica; Resíduos de mandioca.

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF LIGNICELLULOSIC BIOMASS OF CASSAVA PEEL (BLCM)

ABSTRACT: Agricultural sector is the main responsible for generating agroindustrial wastes. Specifically, cassava peels is a fibrous residue obtained from the cassava processing. It is composed by high contents of cellulose and hemicellulose, besides residual starch. However, the complex structure of biomass (cellulose, hemicellulose and lignin) makes its access and conversion into fermentable sugars more difficult. Because of that, pretreatments such as particle size reduction are a must. Particle size is an important factor that may affect not only the process efficiency but also the design of unit operations related to transport. Thus, the objective of this study was to identify and characterize the functions for particle size distribution of powdered cassava peels. The theoretical models of Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB) and Gaudin-Meloy Modificado (MGM) were fitted to the retention data. Rosin-Rammler-Bennet model was able to predict the particle size distribution with higher accuracy

KEYWORDS: Particle size distribution; Lignocellulosic biomass; Cassava waste.

1 | INTRODUÇÃO

No cenário atual, agricultura é um dos setores que gera a maior quantidade de resíduos agroindustriais. Cerca de 1,3 bilhões de toneladas de alimentos são desperdiçados a cada ano durante as etapas de produção, manuseio, armazenamento, processamento, distribuição e consumo (DAHIYA et al., 2018). A forma comumente empregada no descarte para gerenciar esses resíduos são aterros, compostagem ou incineração. No entanto, os altos custos de gestão e o impacto ambiental negativo devido à emissão de gases de efeito estufa são as principais preocupações associadas a esses métodos tradicionais (GRESES; TOMÁS-PEJÓ; GÓNZALEZ-FERNÁNDEZ, 2019).

Em especial, os resíduos de frutas e vegetais como cascas de laranja, uva, café, amendoim e bagaço de mandioca, tem despertado interesse pela comunidade científica por serem uma das fontes ricas em nutrientes, sendo materiais adequados para a utilização em bioprocessos, gerando compostos químicos e produtos com alto valor

agregado e ainda contribuindo para a redução dos impactos ambientais (MALAKAR; DAS; MOHANTY, 2020; SARKAR et al., 2019)three-factor optimization study using Response Surface Methodology (RSM. Especialmente, o bagaço de mandioca é um resíduo obtido do processo de extração de amido da mandioca. É um material fibroso que ainda apresenta aproximadamente 50% de amido residual na matéria seca. Além disso, o baixo teor relativo de proteínas e cinzas reforça as vantagens da aplicação de processos de bioconversão (POLACHINI et al., 2016) transformando-os em compostos químicos e produtos com alto valor agregado como enzimas, ácidos orgânicos, aminoácidos, e etanol.

A produção de bioetanol a base de materiais lignocelulósicos tem sido bastante estudada. Substratos agroindustriais, como resíduos amiláceos, apresentam alta disponibilidade, biodegradabilidade e são ricos em nutrientes. Uma variedade de matérias-primas agroindustriais pode ser usada como substrato para a bioconversão em etanol. Resíduos de tubérculos, como batata, batata doce e mandioca, são substratos favoráveis, pois contêm quantidades remanescentes de amido, que podem ser hidrolisadas em açúcares e subsequentemente fermentadas em etanol (CHOHAN et al., 2020. Porém, a complexa estrutura formada pelos três principais componentes da biomassa, a celulose, a hemicelulose e a lignina dificultam sua conversão em açúcares fermentescíveis (DIAS et al., 2013).

Devido a essa complexidade, se faz necessário um pré-tratamento para diminuir a recalcitrância do material e, conseqüentemente, melhorar a eficiência da sacarificação dos polissacarídeos (MENON; RAO, 2012). O objetivo de todos os métodos de pré-tratamento é aumentar a taxa de hidrólise enzimática e obter rendimentos mais altos de açúcares fermentáveis a partir de celulose ou hemicelulose. Para alcançar esses resultados, alterações físicas e químicas são realizadas por técnicas de pré-tratamento (MALAKAR; DAS; MOHANTY, 2020)que incluem métodos químicos (MAITI et al., 2018), tratamento assistido por micro-ondas (MAITI et al., 2018), tratamento assistido por ultrassom (BUNDHOO; MOHEE, 2018; POLACHINI et al., 2019)the kinetics of reducing and total sugar release (extraction/hydrolysis entre outros.

Uma variedade de pré - tratamentos mecânicos está sendo estudado com o objetivo de reduzir o tamanho de partícula da biomassa e aumentar a eficiência do processo. Conforme mencionado na literatura, o tamanho das partículas é um fator muito importante que pode afetar a eficiência dos processos e que tem grande relevância para o estudo das operações unitárias que envolvem partículas e fluidos (TEDESCO; MAC LOCHLAINN; OLABI, 2014) mostrando a importância de seu conhecimento. Com isso, o objetivo deste trabalho foi identificar as funções de distribuição de tamanho de partícula e caracterizar a distribuição de tamanho de partícula de farelo da casca de mandioca.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Biomassa lignocelulósica

As raízes de mandioca foram adquiridas no CEASA – São Jose do Rio Preto - SP, e recepcionadas no laboratório de Engenharia de Processos pertencente à Universidade Estadual Paulista – UNESP – Campus de São Jose do Rio Preto - SP. As raízes foram devidamente lavadas em água corrente até a remoção dos resíduos do solo, em seguida, foram higienizadas com hipoclorito de sódio (250 ppm) por 10 min e secas à temperatura ambiente. Raízes injuriadas e/ou insalubres foram descartadas. As cascas foram retiradas manualmente, cortadas e pesadas. Na Figura 1 é apresentado o fluxograma do processo de obtenção de BLCM.

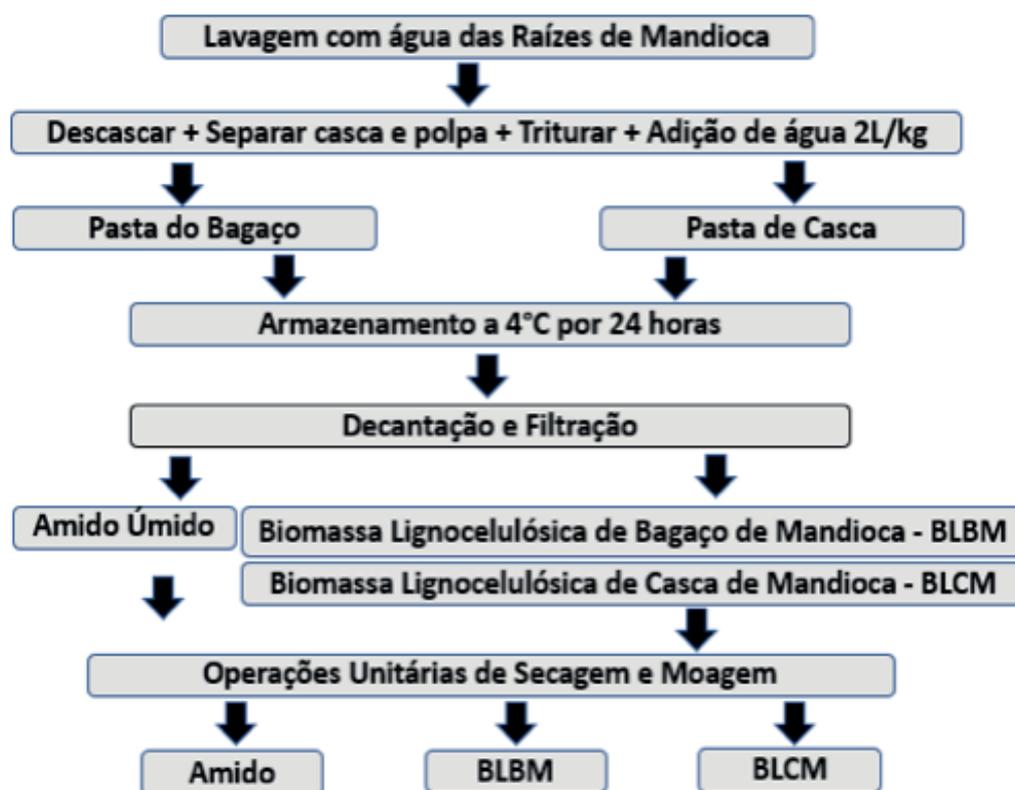


Figura 1. Processo de obtenção de BLCM.

As cascas foram retiradas manualmente, em seguida foram cortadas e pesadas. Para realizar o processo de trituração, foi utilizado o Liquidificador profissional alta performance marca Philips Walita R12137/81. As cascas foram misturadas com água destilada em uma proporção de 2L.kg^{-1} de cascas das raízes, resultando em uma pasta. Essa pasta foi armazenada a 4°C por 24 horas (LEITE; ZANON; MENEGALLI, 2017). Durante este período, o amido e as fibras decantaram em duas fases, sendo separadas por filtragem. O amido foi lavado com água destilada várias vezes e submetido ao processo de secagem a 40°C até peso constante, moagem e por fim resultando o amido de mandioca. A biomassa lignocelulósica de casca de mandioca (BLCM) foram desidratadas na temperatura de 40°C , em seguida triturada em moinho

de facas modelo MA380 (Marconi, Piracicaba, Brasil) em três diferentes granulometrias: $\leq 0,417$; $\leq 0,833$ e $\leq 2,0$ mm com a finalidade de fazer misturas e obter amostras com granulometrias diferentes da BLCM, obtendo fragmentos com tamanho de partícula entre 1651 a 246,38 μm . Terminada a moagem, as amostras foram embaladas e armazenadas à temperatura ambiente (28 ± 2 °C).

2.2 Distribuição de Tamanho do BLCM

Foram utilizadas 12 peneiras, divididas em 2 baterias de 6 cada uma como mostra a Tabela 1. Optou-se por uma série de peneiras devido à grande dispersão de tamanho das partículas e com o objetivo de se obter um resultado satisfatório de distribuição de tamanho e de diâmetro médio.

1a Bateria		2a Bateria	
Tyler (mesh)	Abertura (μm)	Tyler (mesh)	Abertura (μm)
10	1651,00	28	589,28
12	1397,00	32	495,30
14	1168,40	35	416,56
16	990,60	42	350,52
20	833,12	48	294,64
24	701,04	60	246,38
Fundo	0	Fundo	0

Tabela 1. Série de peneiras empregadas na análise da distribuição de tamanho de BLCM.

As peneiras foram inicialmente pesadas e posteriormente empilhadas na seguinte ordem, começando na parte inferior: a bandeja inferior ou fundo, 60, 48, 42, 35, 32, 28, 24, 20, 16, 14, 12 e 10 mesh. Aproximadamente 100,0 g de casca de mandioca foram colocados na parte superior da série de peneiras e estas foram presas em um agitador eletromagnético sendo agitadas durante 15 min. Após este período, as peneiras foram pesadas para determinar a massa retida em cada uma delas. Todos os testes de peneiras foram realizados em triplicata.

2.3 Funções de distribuição de tamanhos de partículas

Três funções de distribuição de tamanho foram escolhidas, baseadas na sua aplicação com sistemas particulados encontrados em processos da indústria de alimentos, na sua simplicidade matemática e na capacidade de reproduzir resultados em outras condições de processo. Os modelos utilizados foram o de Gates-Gaudin-Schuhmann (GGS), Rosin-Rammler (RRB) e Gaudin-Meloy modificado (MGM).

De acordo com Tadini et al. (2016), os modelos de distribuição do tamanho de partícula GGS (Equação (1)) e RRB (Equação (2)) são representados pelas equações a seguir:

$$Y = \left(\frac{x}{k}\right)^m \quad (1)$$

Em que Y é a fração mássica do material acumulado mais fino do que a abertura da peneira x [kg.kg⁻¹ total]; x é a abertura da peneira de ordem n (m); k é o parâmetro que representa o tamanho médio das partículas [m]; e m é o parâmetro que representa a dispersão (adimensional), também chamado de derivada de Schuhmann.

$$Y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{x_R}\right)^n\right] \quad (2)$$

Em que Y é a fração mássica do material acumulado mais fino do que a abertura da peneira x [kg.kg⁻¹ total]; x é a abertura da peneira de ordem n (m); x_R é o parâmetro que representa o tamanho médio das partículas [m]; e n é o parâmetro que representa a dispersão (adimensional).

De acordo com Yan & Barbosa-Cánovas, (1997), o modelo de distribuição do tamanho de partícula MGM é representado pela Equação (3):

$$Y = \left[1 - \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^r\right]^m \quad (3)$$

Em que Y é a fração mássica do material acumulado mais fino do que a abertura da peneira x [kg.kg⁻¹ total]; x é a abertura da peneira de ordem n (m); x₀ é o parâmetro relacionado ao tamanho máximo das partículas [m]; m é o parâmetro que representa a dispersão (adimensional), também chamado de derivada de Schuhmann, e r é a relação de x₀ ao modulo de tamanho. A vantagem deste modelo é o fornecimento de informações uteis com relação ao máximo tamanho das partículas numa amostra (YAN; BARBOSA-CÁNOVAS, 1997).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados experimentais e os parâmetros calculados para a amostra “A” de Biomassa Lignocelulósica de Casca de Mandioca (BLCM-A) são mostrados respectivamente na Tabela 2.

Mesh Tyler	Abertura peneira (μm)	BLCM-A (g)	Fração retida (%)	(1-Y) *	(Y) **
10	1651,00	9,036 \pm 3,24	9,03	0,090	0,909
12	1397,00	10,26 \pm 0,38	10,26	0,193	0,807
14	1168,40	14,12 \pm 0,57	14,12	0,334	0,665
16	990,60	13,37 \pm 0,64	13,37	0,468	0,531
20	833,12	10,37 \pm 0,24	10,37	0,571	0,428
24	701,04	8,87 \pm 1,22	8,87	0,660	0,339
28	589,28	10,09 \pm 1,36	10,09	0,761	0,238
32	495,30	6,55 \pm 0,73	6,55	0,827	0,173
35	416,56	5,04 \pm 0,80	5,04	0,877	0,122
42	350,52	3,86 \pm 0,16	3,86	0,916	0,084
48	294,64	3,64 \pm 0,22	3,64	0,952	0,047
60	246,38	2,33 \pm 0,09	2,33	0,975	0,024
Fundo	0	2,08 \pm 1,17	2,08	0,996	0,003

Tabela 2. Análise granulométrica e parâmetros calculados de BLCM-A.

* (1-Y) é a fração mássica do material acumulada das peneiras com abertura maior que x [kg.kg⁻¹ total]; ** Y é a fração mássica do material acumulado mais fino do que a abertura da peneira x [kg.kg⁻¹ total];

Observa-se na Tabela 2 que a amostra BLCM-A possuiu a maior quantidade de partículas retida em peneiras com 12, 14, 16 e 20 mesh, sendo peneiras com maiores aberturas, enquanto que as menores porcentagens foram retidas em peneiras com 42, 48 e 60 mesh, variando de \approx 2 a 3% sendo peneiras com menores aberturas. A quantidade retida na peneira do fundo, (que possui a menor granulometria), apresentou uma fração retida de \approx 2% sendo a menor quantidade de partículas.

A Tabela 3 mostra o ajuste dos dados experimentais da amostra BLCM-A aos modelos teóricos de Rosin Rammler-Bennet (RRB), Gattes-Gaudin Schuhmann (GGS) e Gaudin-Meloy Modificado (MGM) e os parâmetros obtidos para cada modelo.

Os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram RRB e MGM, visto que apresentaram coeficiente de determinação mais próximos a 1. O modelo MGM predisse um tamanho máximo da partícula de 2579,69 μm através do parâmetro X_0 . Já o modelo RRB (parâmetro XR) predisse o tamanho médio das partículas de 1105,9 μm .

Os dados experimentais e os parâmetros calculados para a amostra “B” de Biomassa Lignocelulósica de Casca de Mandioca (BLCM-B) são apresentados respectivamente na Tabela 4. Os resultados mostraram que BLCM-B apresentou a maior quantidade de partículas (\approx 27%) retida em peneiras com a segunda maior abertura, cerca de 1397,00 μm (12 Mesh). A porção mais fina do peneiramento (60 mesh) obteve uma baixa quantidade retida, cerca de 0,55 %. A peneira do fundo apresentou uma fração retida de 0,23%.

Modelo	Parâmetros	BLCM-A
--------	------------	--------

Gates-Gaudin- Schuhmann (GGS)	K	1682,04 μm
	m	1,329
	R ²	0,981
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	X	1105,9 μm
	n	2,095
	R ²	0,998
Gaudin-Meloy Modificado (MGM)	X ₀	2579,69 μm
	m	2,490
	r	3,171
	R ₂	0,999

Tabela 3. Parâmetros calculados para os modelos GGS, RRB, MGM.

K e X_R são parâmetros que representam o tamanho médio das partículas [m]; m e n representam a dispersão (adimensional); x₀ é o parâmetro relacionado ao tamanho máximo das partículas; m é o parâmetro que representa a dispersão (adimensional); r é a relação de x₀ ao modulo de tamanho.

Mesh Tyler	Abertura peneira (μm)	BLCM-B (g)	Fração retida (%)	(1-Y) *	(Y) **
10	1651,00	9,23 \pm 2,16	9,23	0,092	0,907
12	1397,00	27,49 \pm 0,89	27,49	0,367	0,632
14	1168,40	22,29 \pm 1,08	22,29	0,590	0,409
16	990,60	14,07 \pm 0,97	14,07	0,731	0,269
20	833,12	9,54 \pm 0,20	9,54	0,826	0,173
24	701,04	6,29 \pm 0,34	6,29	0,889	0,110
28	589,28	3,88 \pm 0,03	3,88	0,928	0,071
32	495,30	2,59 \pm 0,13	2,59	0,954	0,045
35	416,56	1,76 \pm 0,07	1,76	0,971	0,028
42	350,52	1,16 \pm 0,01	1,16	0,983	0,016
48	294,64	0,81 \pm 0,01	0,81	0,991	0,008
60	246,38	0,55 \pm 0,37	0,55	0,997	0,002
Fundo	0	0,23 \pm 0,19	0,23	0,999	0,000

Tabela 4. Análise granulométrica e parâmetros calculados de BLCM-B.

*(1-Y) é a fração mássica do material acumulada das peneiras com abertura maior que x [kg.kg⁻¹ total]; *Y é a fração mássica do material acumulado mais fino do que a abertura da peneira x [kg.kg⁻¹ total];

A Tabela 5 apresenta o ajuste dos dados experimentais da amostra BLCM-B e os parâmetros obtidos para cada modelo.

Modelo	Parâmetros	BLCM-B
Gates-Gaudin- Schuhmann (GGS)	K	1709,9 μm
	m	2,399
	R ²	0,999

Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	X	1367,1 μm
	n	3,546
	R ²	0,993
Gaudin-Meloy Modificado (MGM)	X ₀	1748,8 μm
	m	2,768
	r	1,170
	R ²	0,999

Tabela 5. Parâmetros calculados para os modelos GGS, RRB, MGM.

K e XR são parâmetros que representam o tamanho médio das partículas [m]; m e n representam a dispersão (adimensional); x₀ é o parâmetro relacionado ao tamanho máximo das partículas [m]; m é o parâmetro que representa a dispersão (adimensional); r é a relação de x₀ ao módulo de tamanho.

Os três modelos testados obtiveram ajustes satisfatórios. Entretanto, apesar do ajuste obtido para o modelo de GGS ser satisfatório, o diâmetro médio das partículas predito não condiz com os dados experimentais, sendo um valor superestimado. Em relação ao diâmetro médio das partículas, RRB foi o modelo que melhor representa os dados obtidos, retratando um diâmetro médio das partículas de 1367,1 μm . O modelo de MGM apresentou um diâmetro máximo das partículas de 1748,8 μm .

Mesh Tyler	Abertura peneira (μm)	BLCM-C (g)	Fração retida (%)	(1-Y) *	(Y) **
10	1651,00	6,45 \pm 0,14	6,45	0,064	0,935
12	1397,00	31,25 \pm 0,61	31,25	0,377	0,622
14	1168,40	24,52 \pm 1,87	24,52	0,622	0,377
16	990,60	15,41 \pm 2,84	15,41	0,776	0,223
20	833,12	9,93 \pm 0,88	9,93	0,875	0,124
24	701,04	5,79 \pm 0,17	5,79	0,933	0,066
28	589,28	2,67 \pm 0,07	2,67	0,960	0,039
32	495,30	1,63 \pm 0,10	1,63	0,976	0,023
35	416,56	0,98 \pm 0,04	0,98	0,986	0,013
42	350,52	0,60 \pm 0,04	0,60	0,992	0,007
48	294,64	0,33 \pm 0,09	0,33	0,996	0,003
60	246,38	0,21 \pm 0,12	0,21	0,998	0,001
Fundo	0	0,07 \pm 0,07	0,07	0,999	0,001

Tabela 6. Análise granulométrica e parâmetros calculados de BLCM-C.

*(1-Y) é a fração mássica do material acumulada das peneiras com abertura maior que x [kg.kg⁻¹ total]; **Y é a fração mássica do material acumulado mais fino do que a abertura da peneira x [kg.kg⁻¹ total];

Os dados experimentais e os parâmetros calculados para a amostra “C” de Biomassa Lignocelulósica de Casca de Mandioca (BLCM-C) são apresentados respectivamente na Tabela 6.

Quanto a amostra BLCM-C, os resultados mostraram que a maior quantidade de partículas foi retida em peneiras com maior abertura, com cerca de 12, 14 e 16

mesh, similar a amostra BLBM-B que também apresentou esse comportamento. Uma pequena quantidade de partículas ($\cong 0,21\%$) foi retida na peneira com a menor abertura (60 mesh). A peneira do fundo apresentou cerca de $\cong 0,076\%$ do material.

A Tabela 7 mostra os ajustes dos dados experimentais da amostra BLCB-C e os parâmetros obtidos para os três modelos.

Modelo	Parâmetros	BLCM-C
Gates-Gaudin- Schuhmann (GGS)	K	1679,9 μm
	m	2,808
	R ²	0,997
Rosin-Rammler-Bennet (RRB)	X	1375,6 μm
	n	4,334
	R ²	0,995
Gaudin-Meloy Modificado (MGM)	X ₀	1727,8 μm
	m	3,701
	r	1,288
	R ²	0,999

Tabela 7. Parâmetros calculados para os modelos GGS, RRB, MGM.

K e X_R são parâmetros que representam o tamanho médio das partículas [m]; m e n representam a dispersão (adimensional); X₀ é o parâmetro relacionado ao tamanho máximo das partículas [m]; m é o parâmetro que representa a dispersão (adimensional); r é a relação de x₀ ao modulo de tamanho.

Semelhante as amostras de BLCM-B, os três modelos apresentaram ajustes satisfatórios, porém o diâmetro médio das partículas predito pelo modelo GGS, é um valor superestimado, não condizendo com os dados experimentais.

RRB é o modelo que melhor representa os dados obtidos com relação ao diâmetro médio das partículas, apresentando um diâmetro médio das partículas de 1375,6 μm . O modelo de MGM apresentou um diâmetro máximo das partículas de 1727,8 μm .

De maneira geral, os dados experimentais mostraram que BLCM – A, BLCM – B, BLCM – C apresentaram maior presença de partículas em peneiras com maior abertura, sendo de 12, 14 e 16 mesh. Isso pode ser justificado levando em consideração o auto teor de fibras que provavelmente estão presentes nas cascas de mandioca. Os resultados então de acordo com o estudo de JORDAN et al. (2016) que encontraram duas populações de partículas com tamanhos distintos em bagaço de cana, compostas basicamente por pó (menores partículas) e por fibras da casca sendo as maiores partículas.

4 | CONCLUSÕES

O modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RRB) foi capaz de predizer com boa precisão ($R^2 > 0,99$) as distribuições de tamanhos das partículas dos três lotes de

biomassa lignocelulósica da casca de mandioca. Apesar do modelo de Gaudin-Meloy Modificado apresentar bons coeficientes de correlação, os parâmetros resultaram em valores superestimados de acordo com os intervalos em que houve maior frequência de aparição.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo nº. 2017/06518-2) pelo auxílio financeiro prestado e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Código Financeiro 001; Processo nº 88887.468140/2019-00 e nº 88881.132626/2016-01).

REFERÊNCIAS

BUNDHOO, Z. M. A; MOHEE, R. **Ultrasound-assisted biological conversion of biomass and waste materials to biofuels: A review.** Ultrasonics sonochemistry, v. 40, p. 298-313, 2018.

CHOHAN, N. A.; ARUWAJOYE, G. S.; SEWSYNKER-SUKAI, Y.; GUEGUIM KANA, E. B. **Valorisation of potato peel wastes for bioethanol production using simultaneous saccharification and fermentation: Process optimization and kinetic assessment.** Renewable Energy, v. 146, p. 1031–1040, 2020.

DAHIYA, S.; KUMAR, A. N.; SHANTHI SRAVAN, J.; CHATTERJEE, S.; SARKAR, O.; MOHAN, S. V. **Food waste biorefinery: Sustainable strategy for circular bioeconomy.** Bioresource technology, v. 248, p. 2-12, 2018.

DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; CAVALETT, O.; PAVANELLO, L. G.; CUNHA, M. P.; JESUS, C. D. F.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. **Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane.** Applied Energy, v. 109, p. 72–78, 2013.

GRESES, S.; TOMÁS-PEJÓ, E.; GÓNZALEZ-FERNÁNDEZ, C. **Agroindustrial waste as a resource for volatile fatty acids production via anaerobic fermentation.** Bioresource Technology, p. 122486, 2019.

JORDAN, R. A.; BALDASSIN JUNIOR, R.; B CORTEZ, L. A.; A MOTOMIYA, A. **Caracterização granulométrica de biomassa polidispersa pelo método de peneiramento mecânico.** Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering, v. 36, p. 102–113, 2016.

LEITE, A. L. M. P.; ZANON, C. D.; MENEGALLI, F. C. **Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings.** Carbohydrate Polymers, v. 157, p. 962–970, 2017.

MAITI, S.; GALLASTEGUI, G.; SURESH, G.; PACHAPUR, V. L.; BRAR, S. K.; LE BIHAN, Y.; DROGUI, P.; BUELNA, G.; VERMA, M.; GALVEZ-CLOUTIER, R. **Microwave-assisted one-pot conversion of agro-industrial wastes into levulinic acid: An alternate approach.** Bioresource Technology, v. 265, p. 471–479, 2018.

MALAKAR, B.; DAS, D.; MOHANTY, K. **Optimization of glucose yield from potato and sweet lime peel waste through different pre-treatment techniques along with enzyme assisted hydrolysis towards liquid biofuel.** Renewable Energy, v. 145, p. 2723–2732, 2020.

MENON, V.; RAO, M. **Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept**. Progress in energy and combustion science, v. 38, n. 4, p. 522-550, 2012.

POLACHINI, T. C.; BETIOL, L. F. L.; LOPES-FILHO, J. F.; TELIS-ROMERO, J. **Water adsorption isotherms and thermodynamic properties of cassava bagasse**. Thermochemica Acta, [s. l.], v. 632, p. 79–85, 2016.

POLACHINI, T. C.; MULET, A.; TELIS-ROMERO, J.; CÁRCEL, J. A. **Influence of high-intensity ultrasound application on the kinetics of sugar release from acid suspensions of artichoke (*Cynara scolymus*) biomass**. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, v. 145, 2019.

SARKAR, D.; PRAJAPATI, S.; PODDAR, K.; SARKAR, A. **Production of ethanol by *Enterobacter* sp. EtK3 during fruit waste biotransformation**. International Biodeterioration and Biodegradation, v. 145, 2019.

TADINI, C. C.; TELIS, V. R. N.; MEIRELLES, A. J. de A. **Operações unitárias na indústria de alimentos**. Grupo Gen-LTC, 2016.

TEDESCO, S.; MAC LOCHLAINN, D.; OLABI, A. G. **Particle size reduction optimization of *Laminaria* spp. biomass for enhanced methane production**. Energy, [s. l.], v. 76, p. 857–862, 2014.

YAN, H.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Size characterization of selected food powders by five particle size distribution functions** *Caracterización del tamaño de partícula de alimentos en polvo mediante cinco funciones de distribuciones de tamaño*. Food Science and Technology International, v. 3, n. 5, p. 361–369, 1997.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA DE BAGAÇO DE MANDIOCA E DE CASCA DE MANDIOCA: INFLUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA

Data de submissão: 03/12/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Tiago Carregari Polachini

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos

São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil

Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA), Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos

Valência – Espanha

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-5012-6416>

Maria Júlia Neves Martins

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos

São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil

Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-5936-734X>

Antonio Mulet

Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA), Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos

Valência – Espanha

Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-6748-2663>

Javier Telis-Romero

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de Biociências, Letras

e Ciências Exatas (IBILCE), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos

São José do Rio Preto – São Paulo – Brasil

Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-2555-2410>

Juan A. Cárcel

Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA), Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos

Valência – Espanha

Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-3796-6146>

RESUMO: O grande desafio para a produção de etanol de segunda geração está em produzir, eficientemente, um hidrolisado rico em açúcares que possa ser fermentado para produção de etanol. De maneira geral, o tamanho, a densidade e a forma das partículas têm relevância para o estudo das operações unitárias que envolvem partículas e fluidos bem como na eficiência de hidrólise. Na maioria de projeto de equipamentos são consideradas misturas de partículas de diversos tamanhos, possuindo uma distribuição de tamanho. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do tamanho de partícula na etapa de pré-tratamento de resíduos de mandioca (bagaço e cascas) como material potencial para conversão. Foram avaliados os conteúdos de celulose, grupos acetil, hemicelulose, lignina total, cinzas e extrativos. Tais análises

foram correlacionadas com o tamanho das partículas, previamente determinado pela modelagem matemática aos dados de retenção em séries de peneiras Tyler. As amostras de bagaço de mandioca com o maior diâmetro médio obtiveram os maiores teores de hemicelulose e menores teores de lignina. As amostras de cascas de mandioca de tamanho intermediário apresentaram conteúdo de celulose ligeiramente maior. Entretanto, as melhores condições de hidrólise destes resíduos de mandioca devem ser avaliadas especificamente para cada processo empregado.

PALAVRAS-CHAVE: bagaço de mandioca, casca de mandioca, lignocelulose, açúcares fermentescíveis, cromatografia.

CHEMICAL COMPOSITION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS OF CASSAVA BAGASSE AND CASSAVA PEELS: INFLUENCE OF THE PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

ABSTRACT: The main challenge attributed to the production of second generation ethanol is to efficiently produce a sugar-rich hydrolyzed that can be fermented into ethanol production. In general, particle size, density and shape need to be studied for unit operations purposes involving particles and fluids as well as for evaluating hydrolysis efficiency. In most of equipment design, particles are presented as a particle size distribution function. Thus, this study aimed at evaluating the influence of particle size on the pretreatment of cassava residues (bagasse and peel) as a potential material for conversion. The contents of cellulose, acetyl groups, hemicellulose, total lignin, ashes and extractives were evaluated. These analyzes were correlated with particle size, previously determined by the mathematical modeling to retention data in series of Tyler sieves. Cassava bagasse with the largest average diameter resulted higher hemicellulose contents and lower lignin. Cassava peel samples of intermediate size presented slightly higher cellulose content. However, the best hydrolysis conditions of these cassava residues should be evaluated specifically for each process employed.

KEYWORDS: cassava bagasse, cassava peel, lignocelulose, fermentable sugars, chromatography.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente há uma crescente procura pela utilização de resíduos agroindustriais, como por exemplo: bagaço de cana de açúcar, farelo de mandioca, polpa de laranja, etc. Diversos processos são desenvolvidos para utilização desses materiais transformando-os em compostos químicos e produtos com alto valor agregado como etanol, enzimas, ácidos orgânicos, aminoácidos, etc. A utilização de resíduos agroindustriais em bioprocessos é uma racional alternativa para produção de substratos, e uma ajuda para solucionar o problema ambiental (PANDEY et al., 2000).

O aproveitamento dos resíduos gerados pelas fecularias de mandioca, por exemplo, torna o processo de produção de fécula mais eficiente (LEONEL *et al.*, 2000).

Entre esses resíduos, estão o bagaço de mandioca (obtido após extração do amido) e as casca de mandioca (obtidas após preparação do material para extração). Embora o etanol seja majoritariamente produzido a partir de cana de açúcar e o milho, o uso de resíduos agroindustriais provenientes do processamento da mandioca é visto como uma alternativa a esta situação. (PRIMO-YÚFERA *et al.*, 1995; POLACHINI *et al.*, 2016; POLACHINI *et al.*, 2019).

A obtenção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica consiste na hidrólise dos polissacarídeos com posterior fermentação dos açúcares fermentescível a etanol. Porém, a estrutura recalcitrante formada pelos três principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) dificulta sua conversão (DIAS *et al.*, 2013). Devido a essa complexidade na sua estrutura, pré-tratamentos são estudados para melhorar a acessibilidade aos polissacarídeos pelas enzimas e/ou microrganismos (MENOR; RAO, 2012). Além disso, o pré-tratamento permite aplicar condições mais brandas de sacarificação e a consequente formação de produtos de degradação dos açúcares, como furfural e 5-hidroximetilfurfural (HARRISON *et al.*, 2013).

Os tipos de pré-tratamentos físicos são geralmente classificados em dois grandes grupos: físicos, como diferentes formas de moagem, e químicos, como o emprego de ácidos e bases. A redução do tamanho de partícula da biomassa, especificamente, é um processo que necessita de uma grande quantidade de energia, tornando-o bastante custoso (WU *et al.* 1990; LIU *et al.*, 2013). Em materiais como os resíduos de mandioca, que apresentam outras frações (amido) além da lignocelulose, um dado tamanho de partícula pode predizer um resíduo com composições distintas que necessita de um pré-tratamento específico. Por isso, é válido avaliar a correlação entre os parâmetros.

De maneira geral, o tamanho, a densidade e a forma das partículas tem relevância para o estudo das operações unitárias que envolvem partículas e fluidos, além da própria acessibilidade do material. No dimensionamento de equipamentos, é comum supor que, para um dado material, suas partículas possuam a mesma densidade e forma. É uma hipótese de trabalho com amplo respaldo experimental e que simplifica enormemente a análise dos problemas (PEÇANHA, 2014).

Diferentes técnicas podem ser utilizadas para se determinar a distribuição do tamanho de partícula, incluindo análise de peneira, sedimentação, microscopia, contador Coulter, difração a laser e espectroscopia de refletância no infravermelho próximo (HARELAND, 1994). Entretanto, a análise por meio de peneiras é exata e mais acessível a todos os tipos de laboratórios.

Por isso, o objetivo deste trabalho foi identificar as funções de distribuição de tamanho de partícula e caracterizar a distribuição de tamanho de partículas de farelo de mandioca.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Biomassa lignocelulósica

As raízes de mandioca foram adquiridas no CEASA – São José do Rio Preto, para serem levadas ao laboratório de Medidas Físicas da Universidade Estadual Paulista – UNESP, campus de São José do Rio Preto. As raízes foram devidamente lavadas em água corrente até a remoção dos resíduos do solo e, em seguida, higienizadas com hipoclorito de sódio (250 ppm) por 10 min e secas à temperatura ambiente.

2.2 Procedimentos experimentais

A preparação do material buscou-se a obtenção do bagaço de mandioca (BM) e das cascas de mandioca (CM). Neste procedimento, as cascas foram retiradas manualmente da polpas (raízes sem casca). Para realizar o processo de trituração, foi utilizado o Liquidificador profissional alta performance marca Philips Walita R12137/81 800W. As raízes e as cascas foram misturados individualmente com água destilada em uma proporção de 2 L para cada kg de raiz ou de casca, resultando em uma pasta. Essa pasta foi armazenada a 4°C por 24 horas (LEITE et al., 2017). Durante este período, o amido e as fibras decantaram em duas fases, sendo separadas por filtragem. O bagaço de mandioca (BM) e as cascas de mandioca (CM) foram secas a 40 °C e, posteriormente, trituradas em moinho de facas modelo MA380 (Marconi, Piracicaba, Brasil) até obter três diferentes granulometrias: $\leq 0,417$; $\leq 0,833$ e $\leq 2,0$ mm. Misturas foram realizadas para se obter amostras com diferente distribuição de tamanho de partícula (entre 1651 a 175,26 μm), originando os bagaços de mandioca integrais BMI-A, BMI-B, BM-C e as cascas de mandioca integrais CMI-A, CMI-B e CMI-C. As amostras foram embaladas e armazenadas à temperatura ambiente (28 ± 2 °C).

Para a análise de distribuição de tamanho de BMI e CMI, foram utilizadas 12 peneiras, divididas em 2 baterias de 6 cada uma. Sua relação encontra-se na Tabela 1. Optou-se por uma série de peneiras devido à grande dispersão de tamanho das partículas e com o objetivo de ter um resultado melhor de distribuição de tamanho e de diâmetro médio.

1a bateria		2a bateria	
Tyler (mesh)	Abertura μm	Tyler (mesh)	Abertura μm
14	1168,40	35	416,56
16	990,60	42	350,52
20	833,12	48	294,64
24	701,04	60	246,38
28	589,28	65	208,28
32	495,30	80	175,26
Fundo	0	Fundo	0

Aproximadamente 100 g de bagaço ou casca de mandioca foram colocados na parte superior da série de peneiras e estas foram presas em um agitador eletromagnético sendo agitadas durante 15 min. Após este período, as peneiras foram pesadas para determinar a massa retida em cada uma delas.

O modelo de distribuição do tamanho de partículas de Rosin-Rammler-Bennet, representado pela Equação (1) (ALLEN, 1981), foi ajustado aos dados experimentais.

$$Y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{X_R}\right)^n\right] \quad (1)$$

onde Y é a fração mássica do material mais fino do que a abertura da peneira, g.g-1 total; x é a abertura da peneira de ordem n, em m; X_R é o parâmetro que representa o tamanho médio das partículas, em m, e n é o parâmetro adimensional que representa a dispersão.

2.3 Determinação da composição química das biomassas

O teor de umidade da biomassa lignocelulósica de bagaço de mandioca integral (BMI) e das cascas de mandioca integral (CMI) foi analisado gravimetricamente por secagem da amostra a 105 °C até peso constante (AOAC, 2005). As amostras previamente moídas numa granulometria de (< 0,5 mm) idêntico ao material de menor granulometria.

A determinação dos extrativos foram determinados de acordo com Sluiter *et al.*, (2005), pelo método de soxhlet (AOAC, 2005). Essa determinação possui a finalidade de extrair e quantificar os extrativos a fim de remover esse material das biomassas antes das demais quantificações (lignina e carboidratos) para não haver interferência nas outras determinações.

O resíduo da análise de umidade das amostras de BMI e CMI (M1) (3,00 g) foram colocados em cartuchos de papel de filtro para o processo de extração. Foram adicionados 190 mL de álcool etílico aos cartuchos com as amostras, e o conjunto foi colocado em tubos de extração do soxhlet. A extração se deu até que o solvente em torno do cartucho de extração ficasse incolor. Após a extração os cartuchos foram lavados com água destilada para remoção do álcool etílico, sendo posteriormente transferidos para cadinhos com placa filtrante devidamente tarados (M2) e filtradas a vácuo.

Posteriormente, as amostras foram colocadas na estufa a 105°C para secagem até peso constante. As amostras foram pesadas em balança analítica (M3). A Equação (2) apresenta o cálculo para determinação do teor de extrativos.

$$\% \text{ Extrativos} = \left(\frac{M_1 - (M_2 - M_3)}{M_1} \right) \times 100 \quad (2)$$

onde M_1 é a massa da BMI e CMI descontando o teor de umidade, em g, M_2 é a massa do cadinho, em g e M_3 é a massa do cadinho somado da massa do BMI ou CMI livre de extrativos, em g.

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com (AOAC, 2005). A finalidade é quantificar o material inorgânico presente na biomassa. O conteúdo de carboidratos foi determinado de acordo com Sluiter *et al.*, (2018). O conteúdo de lignina, grupos acetil e furfural e 5-hidroximetilfurfural foram determinados de acordo com Hyman *et al.*, (2007). Para estas análises, é necessário utilizar as amostras de BMI ou CMI livres de extrativos.

Na hidrólise com H_2SO_4 72% (m/m), o BMI ou CMI livre de extrativos foi previamente moído até obter o aspecto de pó. Foram pesadas 0,3 g de cada amostra (M_1) em tubos de ensaio, sendo adicionados 3 mL de H_2SO_4 72% (m/m) em cada tubo, e colocados em banho termostático a 30°C por 1 h. Os tubos foram homogeneizados a cada 10 minutos com auxílio de um bastão de vidro, com o intuito de garantir um processo de hidrólise homogênea.

O conteúdo dos tubos foi transferido quantitativamente para frascos tipo Schott de 250 mL e adicionados 84 mL de água destilada, obtendo uma concentração ácida do meio para 4%. Os frascos foram levados à autoclave a 121°C e 1,1 bar por 1 hora para a total hidrólise dos oligômeros formados.

Para determinação de Lignina Klason (insolúvel), primeiramente, os filtros de papel foram secos em estufa a 105°C, pesados em balança analítica, tendo suas massas M_2 . Os hidrolisados foram filtrados com o auxílio dos filtros para as análises posteriores de lignina solúvel, carboidratos, conteúdo de grupos acetil, furfural e 5-hidroximetilfurfural. Os sólidos foram neutralizados e levados à estufa a 105°C para secagem até peso constante com massa M_3 .

Uma fração desse material insolúvel é constituída de cinzas. Assim, para que não haja uma superestimação dos dados de lignina insolúvel, foi realizada a análise do teor de cinzas, segundo a metodologia descrita anteriormente.

O cálculo do teor de lignina insolúvel na BMI e no CMI é mostrado na Equação (2).

$$\text{lignina insolúvel (\%)} = \left(\frac{(M_3 - M_2) - m_{\text{cinzas}}}{M_1} \right) \times \left(1 - \left[\frac{\% \text{ extrativos}}{100} \right] \right) \times 100 \quad (2)$$

onde C_1 é a massa do BMI ou CMI utilizado na hidrólise, em g; M_2 é a massa do

papel de filtro tarado, em g; M3 é a massa do papel filtro + lignina insolúvel seca, em g.

A quantidade de lignina solúvel foi determinada em espectrofotômetro. Aproximadamente 1 mL de hidrolisado foi transferido para balões volumétricos de 25 mL, adicionados de 0,5 mL de solução de NaOH 6,5 N para atingir pH 12, completando o volume do balão com água destilada. A leitura foi realizada em 280 nm. O branco foi preparado partindo de uma solução de ácido sulfúrico 4% (m/m), tendo o pH ajustado com NaOH 6,5 N até pH 12. O cálculo da concentração da lignina solúvel é mostrado pelas Equações (3) e (4).

$$C_{\text{lignina solúvel}} = 4,187 \times 10^{-2} (A_T - A_{pd}) - 3,279 \times 10^{-4} \quad (3)$$

$$A_{pd} = c_1 \varepsilon_1 + c_2 \varepsilon_2 \quad (4)$$

Onde $C_{\text{lignina solúvel}}$ é a concentração de lignina solúvel, em g/L; A_T é a absorbância da solução de lignina junto com os produtos de degradação, em 280 nm; A_{pd} é a absorbância, a 280 nm, dos produtos de decomposição dos açúcares (furfural e HMF), calculado através da Equação (4), cujas concentrações c_1 e c_2 serão determinadas previamente por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ε_1 e ε_2 são as absorvidades de furfural e HMF (146,85 e 114,00 L g⁻¹ cm⁻¹), determinadas experimentalmente (HYMAN et al., 2007).

A Equação (5) apresenta, então, o cálculo para lignina solúvel:

$$\%_{\text{lignina solúvel}} = \left(\frac{C_{\text{lignina solúvel}} \cdot V_{\text{filtrado}} \cdot FD}{M_1} \right) \times \left(1 - \left[\frac{\% \text{ extrativos}}{100} \right] \right) \times 100 \quad (5)$$

onde $C_{\text{lignina solúvel}}$ é a concentração da lignina solúvel, em g/L; V_{filtrado} é o volume do hidrolisado filtrado, 0,087 L; FD o fator de diluição do hidrolisado; M_1 a massa do BMI ou CMI utilizado na hidrólise, em g.

O teor de lignina total foi determinado através da soma da lignina solúvel mais a lignina insolúvel.

Na determinação dos carboidratos e produtos de decomposição, a quantificação dos açúcares celobiose, glicose, xilose, arabinose; do ácido acético e dos produtos de decomposição furfural e 5-hidroximetilfurfural; presentes no hidrolisado ácido foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência. Para isso, foram construídas curvas analíticas utilizando soluções de concentrações conhecidas para cada um

dos componentes: arabinose, celobiose, xilose, glicose, ácido acético, furfural, 5-hidroximetilfurfural.

Os hidrolisados foram filtrados utilizando filtros de membrana de éster de celulose com poros de 0,22 µm (Milipore, Merck), para posterior análise. Na análise dos carboidratos, as soluções padrão (arabinose, celobiose, xilose e glicose) e as amostras foram injetadas no cromatógrafo acoplado a uma coluna ácida Biorad Aminex HPX-87H equipada com uma pré-coluna. Solução filtradas e degaseificadas de ácido sulfúrico 0,01N foi utilizada como fase móvel, a um pH de 2,6, preparada com água ultra-pura (Milli-Q).

As condições de análise no cromatógrafo foram: volume de injeção igual a 15 µL; taxa de fluxo de 0,6 mL/min; temperatura da coluna a 35°C; temperatura do detector a 30°C; detector índice de refração (RID); tempo de análise de 18 minutos. As concentrações de cada componente foram determinadas através das áreas dos cromatogramas e das curvas analíticas.

O cálculo do teor de carboidratos para o bagaço integral é mostrado na Equação (6).

$$\%_{\text{celulose ou hemiceluloses}} = \left(\frac{C_{CLAE} \cdot FC \cdot V_{\text{filtrado}}}{M_1} \right) \times \left[1 - \left(\frac{\% \text{ extrativos}}{100} \right) \right] \times 100 \quad (6)$$

onde C_{CLAE} é a concentração do açúcar quantificado por CLAE, em g/L; FC é fator de correção para calcular a concentração polimérica dos açúcares dada a concentração monomérica dos açúcares (celobiose: 0,95; glicose: 0,9; xilose: 0,88 e arabinose: 0,88); V_{filtrado} é volume do hidrolisado filtrado, 0,087 L; M_1 : massa do BM ou CMI utilizado na hidrólise, em g.

As massas de celobiose e glicose foram convertidas em celulose, utilizando os fatores de conversão de 0,95 e 0,90, respectivamente. As, as massas de xilose e arabinose foram convertidas em hemiceluloses, empregando o fator de conversão de 0,88. Os fatores são calculados baseados na adição de água nos polissacarídeos durante a hidrólise ácida (KAAR *et al.*, 1991).

Para a análise de grupos acetil, o ácido acético foi quantificado através do mesmo equipamento e condições. As áreas obtidas pelo cromatograma correspondentes ao ácido acético foram utilizadas para calcular a concentração dos grupos acetil, sendo utilizado um fator de conversão de 0,72 para transformar o teor de ácido acético em acetato (KAAR *et al.*, 1991). O cálculo do teor de acetato para a BMI e CMI é mostrado na Equação (7).

$$\% \text{ acetato} = \left(\frac{C_{ACLAE} \cdot FC \cdot V_{\text{filtrado}}}{M_1} \right) \times \left[1 - \left(\frac{\% \text{ extrativos}}{100} \right) \right] \times 100 \quad (7)$$

onde $C_{A\text{CLAE}}$ é a concentração do açúcar quantificado por CLAE, em g/L; FC é o fator de conversão do ácido acético em acetato, 0,72; V_{filtrado} é o volume do hidrolisado filtrado, 0,087 L; M_1 a massa de BMI ou CMI utilizado na hidrólise, em g.

Para análise de furfural e 5-hidroximetilfurfural foi utilizada a coluna Nova-Pak C18 (Waters Co., Milford, MA). Como fase móvel, foi utilizada uma solução de acetonitrila/água (1:8 com 1% de ácido acético), previamente filtrada e degaseificada. As áreas dos picos correspondentes ao furfural e 5-hidroximetilfurfural foram utilizadas para calcular suas concentrações na amostra. Os fatores de conversão utilizados para o furfural e o 5-hidroximetilfurfural foram 1,37 e 1,29, respectivamente.

As condições de análise no cromatógrafo foram: volume de injeção igual a 15 μL ; taxa de fluxo de 0,8 mL/min; temperatura da coluna a 30 °C; comprimento de onda de 280 nm, temperatura do detector a 25 °C; detector ultravioleta (UV-VIS), tempo de análise de 8 minutos.

Os cálculos dos teores de hemiceluloses proveniente da quantificação do furfural, para a BLBMI ou BLCMI é mostrado pela Equação (8).

$$\%_{\text{hemiceluloses furfural}} = \left(\frac{C_{F\text{CLAE}} \cdot FC \cdot V_{\text{filtrado}}}{M_1} \right) \times \left[1 - \left(\frac{\% \text{ extrativos}}{100} \right) \right] \times 100 \quad (8)$$

onde $C_{F\text{CLAE}}$ é a concentração de furfural quantificado por CLAE, em g/L; FC é o fator de conversão do furfural, 1,37; V_{filtrado} é o volume do hidrolisado filtrado, 0,087 L; M_1 : massa da BMI ou CMI utilizado na hidrólise, em g.

O cálculo do teor celulose proveniente da quantificação do 5-hidroximetilfurfural, para a BMI ou CMI é mostrado pela Equação (9).

$$\%_{\text{celulose hidroximetilfurfural}} = \left(\frac{C_{H\text{CLAE}} \cdot FC \cdot V_{\text{filtrado}}}{M_1} \right) \times \left[1 - \left(\frac{\% \text{ extrativos}}{100} \right) \right] \times 100 \quad (9)$$

onde $C_{H\text{CLAE}}$ é a concentração do 5-hidroximetilfurfural quantificado por CLAE, em g/L; FC é o fator de conversão do 5-hidroximetilfurfural, 1,29; V_{filtrado} é o volume do hidrolisado filtrado, 0,087 L; M_1 : massa de MI ou CMI utilizado na hidrólise, em g.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após o ajuste do modelo de Rosin-Rammler-Bennet aos dados de retenção em cada peneira, foi possível calcular o diâmetro médio (XR) de partícula para as diferentes amostras (Tabela 2). Menores valores de n estão associados a uma distribuição mais dispersa, enquanto que valores mais elevados de n implicam em uma estrutura

cada vez mais uniforme (BEKE, 1964). Desta forma, pode-se dizer que existe maior variabilidade no tamanhos das partículas nas amostras com maior diâmetro médio do que nas amostras com diâmetro menor.

Amostras	Parâmetros		R ²
	X _R (μm)	n (adimensional)	
BMI-A	509,1	2,119	0,999
BMI-B	1068,7	2,415	0,999
BMI-C	1213,9	3,068	0,999
CMI-A	1105,9	2,095	0,998
CMI-B	1367,1	3,546	0,993
CMI-C	1375,6	4,334	0,995

Tabela 2: Parâmetros calculados para a função Rosin-Rammler-Bennet.

A composição química das amostras estão apresentadas na Tabela 3, para o bagaço de mandioca, e na Tabela 4, para as cascas de mandioca. Por estes resultados, pode-se afirmar que mais de 60% (celulose+hemicelulose) dos dois tipos de biomassa podem ser convertidos em açúcares fermentescíveis para produção de bioetanol.

De acordo com os resultados, observou-se que o bagaço de mandioca integral com maior diâmetro médio (BMI-C; X_R = 1213,9 μm) resultou em maiores valores de hemicelulose frente às demais amostras e menor teor de lignina total, sem diferenças significativas no teor de celulose. Considerando que altas quantidades de lignina na biomassa prejudicam a acessibilidade do material aos agentes químicos e enzimáticos, pode-se dizer que as amostras de bagaço de mandioca não necessitam ser submetidos a processos de moagem muito severos. Além disso, a distribuição de tamanho de partícula e composição destes resíduos afeta as propriedades de biofilmes adicionados de tais compósitos (VERSINO; GARCIA, 2019). Pelo contrário, na medida em que se diminui o tamanho de partícula, o conteúdo de hemicelulose diminui e de lignina aumenta. Porém, deve-se avaliar se a economia no processo de moagem é supera uma eventual perda de eficiência do processo de conversão e maior gasto de bombeamento e mistura das suspensões com viscosidade aumentada ao se utilizar partículas de biomassa maiores (POLACHINI et al., 2019).

Com relação às amostras de cascas de mandioca integral, a biomassa com diâmetro médio intermediário (CMI-B X_R = 1367,1 μm) apresentou teores de lignina significativamente menores que as outras amostras. Dessa forma, um grau de moagem intermediário pode resultar em um material mais acessível com maior eficiência de conversão quando comparados aos outros. Por outro lado, não houve diferenças significativas para os outros componentes.

É válido ressaltar as amostras de cascas de mandioca apresentaram maiores conteúdos de celulose frente aos resultados para as amostras de bagaço de mandioca,

além de maior concentração de cinzas. Entretanto, as amostras de bagaço de mandioca apresentaram maior concentração de hemicelulose.

Componente	BMI-A % (base seca)	BMI-B	BMI-C
Celulose	35,98 ± 0,66 ^a	37,27 ± 0,98 ^a	37,35 ± 0,91 ^a
Grupos acetil	3,06 ± 0,27 ^a	2,96 ± 0,08 ^a	2,85 ± 0,09 ^a
Hemicelulose	26,67 ± 0,40 ^b	28,60 ± 0,59 ^a	29,13 ± 0,36 ^a
Lignina Total	26,20 ± 0,72 ^a	24,20 ± 0,87 ^b	23,56 ± 0,10 ^b
Cinzas	2,99 ± 0,13 ^a	2,89 ± 0,01 ^a	2,93 ± 0,09 ^a
Extrativos	4,98 ± 0,24 ^a	3,76 ± 0,31 ^a	3,82 ± 0,07 ^a
Balanço de massa	99,89	99,68	99,64

Tabela 3: Composição química dos bagaços de mandioca BMI-A (XR = 509,1 μm), BMI-B (XR = 1068,7 μm) e BMI-C (XR = 1213,9 μm).

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

Componente	CMI-A % (base seca)	CMI-B	CMI-C
Celulose	42,18 ± 0,98 ^a	43,99 ± 0,54 ^a	44,38 ± 2,18 ^a
Grupos acetil	1,71 ± 0,24 ^a	1,79 ± 0,32 ^a	1,76 ± 0,27 ^a
Hemicelulose	20,48 ± 0,37 ^a	21,09 ± 0,82 ^a	20,22 ± 1,21 ^a
Lignina Total	24,41 ± 1,30 ^a	21,86 ± 0,95 ^b	22,04 ± 1,56 ^a
Cinzas	5,13 ± 0,18 ^a	5,06 ± 0,28 ^a	4,84 ± 0,40 ^a
Extrativos	5,75 ± 0,05 ^a	5,56 ± 0,49 ^a	6,35 ± 1,04 ^a
Balanço de massa	99,68	99,35	99,59

Tabela 4. Composição química das cascas de mandioca CMI-A (XR = 1105,9 μm), CMI-B (XR = 1367,1 μm) e CMI-C (XR = 1375,6 μm).

Médias seguidas de letras minúsculas diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey a 95% de confiança.

4 | CONCLUSÕES

A biomassa lignocelulósica de bagaço de mandioca de maior diâmetro médio de partícula apresentaram maiores teores de hemicelulose com concentração reduzida de lignina, caracterizando uma condição mais apropriada para o preparo da matéria-prima para futuro processo de conversão.

Quanto a biomassa de cascas de mandioca, não houve diferenças significativas entre os componentes, exceto pelo conteúdo de lignina reduzida nas amostras de tamanho intermediário (CMI-B).

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo nº. 2017/06518-2) pelo auxílio financeiro prestado e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Código Financeiro 001; Processo nº 88887.468140/2019-00 e nº 88881.132626/2016-01).

REFERÊNCIAS

ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. London: Chapman and Hall Ltd. p. 103-164, 1981.

AOAC. **Association of Official Analytical Chemistry** (18th ed.). Gaithersburg, 2005.

BEKE, B. **Principles of Comminution**. Budapest: Publishing House of the Hungarian Academy of Science. p. 27-62, 1964.

DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA T.; CAVALETT O.; PAVANELLO L. G.; CUNHA M. P.; JESUS C. D. F.; MACIEL-FILHO R.; BONOMI A. Biorefineries for the production of first and second generation ethanol and electricity from sugarcane. **Applied Energy**, v. 109, p. 72-79, 2013.

GOUVEIA, E. R., NASCIMENTO, R. T. D., SOUTO-MAIOR, A. M., & ROCHA, G. J. D. M. Validação de metodologia para a caracterização química do bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 6, p. 1500-1504, 2009.

HARELAND, G. A. Evaluation of flour particle size distribution by laser diffraction, sieve analysis and near-infrared reflectance spectroscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 20, p. 183-190, 1994.

HARRISON M. D.; ZHANG Z.; SHAND K.; O'HARA I. M.; DOHERTY W. O. S.; DALE J. L. Effect of pretreatment on saccharification of sugar cane bagasse by complex and simple enzyme mixtures. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 105-113, 2013.

HYMAN, D. Determination of acid soluble lignin concentration curve by UV-Vis Spectroscopy. National Renewable Energy Laboratory (NREL), p. 1-13, 2007.

KAAR, W. E., COOL, L. G., MERRIMAN, M. M., & BRINK, D. L. The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 11, p. 447-463, 1991.

LEITE, A. L. M. P., ZANON, C. D., & MENEGALLI, F. C. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. **Carbohydrate Polymers**, Vol 157, p. 962-970, 2017.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Avaliação da concentração de pectinase no processo de hidrólise-sacarificação do farelo de mandioca para obtenção de etanol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, p. 220-227, 2000.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Process in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 522-550, 2012.

PEÇANHA, R. **Sistemas Particulados: Operações unitárias envolvendo partículas e fluidos**, v. 1, Elsevier Brasil, 2014.

POLACHINI, T. C., SATO, A. C. K., LOPES, R. L., TELIS-ROMERO, J. Density and rheology of acid suspensions of peanut waste in different conditions: An engineering basis for bioethanol production. **Powder Technology**, v. 294, p. 168-176, 2016.

POLACHINI, T. C., MULET, A., CÁRCEL, J. A., TELIS-ROMERO, J. Rheology of acid suspensions containing cassava bagasse: Effect of biomass loading, acid content and temperature. **Powder Technology**, v. 354, p. 271-280, 2019.

PRIMO-YÚFERA, E.; GIL-TORTOSA, C. I.; GARCÍA-BREIJO, F. J. Hydrolysis of corncob lignocellulosic residue from pentose preparation. **Bioresource Technology**, v. 52, p. 1-4, 1995.

SLUITER, A., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., & TEMPLETON, D. (2005), "Determination of extractives in biomass". Laboratory Analytical Procedure (LAP), Vol. 1617.

SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D., & CROCKER, D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. **Laboratory Analytical Procedure**, v. 1617, p. 1-16, 2008.

VERSINO, F., GARCÍA, M. A. Particle Size Distribution Effect on Cassava Starch and Cassava Bagasse Biocomposites. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, p. 1052-1060, 2019.

ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA GRANULOMETRIA DA LAMA VERMELHA NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

Data de submissão: 02/11/2019

Data de aceite: 11/03/2020

Eryck Eduardo Simplicio dos Santos

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

<http://lattes.cnpq.br/9177107215895675>

Victor Hugo Mafra Monfredo Ferreira

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

<http://lattes.cnpq.br/6523666198326490>

Brenda Thayssa Figueira Daniel

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

<http://lattes.cnpq.br/1993134397856983>

Bruno Henrique Alves Mendes

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

<http://lattes.cnpq.br/5787125242125490>

Deibson Silva da Costa

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

<http://lattes.cnpq.br/1521124351431087>

RESUMO: Foram produzidos compósitos

de resina polimérica utilizando o resíduo industrial de Lama Vermelha (LV), proveniente da mineradora Hydro Alunorte (Pará), para avaliar suas particularidades por meio de ensaios físicos, mecânicos e de flamabilidade. Foi utilizada a resina poliéster insaturada isoftálica, atrelada ao iniciador e ao acelerador de Cobalto nas proporções de 1 % e 1,5 %, em v/v, respectivamente. As granulometrias empregadas foram de 325 e 400 mesh, com as proporções de 10 % e 20 %. Para a fabricação dos compósitos laminados, seguiu-se o método de fabricação manual “hand lay up” em moldes metálicos. Realizaram-se ensaios físicos (NBR 12766), de tração (ASTM 3039) e de flamabilidade (ASTM D 635). Os compósitos fabricados apresentaram resultados satisfatórios na resistência à tração e à chama em relação à matriz plena, e os resultados dos ensaios físicos (PA, AA, MEA) variaram de acordo com as proporções e granulometrias.

PALAVRAS-CHAVE: Lama Vermelha, Granulometria, Resistência à Chama, Tração.

ANALYSIS OF GRANULOMETRY VARIATION OF RED MUD IN COMPOSITE MATERIALS

ABSTRACT: Polymer resin composites were produced using the industrial residue of Red Mud (LV), from the mining company Hydro Alunorte (Pará), to evaluate their particularities through

physical, mechanical and flammability tests. Isophthalic unsaturated polyester resin was used, linked to the initiator and cobalt accelerator in proportions of 1% and 1.5%, in v/v, respectively. The granulometry used was 325 and 400 mesh, with proportions of 10 % and 20 %. For the manufacture of laminated composites, the manual hand lay up manufacturing method was followed in metallic molds. Physical (NBR 12766), traction (ASTM 3039) and flammability (ASTM D 635) were performed. The composites manufactured presented satisfactory results in tensile and flame resistance in relation to the full matrix, and the results of physical tests (PA, AA, MEA) varied according to the proportions and granulometry.

KEYWORDS: Red Mud; Granulometry; Flame Resistance; Traction.

1 | INTRODUÇÃO

Além de gerar um alto custo para a sua disposição e gerenciamento ambiental devido a sua grande quantidade gerada, os resíduos industriais são fatores alarmantes para um equilíbrio ambiental.

Nesse sentido, a disposição inadequada do resíduo de Lama Vermelha (LV) pode originar problemas como: contaminação da água de superfície e subterrânea por hidróxido de sódio, ferro, alumínio ou outro agente químico; o vento pode carrear pó dos depósitos de lama vermelha seca, formando nuvens de poeira alcalina (Silva Filho et al., 2007).

Uma alternativa para a utilização da lama vermelha em compósitos é como carga, pois é um resíduo de baixo custo e facilmente disponível, tendo como objetivo melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e reduzir os custos dos componentes. Assim, como carga em compósitos poliméricos, a lama vermelha tem grande potencial de uso.

Ademais, é importante a determinação e/ou conhecimento das propriedades de um material para analisar suas possíveis formas de utilização.

Nesse contexto, as propriedades físicas, mecânicas e térmicas são de considerável importância para os compósitos, pois por meio dessas e de outras propriedades é possível avaliar a possibilidade de algumas aplicações.

O artigo mostra a influência da variação da granulometria da lama vermelha nas propriedades de resistência à tração e de flammabilidade nos compósitos poliméricos com resíduos de lama vermelha.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração dos compósitos utilizou-se o método denominado “hand lay up”, e a fabricação ocorreu na Usina de Materiais do Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. Fez-se a cominuição de todo material em

um moinho de bolas e o particulado foi separado em peneiras de 325 e 400 mesh (#) da série Tyler.

Posteriormente, fazendo uso de uma tabela com as medidas das massas pré-definidas, realizou-se a determinação da massa e em seguida a retirada da umidade em uma estufa durante vinte minutos em temperatura de 100° C. Conjuntamente, aplicou-se desmoldante no molde metálico retangular, com o objetivo de evitar o contato direto da mistura com o molde e facilitar a sua remoção após a etapa de prensagem.

Em seguida, determinou-se a massa da resina, com as proporções de 10 e 20 % para cada granulometria empregada. Após a retirada do resíduo da estufa, preparou-se a mistura.

A mistura foi feita com a seguinte ordem: resina, acelerador de Cobalto, resíduo e iniciador MEK-P (Butanox M-50). Ao adicionar o catalisador à resina, fez-se a mistura com o auxílio de um bastão de vidro até haver apenas uma fase homogênea no recipiente. Sucessivamente, incorporou-se o resíduo e, para iniciar o processo de cura, foi adicionado o Butanox.

Por conseguinte, a mistura foi despejada de maneira homogênea no molde metálico, devidamente nivelado, e esperaram-se aproximadamente oito minutos para atingir o ponto de gel. Após este processo, o molde foi levado à prensa hidráulica. Na prensa, o molde foi fechado e submetido a uma carga de aproximadamente 25 kN, por vinte minutos.

Finalmente, retirou-se do compósito do molde metálico, o identificando. A Figura 1 apresenta um fluxograma da fabricação.

Após o processo de fabricação dos compósitos, realizaram-se os ensaios físicos, de tração e de retardância à chama segundo as normas NBR 12766, ASTM 3039 e ASTM D 635, respectivamente.

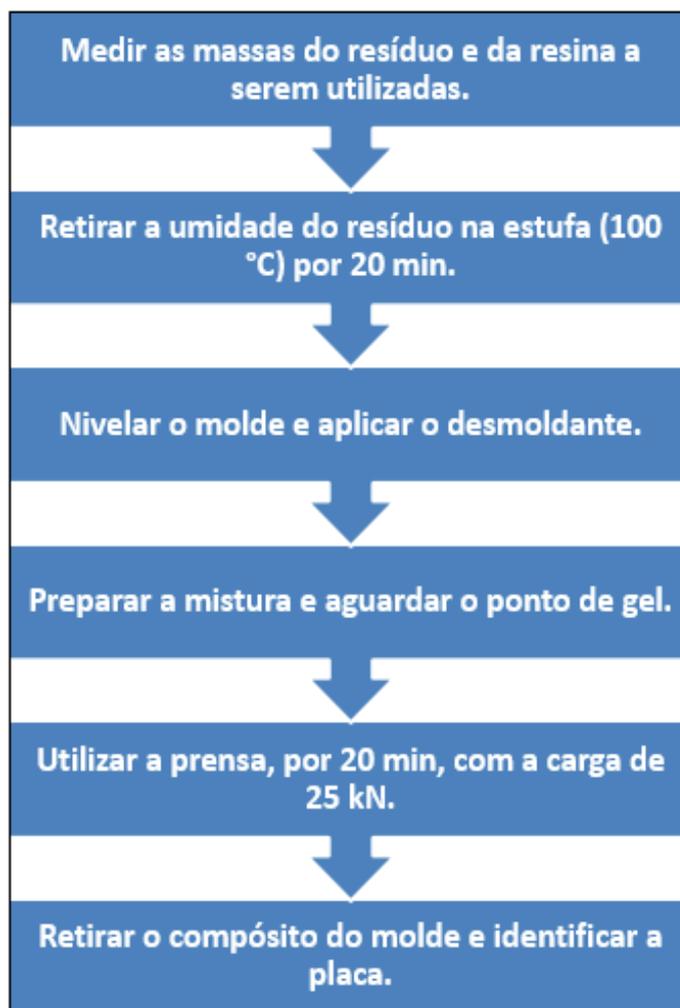


Figura 1: Fluxograma de fabricação.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização física

Na Tabela 1 estão presentes os resultados de Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA) e Massa Específica Aparente (MEA), com diferentes composições e granulometrias dos compósitos com lama vermelha e a matriz polimérica plena.

Resíduo (%)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)
Resina	0,28 ± 0,05	0,34 ± 0,06	1,22 ± 0,0006
10 % / 325#	0,36 ± 0,04	0,46 ± 0,06	1,26 ± 0,0011
20 % / 325#	0,46 ± 0,04	0,63 ± 0,05	1,36 ± 0,0025
10 % / 400#	0,60 ± 0,15	0,76 ± 0,19	1,25 ± 0,0099
20 % / 400#	0,56 ± 0,04	0,73 ± 0,07	1,30 ± 0,0463

Tabela 1: Resultados para as propriedades físicas dos compósitos de lama vermelha.

Pode-se observar que as composições com a granulometria de 400#, tanto com 10 % e 20 % de resíduos, apresentaram maiores valores de PA e AA. Esses resultados podem estar relacionados à heterogeneidade de particulados, o que pode indicar

melhoria na incorporação entre partículas e o polímero.

Dentre os dados de AA, temos que as composições com 10 % / 325# e 20 % / 325# foram as que tiveram o índice de absorção mais aproximado em relação à matriz polimérica. As demais composições tiveram índices variados de acordo com a granulometria.

Com relação aos resultados de PA obtidos, as composições que apresentaram o menor índice foram com 10 % / 325# e 20 % / 325#, também.

À medida que se diminuiu a granulometria e se aumentou a proporção de resíduos a MEA apresentou uma tendência de aumento. Logo, isso pode estar relacionado com a massa específica estar diretamente proporcional a quantidade de lama vermelha presente na mistura.

Os resultados estão de acordo com o exposto pela regra da mistura, a qual diz que as propriedades do novo material são resultado das características de seus constituintes separados e das frações volumétricas das fases (Ghesquiere, 1976).

Caracterização mecânica

A Tabela 2 apresenta os resultados de resistência à tração obtidos para os compósitos de lama vermelha com suas respectivas composições em massa.

Resíduo / Proporção	Tensão de Resistência (MPa)
Resina	21,34 ± 7,06
10 % / 325#	41,57 ± 4,82
20 % / 325#	34,59 ± 3,82
10 % / 400#	40,82 ± 4,28
20 % / 400#	22,60 ± 2,11

Tabela 2: Resultados do ensaio de resistência à tração para os compósitos com lama vermelha.

Pode-se observar que a melhor tensão de resistência foi referente à composição de 10 % / 325#, que teve um aumento de aproximadamente 95 % em relação à matriz plena. Essa elevada resistência à tração pode estar relacionada à questões como uma boa dispersão da mistura, homogeneização e compactação dos resíduos e resina durante o processo de fabricação, mínima quantidade de defeitos e imperfeições.

Além disso, torna-se notável que, predominantemente, com a variação das proporções e granulometrias de lama vermelha utilizadas há um aumento das tensões de resistência a tração, quando comparada com a matriz plena.

Contudo, houve um decréscimo das tensões de resistência quando foram empregadas as proporções e granulometrias de 20 % / 325# e 20 % / 400#, o que pode ser explicado pela maior quantidade de resíduos empregada na mistura. Estes resultados estão de acordo com trabalhos de outros autores como o de Mendes 2019, onde este cita que quanto maior a quantidade de resíduos empregada na matriz polimérica, menor será a resistência a tração.

Ademais, a composição 10 % / 400# também teve um aumento considerável na resistência à tração em relação à matriz plena, o que pode evidenciar a influência da granulometria nas propriedades mecânicas dos compósitos de lama vermelha.

Flamabilidade

A Tabela 3 mostra os resultados, obtidos do ensaio de retardância à chama.

Resíduo / Proporção	Taxa (mm/min)
Resina	22,60 ± 1,52
10 % / 325#	18,80 ± 0,77
20 % / 325#	15,10 ± 0,68
10 % / 400#	17,58 ± 1,14
20 % / 400#	13,67 ± 0,84

Tabela 3: Taxas de flamabilidade para os compósitos com lama vermelha.

A resina plena utilizada nos ensaios apresentou resultados adequados quando comparados aos exigidos pela norma ASTM D 635. Ficou evidente, portanto, que houve uma diminuição da taxa de queima ao acrescentar o resíduo como carga de enchimento e à medida que se diminuiu a granulometria utilizada.

Pode-se analisar, conforme se acrescentou resíduo (20 %), nas duas granulometrias utilizadas (325# e 400#), na matriz polimérica observou-se uma diminuição da taxa de queima, ratificando que à medida que se aumenta a porcentagem de resíduo na matriz, há uma diminuição considerável na taxa de queima da mesma e que o resíduo pode atuar como retardante de chamas.

Desse modo, pode-se perceber uma correlação entre a melhoria das propriedades anti-chamas com a diminuição da granulometria da lama vermelha e quantidade de resíduos aplicados em matrizes poliméricas (Ribeiro, 2013).

Estes resultados são satisfatórios, pois quanto maior for o tempo de queima do material, menor será a velocidade de propagação da chama, viabilizando a execução de medidas de reação e segurança em situações com a presença de chamas.

Em território nacional, a resolução CONTRAN nº 675, exige que os revestimentos internos da indústria automobilística tenham uma velocidade de propagação de chama de 250 mm/min. Já na norma ASTM D 635, o valor estabelecido é inferior. Os compósitos estudados apresentaram valores bem menores do que os exigidos.

A Tabela 4 evidencia uma comparação entre os compósitos fabricados que apresentaram menores taxas de queima (20 % / 400#) e os padrões exigidos.

Resíduo / Proporção	Taxa (mm/min)
CONTRAN 675	250,00
ASTM D 635	40,00
20 % / 400#	13,67 ± 0,84

Tabela 4: Comparativo entre as taxas de queima com as normas e resolução.

Comparando-se os resultados obtidos dos compósitos de lama vermelha fabricados com os valores exigidos pelas normas, torna-se notável que os materiais compósitos produzidos apresentaram resultados consideravelmente satisfatórios e valores menores do que são exigidos.

Com relação ao valor estipulado pela norma do CONTRAN 675, conseguiu-se uma redução de 93,53 % com 20 % / 400# na taxa de propagação de chamas, para a lama vermelha. Para o valor estabelecido pela ASTM 635, a redução foi de aproximadamente 65,82 %, para a lama vermelha.

Logo, a diminuição da granulometria e a adição de porcentagens maiores de resíduos de lama vermelha podem ser fatores que influenciam na característica de retardante à chamas dos compósitos.

4 | CONCLUSÃO

A produção de compósitos com resíduos de lama foi satisfatória, que o método de fabricação empregado foi eficiente e que os compósitos apresentaram poucos defeitos e boa uniformidade. Além disso, observou-se uma compatibilidade dos resíduos de lama vermelha com a matriz polimérica.

Em relação à caracterização física, apresentaram-se os resultados esperados visto que à medida que a matriz é saturada de resíduos de LV, com diferentes faixas granulométricas (325# e 400#), sua massa específica, porosidade aparente e taxa de absorção de água aumentaram, o que implica na variação das propriedades dos compósitos em questão.

Com relação à caracterização de resistência mecânica, a variação da granulometria (325# e 400#) influenciou de maneira diferente, de acordo com os tamanhos das partículas empregadas, nos resultados dos ensaios. Contudo, todos os compósitos apresentaram um aumento considerável na resistência a tração.

A lama vermelha apresentou uma capacidade de retardo à chama quando incorporada em compósitos com matriz polimérica, possui a capacidade de retardo à chama (característica atraente para aplicação em revestimentos internos da indústria automobilística, a qual necessita da velocidade de propagação de chama até 250 mm/min).

Nesse sentido, houve um decréscimo na taxa de degradação conforme se aumentou a quantidade e se diminuiu a granulometria do resíduo na matriz polimérica.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) - NBR 12766, **Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção de água aparente**. 1992. 2p.

ASTM D 3039 “**Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite**

Materials”, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, 2000.

ASTM D 635 “**Rate of Burning and/or Extent and Time of Burning of Plastics in a Horizontal Position**” Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, 2010.

Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN). Resolução nº. 675 - “**Requisitos aplicáveis aos materiais de revestimento interno do habitáculo de veículos e dá outras providências.**” Diário Oficial da União, Seção 1, página 13534, 09 de setembro de 1986.

GHEQUIERE, A; BAUWENS, J C. - J Appl. Polym. Sci., 20, 891-901 (1976).

MENDES, B. H. A. (2019), **Estudo da Influência da Incorporação de Resíduo de Beneficiamento de Caulim nas Propriedades de Compósitos de Matriz Polimérica Reforçada com Fibra de Bambu**, Belém - PA, 80p. (dissertação de mestrado).

RIBEIRO, L. M., **Flamabilidade e retardância de chama do compósito: poliéster insaturado reforçado com fibra de abacaxi (palf)**. Holos, ano 29, vol 1, 2013.

SILVA FILHO, E.B; ALVES, M.C.M; DA MOTTA, M., **Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas**. Revista Matéria, v. 12, n. 2, pp. 322-338, 2007.

SOBRE A ORGANIZADORA

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

Acidez 36, 39, 40, 41, 128
Adsorção de níquel 107, 117
Análises de difração de raios X 17, 22
Ativação térmica da casca 123

B

Biomassa 10, 33, 34, 100, 129, 172, 173, 174, 175, 176, 178, 180, 181, 182, 184, 185, 186, 187, 189, 190, 192, 194, 196, 198, 199, 200, 201, 205, 206

C

Calor isostérico de sorção 131, 132, 139, 140, 141
Calor latente de vaporização 132, 136
Caracterização físico-química 38, 43, 141
Casca de Buriti 123, 124, 129
Catalisadores baseados em óxido de ferro 153, 156, 159, 160, 161
Cinética de secagem 54, 56, 60, 61, 64, 65, 150
Composição química 14, 16, 29, 33, 47, 49, 50, 196, 200, 205, 206
Compósitos 2, 3, 8, 10, 11, 23, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 205, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216
Compósitos poliméricos 164, 170, 210

D

Decantador horizontal 90, 91, 95
Densidade 6, 10, 36, 37, 39, 40, 59, 62, 82, 90, 95, 97, 145, 172, 175, 196, 198
Determinação dos carboidratos 202

E

Energia livre de Gibbs 27, 31, 33, 132, 135
Entropia diferencial 133, 139, 140
Equação de Gibbs- Helmholtz 135
Esferas porosas 107, 110, 111, 119
Espectrofotômetro 112, 127, 156, 202
Estudo físico-químico 36

F

Forças de atração intermolecular 136

G

Granulometria 164, 179, 190, 200, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215

I

Indústria aeroespacial 1, 2, 3, 5, 6, 9

Isotermas de sorção 131, 133, 134, 137, 138, 139

L

Lama vermelha 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 209, 210, 212, 213, 214, 215, 216

Licores 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44

Licores de cupuaçu 36, 37, 38, 43

Lignocelulósica 172, 173, 174, 175, 176, 178, 180, 181, 182, 184, 185, 187, 189, 190, 192, 194, 196, 198, 199, 200, 206

Liofilizador 143, 144, 146

Lipase extracelular 99

M

Microscopia eletrônica de varredura 13, 15, 17, 22

N

Nanopartículas de ferro 81

O

Óleo essencial 54, 55, 56, 59, 62

P

Partículas com memória acoplada 66

pH 25, 26, 28, 30, 33, 36, 37, 38, 40, 41, 102, 109, 112, 113, 119, 120, 123, 124, 126, 127, 128, 129, 156, 162, 202, 203

Polpa de Oiti 148

Propriedades dos catalisadores 153, 156

Propriedades dos compósitos 209, 215

Propriedades termodinâmicas 131, 133, 135, 136, 139

Q

Quimiometria 37

Quitosana na adsorção de níquel 107

R

Refractance Window 143, 144, 145, 149, 151

Resíduos de ferro 164

Resina benzoxazina 1, 4, 5, 6, 9, 10, 11

Resinas fenólicas 1, 2, 3, 5, 9

T

Tamanho de partículas 175, 198, 200

Teor de lignina insolúvel 201

Tipo de dopante 153, 160

Tratamento térmico 13, 16, 17, 21, 22

Tratamento térmico-hidrometalúrgico 13, 16, 22

U

Utilização de mesocarpo de coco verde 24

V

Viscosidade 36, 37, 39, 40, 41, 95, 97, 205

 **Atena**
Editora

2 0 2 0