

Desenvolvimento e Transferência de Tecnologia na Engenharia Química 2

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Atena
Editora

Ano 2021

Desenvolvimento e Transferência de Tecnologia na Engenharia Química 2

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Atena
Editora

Ano 2021

Editora Chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Assistentes Editoriais

Natalia Oliveira

Bruno Oliveira

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto Gráfico e Diagramação

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremo

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

Imagens da Capa

Shutterstock

Edição de Arte

Luiza Alves Batista

Revisão

Os Autores

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2021 Os autores

Copyright da Edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. 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.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

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. Crisóstomo Lima do Nascimento – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Daniel Richard Sant'Ana – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Profª Drª Dilma Antunes Silva – Universidade Federal de São Paulo
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Jadson Correia de Oliveira – Universidade Católica do Salvador
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas
Profª Drª Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Pablo Ricardo de Lima Falcão – Universidade de Pernambuco
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Ribeiro Simon Cavalcanti – Universidade Católica do Salvador
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. Arinaldo Pereira da Silva – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Profª Drª Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
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. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Jayme Augusto Peres – Universidade Estadual do Centro-Oeste
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
Profª Drª Daniela Reis Joaquim de Freitas – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Débora Luana Ribeiro Pessoa – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Elizabeth Cordeiro Fernandes – Faculdade Integrada Medicina
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Profª Drª Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Fernanda Miguel de Andrade – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Dr. Fernando Mendes – Instituto Politécnico de Coimbra – Escola Superior de Saúde de Coimbra
Profª Drª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia
Profª Drª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Jefferson Thiago Souza – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Maria Tatiane Gonçalves Sá – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federacl do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
Profª Drª Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino
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
Profª Drª Welma Emidio da Silva – Universidade Federal Rural de Pernambuco

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
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
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalves de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Linguística, Letras e Artes

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro
Profª Drª Carolina Fernandes da Silva Mandaji – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Edna Alencar da Silva Rivera – Instituto Federal de São Paulo
Profª Drª Fernanda Tonelli – Instituto Federal de São Paulo,
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 Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná
Profª Drª Miraniilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

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. Dr. Adilson Tadeu Basquerote Silva – Universidade para o Desenvolvimento do Alto Vale do Itajaí
Prof. Dr. Alex Luis dos Santos – Universidade Federal de Minas Gerais
Prof. Me. Alessandro Teixeira Ribeiro – Centro Universitário Internacional
Profª Ma. Aline Ferreira Antunes – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Amanda Vasconcelos Guimarães – Universidade Federal de Lavras
Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão
Profª Ma. Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa
Profª Drª Andrezza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico
Profª Drª Andrezza Miguel da Silva – Faculdade da Amazônia
Profª Ma. Anelisa Mota Gregoleti – Universidade Estadual de Maringá
Profª Ma. Anne Karynne da Silva Barbosa – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais
Prof. Me. Armando Dias Duarte – Universidade Federal de Pernambuco
Profª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar
Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Me. Carlos Augusto Zilli – Instituto Federal de Santa Catarina
Prof. Me. Christopher Smith Bignardi Neves – Universidade Federal do Paraná
Profª Drª Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo
Profª Drª Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas
Prof. Me. Clécio Danilo Dias da Silva – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará
Profª Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília
Profª Ma. Daniela Remião de Macedo – Universidade de Lisboa
Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás
Prof. Me. Edevaldo de Castro Monteiro – Embrapa Agrobiologia
Prof. Me. Edson Ribeiro de Britto de Almeida Junior – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases
Prof. Me. Eduardo Henrique Ferreira – Faculdade Pitágoras de Londrina
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita
Prof. Me. Ernane Rosa Martins – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí
Prof. Dr. Everaldo dos Santos Mendes – Instituto Edith Theresa Hedwing Stein
Prof. Me. Ezequiel Martins Ferreira – Universidade Federal de Goiás
Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora
Prof. Me. Fabiano Eloy Atílio Batista – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas
Prof. Me. Francisco Odécio Sales – Instituto Federal do Ceará
Prof. Me. Francisco Sérgio Lopes Vasconcelos Filho – Universidade Federal do Cariri
Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária
Prof. Me. Givanildo de Oliveira Santos – Secretaria da Educação de Goiás
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro
Profª Ma. Isabelle Cerqueira Sousa – Universidade de Fortaleza
Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará
Prof. Dr. José Carlos da Silva Mendes – Instituto de Psicologia Cognitiva, Desenvolvimento Humano e Social
Prof. Me. Jose Elyton Batista dos Santos – Universidade Federal de Sergipe
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco
Profª Drª Juliana Santana de Curcio – Universidade Federal de Goiás
Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFGA
Prof. Dr. Kárpio Márcio de Siqueira – Universidade do Estado da Bahia
Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis
Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR
Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Ma. Lillian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará
Profª Ma. Lilian de Souza – Faculdade de Tecnologia de Itu
Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ
Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás
Prof. Dr. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná
Profª Ma. Luana Ferreira dos Santos – Universidade Estadual de Santa Cruz
Profª Ma. Luana Vieira Toledo – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados
Prof. Me. Luiz Renato da Silva Rocha – Faculdade de Música do Espírito Santo
Profª Ma. Luma Sarai de Oliveira – Universidade Estadual de Campinas
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos
Prof. Me. Marcelo da Fonseca Ferreira da Silva – Governo do Estado do Espírito Santo
Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior
Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo

Profª Ma. Maria Elanny Damasceno Silva – Universidade Federal do Ceará
Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Prof. Dr. Pedro Henrique Abreu Moura – Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais
Prof. Me. Pedro Panhoca da Silva – Universidade Presbiteriana Mackenzie
Profª Drª Poliana Arruda Fajardo – Universidade Federal de São Carlos
Prof. Me. Rafael Cunha Ferro – Universidade Anhembi Morumbi
Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Me. Renan Monteiro do Nascimento – Universidade de Brasília
Prof. Me. Renato Faria da Gama – Instituto Gama – Medicina Personalizada e Integrativa
Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal
Prof. Me. Robson Lucas Soares da Silva – Universidade Federal da Paraíba
Prof. Me. Sebastião André Barbosa Junior – Universidade Federal Rural de Pernambuco
Profª Ma. Silene Ribeiro Miranda Barbosa – Consultoria Brasileira de Ensino, Pesquisa e Extensão
Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo
Profª Ma. Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana
Profª Ma. Thatiany Jasmine Castro Martins de Carvalho – Universidade Federal do Piauí
Prof. Me. Tiago Silvío Dedoné – Colégio ECEL Positivo
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

Desenvolvimento e transferência de tecnologia na engenharia química 2

Bibliotecária: Janaina Ramos
Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Mariane Aparecida Freitas
Edição de Arte: Luiza Alves Batista
Revisão: Os Autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

D451 Desenvolvimento e transferência de tecnologia na engenharia química 2 / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5706-922-6

DOI 10.22533/at.ed.226211904

1. Engenharia química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 660

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa.

APRESENTAÇÃO

Este e-book intitulado: “Desenvolvimento e Transferência de Tecnologia na Engenharia Química 2” é composto por dezoito capítulos de livros que foram organizados e divididos em três áreas temáticas: (i) minerais e materiais lignocelulósicos; (ii) aplicações industriais e (iii) aplicação de tecnologias avançadas de tratamento com destaque para os processos oxidativos avançados (POAs).

A primeira temática é constituída por oito trabalhos que apresentam estudos de utilização de resíduos como matéria-prima na produção de materiais cerâmicos e a obtenção de materiais de elevado custo e aplicabilidade a partir de matéria-prima mais abundante e economicamente mais acessível. Além disso, apresenta um trabalho que descreve um procedimento experimental para a escolha mais adequada e viável de uma biomassa de origem vegetal que pode apresentar características de um adsorvente e vir a ser utilizado tanto na forma *in natura* quanto modificada quimicamente, objetivando-se a remoção de compostos inorgânicos e orgânicos em diferentes matrizes aquosas. Neste sentido, trabalhos que investigaram a capacidade de remoção de poluentes utilizando minerais (argila) e biomassas vegetais (ricas em celulose e/ou lignina) apresentaram resultados satisfatórios em relação aos compostos-alvo de interesse, com destaque para a remoção do metal cromo hexavalente (Cr^{6+}) e fósforo e nitrogênio amoniacal que provocam a eutrofização de corpos aquáticos e morte de toda a biota.

O segundo tema está associado à aplicação dos conhecimentos de química e engenharia em diferentes seguimentos: (i) alimentação e (ii) processos industriais. No setor de alimentos é apresentado um trabalho que trata da avaliação microbiológica de biscoitos e empanados processados com filé de carpa Húngara, bastante abundante no estado de Santa Catarina. Já em processos industriais é apresentado um estudo que avalia o melhor dimensionamento de um condensador de amônia que possui grandes aplicações em diferentes seguimentos industriais; um estudo que avalia e compara os reatores CSTR e PFR para a produção de combustível proveniente de fontes renováveis e por fim um estudo de caso que avaliou a utilização de biometano em frotas de ônibus de seis cidades do estado de São Paulo.

A última temática trata da aplicação de diferentes POAs (Fenton e fotocatalise heterogênea tanto com o trióxido de tungstênio dopado com prata ($\text{WO}_3\text{-Ag}$) quanto o dióxido de titânio (TiO_2) para a degradação de diferentes CIEs (fármacos, microplásticos) que vem sendo reportado em trabalhos realizados em todo o mundo. No Brasil a falta de uma legislação mais restritiva associada a falta de fiscalização vem colaborando para a maior detecção e quantificação de diferentes CIEs nos diferentes compartimentos aquáticos afetando a qualidade e a sobrevivência dos diferentes organismos presentes nos inúmeros ecossistemas brasileiros.

Neste sentido, a Atena Editora vem colaborando com pesquisadores de todas as áreas do conhecimento possibilitando a divulgação de seus trabalhos e contribuindo com a disseminação destas informações de forma gratuita e acessível em diferentes plataformas digitais.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DE LAMA ABRASIVA PROVENIENTE DO CORTE DE GRANITO NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

Adriel Martins da Silva
Keina Dalila dos Santos
Luan Regio Pestana
Luís Ramon Silva Ferreira
Façal Gazel

DOI 10.22533/at.ed.2262119041

CAPÍTULO 2..... 13

VULCANIZAÇÃO COM PRODUTOS NATURAIS: UMA ANÁLISE ATRAVÉS DA MODELAGEM MOLECULAR

Helson Moreira da Costa
Valéria Dutra Ramos

DOI 10.22533/at.ed.2262119042

CAPÍTULO 3..... 40

OBTAINING GRAPHENE OXIDE FROM GRAPHITE USING THE HUMMERS METHOD

Dailson José de Queiroz Lima
Samantha Amorim Rebolledo
Everton Fabrício Franceschi
Leonardo Auco Brochetti

DOI 10.22533/at.ed.2262119043

CAPÍTULO 4..... 56

PROCEDIMENTOS ALTERNATIVOS DE ADSORÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES: UMA TRIAGEM EXPERIMENTAL

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
Bruno Elias dos Santos Costa
Nivia Maria Melo Coelho

DOI 10.22533/at.ed.2262119044

CAPÍTULO 5..... 69

UTILIZAÇÃO DE ARGILA TIPO CAULINITA IN NATURA E TRATADA SUPERFICIALMENTE NA ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE Cr(VI)

Lenice Campos
Robert Orlando Braz Giacomini
João Batista dos Santos Magalhães de Almeida
Pedro Roberto Araújo Santos Filho
Mario Sérgio da Rocha Gomes

DOI 10.22533/at.ed.2262119045

CAPÍTULO 6..... 81

AValiação DA INFLUÊNCIA DE PRÉ-TRATAMENTOS ALCALINOS NA EXTRAÇÃO DA

LIGNINA PRESENTE NA FIBRA DO MESOCARPO DO COCO

Geovanna Miranda Teixeira

Emanuel Souza de Souza

Leila Maria Aguilera Campos

DOI 10.22533/at.ed.2262119046

CAPÍTULO 7..... 95

EL TAMAÑO DE LA PARTÍCULA DE BAMBÚ ANGUSTIFOLIA “BAMBUSOIDEAE” FACTOR DETERMINANTE DEL PORCENTAJE DE CELULOSA EXTRAIDO

Willam Esparza

Luis Chamorro

Wilson Herrera

DOI 10.22533/at.ed.2262119047

CAPÍTULO 8..... 105

OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÊNIO AMONÍACAL POR LIGNINA

Lenice Campos

Bárbara Leticia Peroni

João Batista dos Santos Magalhães de Almeida

Pedro Roberto Araújo Santos Filho

Mario Sérgio da Rocha Gomes

DOI 10.22533/at.ed.2262119048

CAPÍTULO 9..... 118

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR: ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM SEMI-MECANÍSTICA

Gustavo Batista

Renata Beraldo Alencar de Souza

Antonio José Gonçalves Cruz

DOI 10.22533/at.ed.2262119049

CAPÍTULO 10..... 126

APLICAÇÃO DE WETLANDS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Camila Daniely Costa

Daylaine Aguiar Santos

Manfredo Frederico Felipe Hoppe

DOI 10.22533/at.ed.22621190410

CAPÍTULO 11..... 141

AVALIAÇÃO MICROBIOLÓGICA DE BISCOITOS E EMPANADOS PROCESSADOS COM E SEM GLÚTEN A PARTIR DE FILÉ DE CARPA HÚNGARA (*CYPRINUS CARPIO*)

Arthur Mateus Schreiber

Alessandro Hermann

DOI 10.22533/at.ed.22621190411

CAPÍTULO 12..... 148

DIMENSIONAMENTO E ANÁLISE DE CONDENSADOR DE AMÔNIA DO TIPO PLACA

EM ESPIRAL

Maria Clara de Carvalho Aguiar
Alex Vazzoler

DOI 10.22533/at.ed.22621190412

CAPÍTULO 13..... 157

ANÁLISE COMPARATIVA DO USO DOS REATORES CSTR E PFR PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Gabriella Santos Soares
Sabrina Rodrigues da Silva

DOI 10.22533/at.ed.22621190413

CAPÍTULO 14..... 171

BIOMETHANE FROM LANDFILL GAS IN URBAN BUS FLEETS: STUDY CASE IN SIX CITIES IN ARC, STATE OF SÃO PAULO, BRAZIL

Mauro Donizeti Berni
Paulo Cesar Manduca
Ivo Leandro Dorileo
Leonardo G. de Vasconcelos

DOI 10.22533/at.ed.22621190414

CAPÍTULO 15..... 180

REAGENTES FENTON: TÉCNICA ANALÍTICA PARA PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE ÁGUAS RESIDUAIS CONTAMINADAS POR MICROPLÁSTICOS

Andressa Rossatto
Maurício Zimmer Ferreira Arlindo
Taiana Denardi de Souza
Christiane Saraiva Ogradowski

DOI 10.22533/at.ed.22621190415

CAPÍTULO 16..... 184

UTILIZAÇÃO DE MATERIAS BIOADSORVENTES PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS E REDUÇÃO DE RISCOS AMBIENTAIS

José Henrique Hammerschmidt Muhlbeier
Luís Fernando Cusioli
Laiza Bergamasco Beltran
Rosângela Bergamasco

DOI 10.22533/at.ed.22621190416

CAPÍTULO 17..... 194

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE WO₃-Ag PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE ACETAMINOFENO

Beatriz Lara Diego dos Reis Fusari
Antonio Carlos Silva Costa Teixeira
Priscila Hasse Palharim

DOI 10.22533/at.ed.22621190417

CAPÍTULO 18.....	207
DEGRADAÇÃO DA AMOXICILINA POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO EM REATOR CONTÍNUO COM TiO₂ FIXADO AO LEITO	
Bruno Rampanelli Dahmer	
Sabrina Grando Cordeiro	
Giovana Wanessa Franke Bohn	
Jéssica Adriane Barth	
David Green	
Eduardo Miranda Ethur	
Elisete Maria de Freitas	
Gustavo Reisdorfer	
Lucélia Hoehne	
DOI 10.22533/at.ed.22621190418	
SOBRE O ORGANIZADOR.....	218
ÍNDICE REMISSIVO.....	219

ANÁLISE DA INCORPORAÇÃO DE LAMA ABRASIVA PROVENIENTE DO CORTE DE GRANITO NA PRODUÇÃO DE CERÂMICA VERMELHA

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 04/01/2021

Adriel Martins da Silva

Faculdades Integradas Aracruz
Aracruz – Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/6267080840158302>

Keina Dalila dos Santos

Faculdades Integradas Aracruz
Aracruz – Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/1250588175962939>

Luan Regio Pestana

Faculdades Integradas Aracruz
Aracruz – Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/6906416850236204>

Luís Ramon Silva Ferreira

Faculdades Integradas Aracruz
Aracruz – Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/8509859322203031>

Faiçal Gazel

Faculdades Integradas Aracruz
Aracruz – Espírito Santo
<http://lattes.cnpq.br/3471230848792507>

RESUMO: Devido ao aumento da indústria maior quantidade de resíduos tem sido produzida. Dentre os principais geradores, pode-se citar a indústria civil, que engloba a constante produção de materiais cerâmicos e outros, e a indústria de rochas ornamentais. Nesse contexto, torna-se contínuo a busca de alternativas que visam reduzir a quantidade de resíduos gerados, ou

formas de reaproveitamento que minimizarão os impactos causados pela disposição inadequada do material no meio ambiente. Deste modo, foi analisada a potencial incorporação da lama abrasiva, gerada pelo corte das pedras de granito por teares diamantados e proveniente de uma empresa situada em João Neiva- Espírito Santo, na fabricação de produtos cerâmicos. Para os testes, foram preparados corpos de provas cerâmicos de 0, 10 e 20% em massa de resíduo, queimados a temperaturas de 1000° e 1100°C. Os materiais confeccionados foram submetidos a testes de absorção, retração linear, perda ao fogo e ensaio de ruptura à flexão; os dados obtidos expressam resultados significativamente promissores para possível aplicação comercial. Nos testes de ruptura à flexão e nos ensaios de absorção, obteve-se um aumento na resistência do material e uma redução na absorção, conforme o aumento do percentual de resíduo, sendo que a temperatura de 1100°C expressou os melhores resultados enquadrando-se em todas normativas exigidas.

PALAVRAS – CHAVE: Lama abrasiva, Corte do granito, Produtos cerâmicos, Corpos de prova.

ANALYSIS OF THE INCORPORATION OF ABRASIVE SLURRY FROM THE GRANITE CUTTING IN THE PRODUCTION OF RED CERAMICS

ABSTRACT: Due to the increase in the industry, more waste has been produced. Among the main generators, we can mention the civil industry, which includes the constant production of ceramic and other materials, and the ornamental stone industry. In this context, there has been a

continuous search for alternatives that aim to reduce the amount of waste generated, or ways of reuse that will minimize the impacts caused by the inadequate disposal of the material in the environment. In this way, the potential incorporation of the abrasive slurry, generated by cutting of the granite stones by adamantine thread and yielded by a company located in João Neiva – Espírito Santo, in the manufacture of ceramic products was analyzed. For the tests, ceramic specimens of 0, 10 and 20% by mass of residue were prepared, burned at temperatures of 1000° and 1100°C. The prepared materials were submitted to absorption, linear retraction, fire loss and flexural rupture tests, when compared to the values established by regulatory standards, they practically presented promising results for commercial application. In the flexural rupture test and in the absorption test, an increase in the resistance of the material and a reduction in the absorption were obtained, the percentage of residue increased, and the temperature of 1100 ° C expressed the best results in all the regulations required.

KEYWORDS: Abrasive slurry, Granite cutting, Ceramic products, Specimens.

1 | INTRODUÇÃO

No ramo das rochas ornamentais, o Brasil é considerado um dos maiores produtores, com destaque no Espírito Santo (ES). Entretanto, a gigantesca geração de resíduos é um complexante do processo, a perda de matéria-prima pode atingir até 83% da produção, sendo que um metro cúbico de rocha serrada gera aproximadamente 2,2 toneladas de lama (Campos *et al.*, 2014). A disposição inadequada deste resíduo pode afetar o meio ambiente de forma geral, principalmente a potabilidade da água em córregos, rios e lagoas, comprometendo a vida dos animais e da população que fazem uso destes mananciais (Zepeda, 2011).

A exploração das jazidas é a etapa onde acontece o desmatamento da área a ser explorada, seguida do beneficiamento das rochas que consiste no desdobramento dos materiais brutos realizado em serrarias que possuem teares. Esses equipamentos são responsáveis por serrar e definir as espessuras dos blocos extraídos (Souza, 2007). Nesta etapa é produzida uma lama, constituída basicamente por pó de pedra, cal, granalha, metais e água. Está lama possui composição variada, formada principalmente por SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e TiO_2 , além de outros componentes.

Visando um desenvolvimento sustentável, trabalhos têm sido desenvolvidos e mostrado grande potencial para a utilização destes resíduos, particularmente de mármore e granito, no desenvolvimento de produtos para a construção civil (Moreira *et al.*, 2005).

Segundo Oliveira *et al.* (2016), o resíduo puro é classificado como não perigoso, a adição de 2 a 5 % de cimento eleva sua resistência à compressão, permitindo aplicação em misturas de solo para pavimentos e camadas de impermeabilização. Barbosa (2008) testou absorção, permeabilidade e ruptura à flexão de telhas de concreto com incorporação da lama em questão, e verificou que essas atenderam aos limites estabelecidos pela norma, e ainda comprovou que as telhas com 20% de lama obtiveram desempenho melhor que

as confeccionas com 10%, indicando assim que a presença do resíduo pode até mesmo contribuir para melhoria das propriedades do material.

O estudo de Silva (2005) revela que a lama de mármore e granito pode ser incorporada na massa de argila sem perda ou comprometimento das propriedades dos corpos sinterizados de cerâmica vermelha. No mesmo setor de cerâmicas, Pontes e Stellin (2005) testaram o resíduo na incorporação de cerâmica vermelha, para a produção de tijolos, telhas e lajotas, podendo ser utilizado em até 30% nas formulações de massa, e ainda verificaram que o resíduo beneficiado pode substituir com vantagens a argila grosseira que os ceramistas normalmente misturam com sua argila mais fina para diminuir a plasticidade. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo, analisar o potencial reaproveitamento da lama abrasiva na produção de cerâmica vermelha, visando reduzir os impactos do descarte deste rejeito. Para isso, foram confeccionados corpos de prova de cerâmica vermelha, incorporando a lama abrasiva nas proporções de 10 e 20% em massas argilosas. Foi feito a avaliação da influência da temperatura de queima, submetendo as amostras a patamares de 1000 e 1100°C e testes de absorção, retração linear, perda ao fogo e ruptura a flexão foram realizados, a fim de verificar se os corpos de provas atendem os requisitos das Normas Regulamentadoras.

2 | METODOLOGIA

Neste trabalho, procurou-se observar os diferentes comportamentos mecânicos, físicos e químicos provocados por alterações na composição das matérias-primas e nas temperaturas de queima de corpos cerâmicos. As alterações de composição são referentes à adição da lama abrasiva à argila em diferentes concentrações.

Os materiais utilizados foram duas argilas de características diferentes, definidas na literatura como “fortes” pela maior presença de argilominerais e argila “fraca” com uma composição mais arenosa, ambas coletadas em uma empresa produtora de cerâmica vermelha localizada no município de João Neiva – ES. O resíduo é proveniente do processo de corte de rochas ornamentais, utilizando tear com fio diamantado, de uma empresa também localizada em João Neiva – ES.

2.1 Análise Microscópica

A composição química do material foi determinada através de uma microanálise de Raios X no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ZEISS EVO 50 utilizando a análise *in situ*; o equipamento operou a uma tensão de 20 kV e uma distância focal de 8 mm.

Foram preparadas amostras do resíduo de lama abrasiva, da argila “fraca” e da argila “forte”; a granulometria foi ajustada por meio de uma maceração usando almofariz e pistilo, seguido por secagem a 104°C por aproximadamente 7 horas. Após o preparo foi feita uma pastilha para cada amostra utilizando aproximadamente 0,5 g do material e, finalmente, foram colocadas para a leitura.

2.2 Confeção dos Corpos de Prova

2.2.1 Preparo da Mistura

Foi utilizada como base a norma ABNT – NBR 7181; foram homogeneizados os materiais coletados; através de almofariz e pistilo foi realizada a desagregação, sendo os materiais classificados considerando as aberturas das peneiras. O material selecionado foi o de granulometria abaixo de 100 mesh. Em seguida foram pesadas as quantidades de argila e lama especificadas na Tabela 1, para o preparo de 1,7 kg de cada mistura, utilizando uma balança de precisão.

Composição	0 %	10 %	20 %
Argila forte (g)	850	850	850
Argila fraca (g)	850	680	510
Lama Abrasiva (g)	0	170	340

Tabela 1 - Proporções de argila e lama adotada.

As massas foram misturadas, de acordo com a Tabela 1, formando 1,7 kg de cada uma das composições de 0%, 10%, 20% de lama abrasiva, e foram reservadas por 20 minutos. Posteriormente, adicionou-se 220 ml de água para conferir um umedecimento de 13% ao material, permitindo a conformação das peças, e novamente a mistura foi homogeneizada e colocada em repouso por 20 minutos.

2.2.2 Conformação

As misturas preparadas foram moldadas em uma fôrma de 150 mm x 25 mm x 25 mm, padronizada segundo o NBR ISO 5014 proposta pela ABNT 2012; em seguida compactadas a uma pressão de 20 MPa em uma Prensa Hidráulica Marcon MPH-15. Foram preparados um total de 30 corpos de provas planos, sendo 10 de cada composição definida. Após a conformação, foram determinadas a massa e o comprimento para posterior aplicação nos cálculos.

2.2.3 Secagem

Todos os corpos foram levados à estufa de secagem onde permaneceram por 24 horas a uma temperatura de 110°C, como especificado pela NBR ISO 5014. Ao fim do período de secagem, o equipamento foi desligado e as amostras foram mantidas no interior até atingirem a temperatura ambiente, evitando-se assim rachadura, trincas e outros defeitos. Assim que o resfriamento adequado foi alcançado, foram determinados a massa

e o comprimento.

2.2.4 Queima

A queima foi realizada em um Forno Mufla Vulcan 3-550PD cedido pelo Instituto Federal do Espírito Santo (IFES). Foram inseridos no equipamento 5 corpos de prova de uma mesma composição, a uma temperatura de 25°C e aquecidos a uma taxa de 2°C/min até atingirem a temperatura de 300°C, na qual permaneceram por 2 horas, e continuou-se o aquecimento a mesma taxa de 2°C/min até a temperatura de patamar final. Os testes foram realizados em duas temperaturas de patamar: 1000°C e 1100°C, sendo queimados 15 corpos de prova em cada temperatura, 5 de cada composição preparada. Assim que a mufla atingiu as temperaturas de patamar, estas foram mantidas por 2 horas. Ao fim desse período, o resfriamento foi assim como na secagem.

2.3 Ensaios Físicos e Mecânicos

Os ensaios físicos e mecânicos realizados nos corpos de provas foram os de retração linear à queima, perda ao fogo, tensão de ruptura à flexão e absorção. Para cada ensaio foram testadas 5 amostras de uma mesma composição e queimada na mesma temperatura.

2.3.1 Retração Linear de Queima (RLQ)

Os dados para a verificação da retração linear (RLQ) foram obtidos após a secagem e a queima, sendo que as medidas foram averiguadas com o auxílio de um paquímetro; a Equação 1 apresenta a fórmula para este cálculo (Santos,1989).

$$RLQ (\%) = \frac{c_s - c_q}{c_s} \times 100 \quad (1)$$

Onde os comprimentos dos corpos de prova após secagem (c_s) e após queima (c_q) foram obtidos em centímetros, expressando uma análise adimensional da retração.

2.3.2 Perda ao Fogo (PF)

A perda ao fogo representa o percentual perdido de material depois de submeter os corpos de prova à queima. Os dados necessários foram as massas dos corpos de prova antes e depois da queima, sendo a Equação 2 a fórmula utilizada para este cálculo. (Silva, 2006)

$$PF (\%) = \frac{m_s - m_q}{m_s} \times 100 \quad (2)$$

Onde as massas após a secagem (m_s) e após a queima (m_q) foram obtidas em gramas, expressando uma análise adimensional.

2.3.3 Tensão de Ruptura a Flexão (TRF)

O ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão (TFR) foi realizado com o auxílio de uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC-GR044. Foi aplicada uma carga vertical no corpo de prova até que ocorresse a falha, o valor obtido foi aplicado na Equação 3, em conformidade com a NBR ISO 5014.

$$TRF = \frac{3 F_{m\acute{a}x} L_s}{2 b h^2} \quad (3)$$

Onde $F_{m\acute{a}x}$ é a força máxima exercida no corpo de prova, em Newton (N); L_s é a distância entre os pontos de suporte do corpo de prova, em milímetros (mm); b é a largura do corpo de prova (mm) e h é a altura do corpo de prova (mm).

2.3.4 Índice de Absorção d'água (AA)

Para a realização do ensaio de absorção utilizou-se a NBR 15310 de 2005 como parâmetro a ser seguido. Iniciou-se o ensaio com a retirada do pó e das partículas soltas dos corpos de prova anteriormente queimados, em seguida submete-os na estufa a (105 ± 5) °C. Os corpos de prova são pesados em intervalos de 1 hora até que o valor diferencie no máximo de 0,25%. Com a estabilização do peso é possível averiguar a massa seca (m_s) em gramas.

Após a determinação da massa seca, todos os corpos de provas foram colocados em um recipiente preenchido com água, sendo necessária a total imersão dos corpos de prova por um período de 24 horas a fim de obter a massa úmida (m_u).

O cálculo para a determinação do índice de absorção d'água (A) dos corpos de prova é expressa em porcentagem pela Equação 4:

$$A (\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (4)$$

Onde m_u e m_s representam respectivamente a massa úmida e a massa seca de cada corpo de prova em gramas.

Em seguida, os resultados obtidos foram comparados com a Normas Regulamentadoras das principais cerâmicas vermelhas, ditas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a qual determina os requisitos das propriedades necessárias para que possam ser comercializadas.

NBR	Produto	Resistência à compressão (MPa)	Tensão de ruptura à flexão (MPa)	Absorção (%)
15270-1	Bloco de vedação (furos na horizontal)	1,5	5,5	8 a 22
15270-1	Bloco de vedação (furos na vertical)	3	5,5	8 a 22
15270-2	Bloco para alvenaria estrutural	3	5,5	8 a 22
7170	Tijolo tipo A, B e C	1,5; 2,5; 4	2	25
15310	Telhas	-	6,5	20

Tabela 2 - Propriedades dos principais produtos de cerâmicas vermelhas.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Composição Química

Com os resultados obtidos na análise do MEV foi possível construir a Tabela 3, a qual contém a composição dos elementos que formam o resíduo da lama de granito, a argila “fraca” e a argila “forte”.

Elemento	Lama Abrasiva (%)	Argila “forte” (%)	Argila “fraca” (%)
C	7,69	3,34	6,41
O	49,52	51,79	52,07
Na	1,85	-	-
Al	6,81	17,43	17,02
Si	28,18	14,13	14,01
K	4,00	-	0,59
Ca	0,72	-	-
Fe	0,88	13,05	9,56
Mg	0,36	0,26	0,35

Tabela 3 - Composição dos materiais.

Nota-se que as amostras estão, sobretudo, na forma de óxidos, pela grande quantidade de oxigênio. Em relação ao resíduo destaca-se a presença de silício – provavelmente na forma de sílica – Outros elementos como ferro, apresentou um percentual inferior, sendo o ferro devido à utilização do fio diamantado no tear utilizado no processo.

Quanto a composição da argila “forte” e “fraca”, percebe-se que a “forte” possui uma quantidade quase duas vezes a mais de carbono em relação a “fraca”, o que permite considerar a presença de carga orgânica. As demais composições são próximas uma da outra.

3.2 Retração Linear

Após a queima, os dados foram coletados realizou-se o cálculo da RLQ. Para a realização do gráfico utilizou-se a média obtida nos resultados da retração para os 5 corpos de prova de mesma composição, expressando as médias em diferentes temperaturas de queima e das composições de 0%, 10% e 20%.

Com os valores foi construído o gráfico disposto na Figura 1.

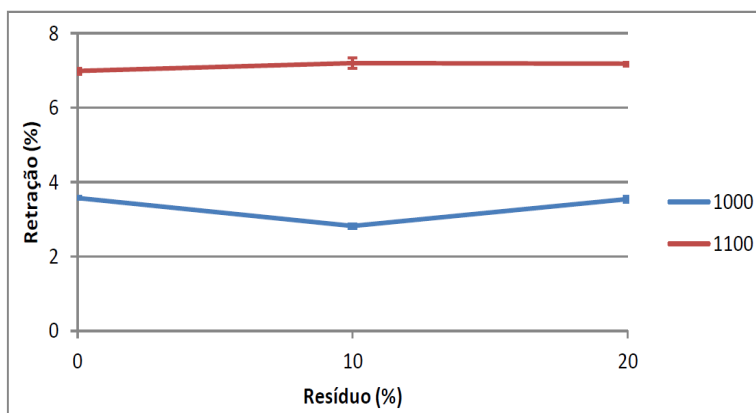


Figura 1 - Resultados do teste de Retração Linear à Queima.

Percebe-se que há a diferença entre as temperaturas, que é explicada pelo fato que quando aumenta-se a temperatura ocorre uma maior interação entre as moléculas, fenômeno descrito como sinterização, e quanto maior a temperatura de queima, maior o percentual de material que atinge a temperatura de fusão, formando a fase vítrea que envolve as demais moléculas, ocasionando uma diminuição da porosidade e consequentemente tendendo temperaturas mais elevadas terem uma retração linear maior (Silva, 2006).

A adição de resíduo não alterou significativamente a retração do material. Entretanto, a composição de 10% queimada na temperatura de 1000°C teve uma leve redução da retração, por conta de alguma particularidade das amostras nesse percentual, sendo assim, supõe-se que o resíduo adicionado não influenciou nos resultados.

3.3 Perda ao Fogo

Os dados representados na Figura 2 são as médias dos valores de Perda ao Fogo para cada composição e temperatura de queima.

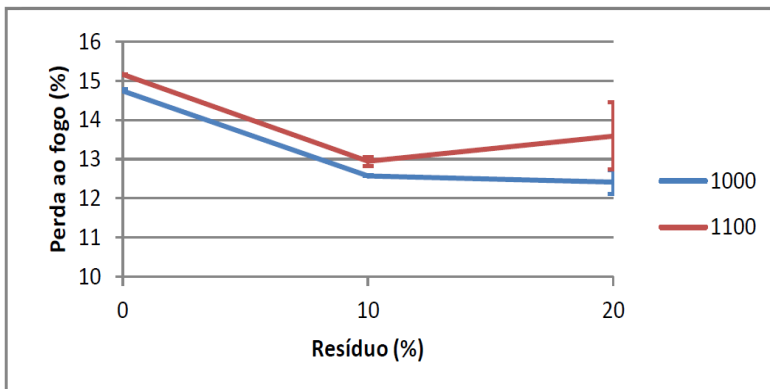


Figura 2 - Resultados do teste de Perda ao Fogo.

Observa-se uma maior perda de massa com o aumento da temperatura de queima e uma redução com uma adição de resíduo. Um pequeno acréscimo em 20% queimada a 1100°C. Isso pode ter acontecido, assim como na Retração Linear, devido a uma particularidade, como um possível excesso de umidade.

3.4 Tensão de Ruptura à Flexão

Obteve-se os valores de carga máxima suportada por cada corpo de prova, medindo primeiramente, a distância entre os pontos de apoio, obtendo 118,88 mm. Os valores dos ensaios dos 5 corpos de prova para cada temperatura foram calculados e o resultado pode ser visto na Figura 3.

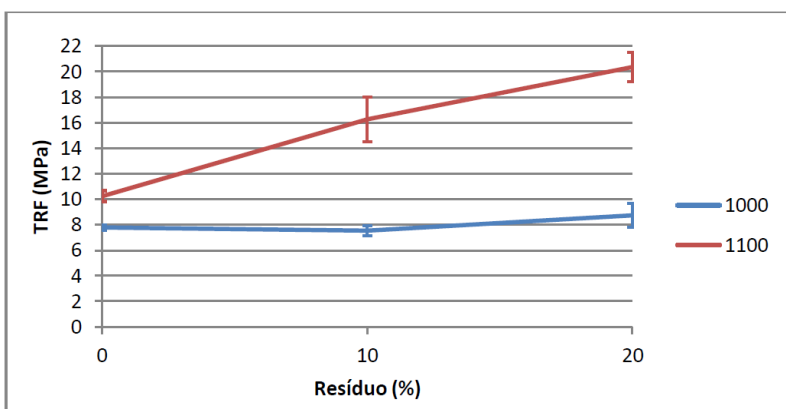


Figura 3 - Resultados do ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão.

O resultado demonstra que os corpos de prova queimados em 1100°C, possuem maior resistência. Isso acontece, pois em temperaturas superiores a 1000°C a queima

permite o amolecimento e fusão de silicoaluminatos, a qual produz uma fase vítrea, englobando as demais partículas, ocupando os poros, conferindo dureza, compactação e resistência mecânica. Em maiores temperaturas de queima, maior percentual de fusão e sinterização. E assim um aumento da resistência mecânica.

Na temperatura de 1000° C, a adição da lama abrasiva não alterou efetivamente a resistência, diferentemente dos corpos queimados a 1100° C, que ocorreu um aumento considerável. Possivelmente, pelo fato de que a composição da lama é formada expressivamente por componentes fundentes e maior quantidade de sílica.

3.5 Índice de Absorção d'água

O aumento da composição de resíduo nos corpos de prova, eleva a quantidade de materiais fundentes e isso contribui para que os produtos cerâmicos tenham menor absorção de água. Como pode ser visto nos resultados exposto no gráfico da Figura 4.

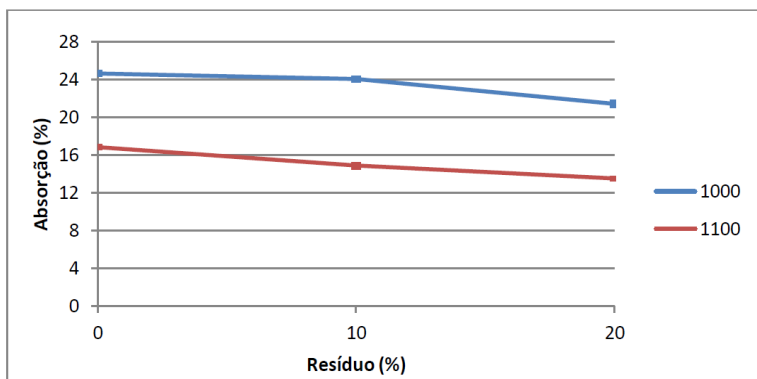


Figura 4 - Resultados do teste de Absorção.

A temperatura de queima afeta também na absorção. A queima acima de 1000° C provem dureza, compactação e impermeabilidade ao corpo cerâmicos, em razão do preenchimento dos poros pela fase vítrea formada, segundo Silva (2006).

Com os resultados obtidos comparados a Tabela 2, pode se afirmar que os corpos de prova queimados em 1000° C estão dentro do esperado para Tijolos (A, B e C). Com a adição de 20% da lama, a absorção máxima está de acordo com esperado para Bloco de vedação de alvenaria estrutural.

No entanto, os corpos de prova queimados na temperatura 1100° C demonstra adequação a absorção para todos os produtos disponíveis na Tabela 2, independentemente da composição, sendo com 20% obtendo o melhor resultado por possuir menor absorção.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os corpos de prova utilizando a lama abrasiva na composição obtiveram alterações mínimas na retração linear e perda ao fogo, ao passo que houve uma melhora em relação as propriedades de absorção e resistência a tensão de ruptura a flexão, sendo os melhores resultados ne incorporação de 20% de lama queimada em 1100° C.

Conclui-se também que o material cerâmico melhora suas propriedades com o aumento da temperatura, obtendo maior resistência e absorção nos corpos de prova queimados a 1100° C.

Sendo assim, a utilização da lama abrasiva proveniente do corte de rochas ornamentais como potencial incorporação na produção de cerâmica vermelha, demonstrou resultados satisfatórios. Entretanto ainda é necessário um aprofundamento na determinação com maior precisão da temperatura e quantidade de resíduo ótima na confecção do produto, de modo que não altere negativamente a qualidade, assim como outros parâmetros que influenciam na aplicação. Outra sugestão para estudos futuros é avaliar a viabilidade econômica para utilizar o resíduo de lama abrasiva na indústria de cerâmica.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15270-1: **Componentes cerâmicos. Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos**. Rio de Janeiro, 2005a;

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15270-2: **Componentes cerâmicos. Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural – Terminologia e requisitos**. Rio de Janeiro, 2005b;

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15310: **Componentes cerâmicos – Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro, 2005c;

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7170: **Tijolo maciço cerâmico para alvenaria**. Rio de Janeiro, 1983;

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 5017: **Produtos refratários conformados densos – Determinação da densidade de massa, porosidade aparente e porosidade real**. Rio de Janeiro, 2015;

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 5014: **Produtos refratários densos e isolantes – Determinação do módulo de ruptura à temperatura ambiente**. Rio de Janeiro, 2012;

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7181: **Solo: Análise Granulométrica**. Rio de Janeiro, 1983;

BARBOSA, G. S. **O desafio do desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: < http://www.fsma.edu.br/visoes/ed04/4ed_O_Desafio_Do_Desenvolvimento_Sustentavel_Gisele.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2017;

CAMPOS, A. R.; RIBEIRO, R. C. C.; CASTRO, N. F.; AZEVEDO, H. C. A.; CATTABRIGA, L. **Resíduos: tratamento e aplicações industriais**. In: VIDAL, F. W. H.; AZEVEDO, H. C. A.; CASTRO, N. F. (eds.). Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, p. 431-492, 2014;

MOREIRA, J. M. S. Et al. **Reaproveitamento de resíduos de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha**. UENF, 2005, p. 1-2. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v51n319/26789.pdf>>. Acesso em: 05 mar. 2017;

OLIVEIRA, T.; RIBEIRO, R. P.; MOREIRAS, T. F.; **Caracterização de lamas do corte de granitos com vista ao uso em obras geotécnicas**. Ciência & Engenharia, v. 25, n. 2, p. 51 – 57, jul. – dez. 2016;

PONTES, I.F; STELLIN, A. J.; **aproveitamento de resíduos de serrarias na indústria de construção civil**. VII Jornadas argentinas de ingenieria de minas – Buenos Aires / argentina. Rio de Janeiro, 2005;

SANTOS, P. S.; **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2 ed. v.1. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989;

SILVA, A. B.; **Reaproveitamento da lama de aciaria com baixo teor de ferro metálico na fabricação de cerâmica vermelha**. 2006. Dissertação (Mestrado na área de Análise e Seleção de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2006;

SILVA, J. B. et al. **Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas**. Natal, RN. 2005. Cerâmica 51 (2005) 325-330;

SOUSA, J. G.; **Análise ambiental do processo de extração e beneficiamento de rochas ornamentais com vista a uma produção: aplicação em Cachoeiro de Itapemirim-ES**. 2007. Trabalho de conclusão de curso (Especialização em Análise Ambiental) – Faculdade de Engenharia UFJF, Minas Gerais, 2007;

ZEPEDA, V. **Para transformar os resíduos de marmorarias em produtos de valor**, FAPERJ, 2011. Disponível em: <<http://www.faperj.br/index.php?id=1899.2.2#topo>>. Acesso em: 4 de mar. 2017.

VULCANIZAÇÃO COM PRODUTOS NATURAIS: UMA ANÁLISE ATRAVÉS DA MODELAGEM MOLECULAR

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 12/01/2021

Helson Moreira da Costa

Departamento de Materiais (DEMAT), Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)
Universidade Estácio de Sá (UNESA)
Nova Friburgo, Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/8141875611393566>

Valéria Dutra Ramos

Universidade Estácio de Sá (UNESA)
Nova Friburgo, Rio de Janeiro
<http://lattes.cnpq.br/8980115502042564>

RESUMO: Nesta investigação, os dados experimentais para a vulcanização da borracha natural (NR) e do copolímero de estireno-butadieno (SBR) com óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça, além da cera de abelha, foram validados através da modelagem molecular das principais reações do processo. O método semiempírico AM1 (*Austin Model 1*) permitiu comprovar que a redução da dureza, associada à solubilidade na matriz elastomérica, é o fator que permite que ácidos graxos insaturados de 12 ou mais átomos de carbono ajam como ativadores em associação com o óxido de zinco. Porém, o impedimento estérico torna o ácido lignocérico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$), presente na cera de abelha, um ativador de baixo desempenho. Para os ácidos graxos insaturados de 18 carbonos, presentes nos óleos de amendoim e linhaça,

as insaturações aumentam a reatividade das espécies geradas na vulcanização. No entanto, tal alteração de natureza produz efeito adverso, pois provavelmente induz reações laterais que comprometem o papel ativador dos óleos.

PALAVRAS-CHAVE: Modelagem molecular; Vulcanização; Produtos Naturais.

VULCANIZATION WITH NATURAL PRODUCTS: AN ANALYSIS THROUGH OF MOLECULAR MODELING

ABSTRACT: In this investigation, experimental data of natural rubber (NR) and styrene-butadiene copolymer (SBR) rubber vulcanization with vegetable oils, peanut, coconut, and linseed, in addition to beeswax, were validated through the molecular modeling of the main reactions of the process. Semi-empirical method AM1 (*Austin Model 1*) showed that the reduction in hardness, associated with solubility in the elastomeric matrix, is the factor that allows unsaturated fatty acids of 12 or more carbon atoms to act as activators in association with zinc oxide. However, steric impediment makes lignoceric acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$), present in beeswax, a low performance activator. For the 18-carbon unsaturated fatty acids present in peanut and linseed oils, unsaturation increases the reactivity of the species generated during vulcanization. However, such a change in nature has an adverse effect, because probably induces side reactions that compromise the activating role of oils.

KEYWORDS: Molecular modeling; Vulcanization; Natural products.

1 | INTRODUÇÃO

A vulcanização de elastômeros ou borrachas pode ser compreendida como um processo de reticulação (formação de ligações cruzadas), onde as macromoléculas individuais presentes no polímero são convertidas em uma rede tridimensional elástica. Em geral, a vulcanização é conduzida através de uma composição que contém agentes de vulcanização (enxofre, óxidos metálicos, compostos bifuncionais ou peróxidos) e, se necessário, aceleradores, ativadores, cargas, retardadores etc. A composição é selecionada para produzir as características desejadas de vulcanização e, desta forma, propriedades de interesse nos vulcanizados são alcançadas – módulo, resistência à tração, resistência à abrasão, entre outras (YANG et al., 2018).

Borrachas com utilização mais comum como, por exemplo, a borracha natural (NR) e o copolímero de estireno-butadieno (SBR), são vulcanizadas através de sistemas onde aceleradores orgânicos e ativadores estão sempre presentes. Os aceleradores são usados para reduzir o tempo do processo da vulcanização na reação do enxofre com os elastômeros; ao passo que, os ativadores são facilitadores da ação dos aceleradores, permitindo maior quantidade de ligações cruzadas. Os ativadores podem ser orgânicos ou inorgânicos, sendo o óxido de zinco (ZnO) o ativador mais utilizado. A combinação de ácido esteárico (ativador orgânico) e óxido de zinco (ativador inorgânico) atualmente é a mais empregada no sistema de ativação (SABOYA, 2014; YANG et al., 2018).

Há algum tempo, nosso grupo de pesquisa tem buscado substituir o ácido esteárico nas composições usuais de NR e SBR por produtos naturais. Diferentes óleos vegetais (óleo de linhaça, óleo de coco e óleo de amendoim), além da cera de abelha (um subproduto da atividade apícola), foram testados e os diversos resultados – parâmetros da vulcanização e cinética, além da análise térmica dos ingredientes da composição e suas interações – foram reportados nos trabalhos de Bezerra et al. (2013 *a e b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa et al. (2017 *a e b*).

Em linhas gerais, os experimentos demonstraram que os óleos vegetais apresentam um papel ativador nas composições elastoméricas, embora com uma ordem de eficiência diferenciada na formação de ligações cruzadas dada por: óleo de amendoim = óleo de linhaça < óleo de coco. A cera de abelha em função da sua composição química bastante complexa e por não se encontrar purificada, pois foi empregada *in natura*, não foi considerada um ativador efetivo (BEZERRA et al., 2013 *a e b*; SABOYA, 2014; da COSTA et al., 2017 *a e b*).

Nas últimas décadas, a química molecular ou a modelagem molecular (MM) surgiu como faceta poderosa que proporcionou um melhor entendimento a nível molecular dos mecanismos de ação das moléculas – movimento molecular, transições de fase, mudanças conformacionais, fenômenos termodinâmicos etc. No entanto, um estudo nesse nível exige necessariamente três etapas: (i) a escolha de um modelo que represente com melhor

aproximação as interações intra e intermoleculares de um sistema; (ii) a realização de cálculos quânticos; e, (iii) a interpretação dos resultados obtidos, validando ou rejeitando o modelo obtido. Essas etapas consideram três variáveis muito importantes: o tamanho do sistema a ser estudado (em termo do número de átomos), a precisão que se deseja nos resultados e o custo operacional (condições de *hardware* e *software* para a realização dos cálculos) (RIBEIRO, 2011).

Os três principais métodos teóricos para cálculos computacionais de propriedades moleculares podem ser classificados em: métodos empíricos (mecânica molecular); métodos semiempíricos (SE); e, cálculos *ab initio* (SCOTTI, 2006; ALBUQUERQUE, 2008).

A mecânica molecular consiste no uso das leis da física clássica e de resultados empíricos para modelagem da estrutura molecular e de propriedades químicas. Portanto, os cálculos de mecânica molecular incorporam apenas de modo indireto as informações eletrônicas dos sistemas químicos, trazendo grandes limitações no alcance teórico de seus resultados (SCOTTI, 2006; ALBUQUERQUE, 2008; LEAL et al., 2010; RIBEIRO, 2011).

Em contrapartida, os métodos semiempíricos são cálculos de orbital molecular (OM), empregando vários graus de aproximação e que usam apenas os elétrons de valência. De modo simplificado, pode-se dizer que os métodos mecânico-quânticos semiempíricos representam uma abordagem à solução das equações de Schrödinger para sistemas com muitos corpos (átomos, moléculas ou sólidos) usando a simulação numérica e computacional. A qualidade dos métodos semiempíricos depende das aproximações teóricas que lhe deram origem e da amplitude e qualidade da informação usada em sua parametrização (SCOTTI, 2006; ALBUQUERQUE, 2008; LEAL et al., 2010; RIBEIRO, 2011).

Por sua vez, os cálculos *ab initio* são cálculos mecânico-quânticos que usam equações exatas, sem aproximações, que envolvem a população eletrônica total da molécula. Os métodos são baseados no uso da equação de Schrödinger completa para tratar todos os elétrons de um sistema químico. Os métodos *ab initio* trazem uma limitação computacional grande, pois o aumento no sistema eletrônico (quantidade de átomos na molécula ou número atômico dos átomos) produz um grande aumento no tempo computacional de cálculo, devido à grande quantidade de integrais que precisam ser resolvidas numericamente. Isto torna este poderoso método limitado para aplicação em sistemas moleculares maiores (enzimas, catalisadores etc.) (SCOTTI, 2006; ALBUQUERQUE, 2008; LEAL et al., 2010).

Uma vez que a modelagem molecular (MM) permite não apenas estimar as propriedades específicas de um composto, mas também auxilia na interpretação de reações químicas, o objetivo desse novo manuscrito é utilizar os recursos computacionais exigidos pela MM para a melhor compreensão teórica e validação dos dados experimentais obtidos nos trabalhos citados de Bezerra et al. (2013 *a e b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa et al. (2017 *a e b*). Consideramos que a abordagem é inovadora, pois não encontramos um paralelo na literatura. Além disso, o óleo de coco mostrou-se um promissor

substituto do ácido esteárico na vulcanização e a MM pode não apenas corroborar tal afirmação, mas também abrir perspectivas para a escolha de outros produtos de origem vegetal úteis ao processo.

Assim sendo, os principais constituintes da composição química dos óleos vegetais e da cera de abelha (ácidos graxos saturados com seis a vinte e quatro átomos de carbono na cadeia; e, ácidos graxos insaturados com dezoito carbonos na cadeia) foram selecionados como reagentes. Duas reações químicas envolvidas na vulcanização foram escolhidas e a modelagem através de um método semiempírico (SE) foi conduzida. O princípio de Pearson foi empregado para a interpretação dos resultados teóricos e um comparativo foi traçado com os resultados dos experimentos realizados por Bezerra et al. (2013 *a e b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa et al. (2017 *a e b*).

2 | METODOLOGIA

2.1 Produtos naturais e análise da vulcanização

O processamento das diferentes composições de NR e SBR com os óleos vegetais e a cera de abelha, assim como os parâmetros característicos da vulcanização (tempo ótimo de cura, t_{90} ; torques máximo e mínimo, S'_h e S'_l , respectivamente; e, tempo de pré-cura, t_{s1}) foram devidamente descritos nos trabalhos de Saboya (2014) e da Costa (2017, *a*). De igual maneira, a caracterização físico-química dos diferentes óleos vegetais e da cera de abelha é pormenorizada em Bezerra et al. (2013, *a e b*) e Campbell (2016). Na Tabela 1 encontra-se a composição química aproximada dos óleos vegetais com os constituintes principais listados.

Produto Natural	Ácidos graxos	Porcentagem (%)
Óleo de amendoim	Ácido palmítico	6 – 16
	Ácido esteárico	1,3 – 6,5
	Ácido oleico	35 – 72
	Ácido linoleico	13 – 45
	Ácido linolênico	< 0,3
Óleo de coco	Ácido láurico	40 – 50
	Ácido mirístico	15 – 20
	Ácido palmítico	9 – 12
	Ácido esteárico	2 – 4
	Ácido oleico	6 – 9
Óleo de linhaça	Ácido palmítico	4 – 7
	Ácido esteárico	2 – 4

Ácido oleico	14 – 30
Ácido linoleico	14 – 25
Ácido linolênico	45 – 60

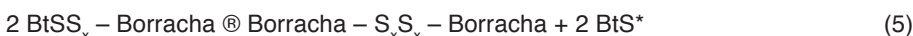
Tabela 1 – Composição química dos óleos vegetais (BEZERRA et al., 2013 a e b; CAMPBELL, 2016)

É importante ressaltar que os principais constituintes dos óleos vegetais são os triacilgliceróis ou triglicerídeos. Os triacilgliceróis podem ser simples, nos quais todos os três grupos acila são os mesmos; ou, mais comumente, mistos onde os grupos acila são diferentes. A hidrólise de uma gordura (triacilgliceróis sólidos à temperatura ambiente) ou óleo (triacilgliceróis líquidos à temperatura ambiente) produz uma mistura de ácidos graxos. Os ácidos graxos contabilizam 95% da massa total dos triacilgliceróis e seu conteúdo é característico de cada óleo (SABOYA, 2014).

Por sua vez, a composição da cera de abelha depende em parte das subespécies de *Apis mellifera*, da idade da cera e das condições climáticas da sua produção. Esta variação ocorre principalmente na quantidade relativa dos diferentes componentes presentes do que propriamente na sua natureza. A mistura inclui hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, monoésteres, diésteres, triésteres, hidroximonoésteres, hidroxipoliésteres, monoésteres de ácidos graxos, poliésteres de ácidos graxos e alguns componentes não identificados (CAMPBELL, 2016).

Desta maneira, a modelagem molecular foi conduzida baseando-se:

- I. Nos ácidos graxos presentes na composição química dos óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça; e, na cera de abelha. Um conjunto de ácidos graxos saturados de 6 a 24 átomos de C na cadeia foi selecionado, assim como ácidos graxos insaturados de 18 átomos de C na cadeia.
- II. Na escolha de reações químicas específicas presentes nos mecanismos cinéticos da vulcanização por benzosulfenamidas. Tais mecanismos são descritos por Coran (1964, a, b e c; 1965) e Chapman (1978), conforme ilustram as reações (1) e (2) de Coran e as reações (3) a (5) de Chapman.



No esquema reacional de Coran: **A** é o acelerador e/ou seus produtos de reação (com enxofre, Zn²⁺, etc.); **B** é o precursor de ligações cruzadas, provavelmente de natureza

polimérica na forma de polissulfeto; \mathbf{B}^* é a forma ativa de \mathbf{B} , provavelmente um radical livre na forma de radical tiil; \mathbf{Vu} é a ligação cruzada formada; α e β são ajustes estequiométricos. A borracha não é usada no esquema reacional de Coran, pois é considerada como estando em excesso, com uma concentração que permanece essencialmente constante durante o processo. Por sua vez, no esquema reacional de Chapman: Bt corresponde ao grupamento benzotiazol; enquanto, BtSNR_2 é a molécula do acelerador.

As reações químicas (6) e (7), definidas a partir dos mecanismos descritos, foram consideradas fundamentais na formação de ligações cruzadas e foram selecionadas para a modelagem molecular.



A reação (6) foi interpretada como uma reação de metátese ou “reação de duplo deslocamento”. O deslocamento da base RCOO^- pela base O^{2-} é acompanhada pela extração de H^+ pelo ácido Zn^{2+} . A reação (6) corresponde a reação entre o ácido graxo (coativador) e o óxido de zinco (ativador), o que disponibilizaria no meio reacional, em uma forma solúvel, o cátion Zn^{2+} . O carboxilato de zinco formado em (6) teria, então, a habilidade de reagir com polissulfetos (BtSS_xY , produto originado de fragmentos do acelerador orgânico combinados com moléculas de enxofre, S_8) e formar o complexo sulfurante na reação (7).

Guzmán et al. (2012) afirmam que no curso geral da vulcanização é geralmente aceito, mas ainda não de consenso comum, a natureza das espécies sulfurantes ativas e o mecanismo de sua reação com as macromoléculas de borracha, particularmente se o óxido de zinco é ou não envolvido. Diversos mecanismos têm sido propostos, mas a plena elucidação do mecanismo é ainda difícil por causa da complexidade e da dificuldade de análise dos vulcanizados.

Contudo, Ikeda et al. (2015) parecem ter chegado a uma resposta para tal problema utilizando *in situ* as espectroscopias de infravermelho e estrutura fina de absorção de raios X (XAFS). Os autores investigaram a estrutura dos intermediários gerados a partir da reação entre o óxido de zinco e o ácido esteárico durante a vulcanização da borracha de isopreno. A estrutura dominante é a de um complexo bidentado de zinco/estearato em ponte com razão molar e número de coordenação inesperados de 1:1 e 4, respectivamente.

Tal complexo pode ser visualizado na Figura 1a. Os aceleradores usados nos manuscritos de Bezerra et al. (2013 *a* e *b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa et al. (2017 *a* e *b*) foram o N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS) e o N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS). As estruturas dos aceleradores são encontradas na Figura 1b.

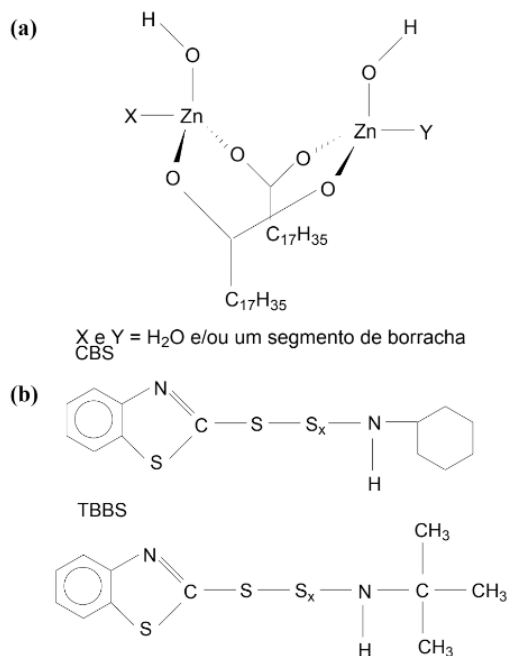


Figura 1 – (a) Estrutura do complexo zinco/estearato proposta por Ikeda et al. (2015); (b) Estrutura dos aceleradores orgânicos CBS e TBBS utilizados

2.2 Procedimento para modelagem molecular

O processo de modelagem molecular foi conduzido através do programa HyperChem 7.0. Os métodos semiempíricos (SE) foram escolhidos em função da complexidade dos sistemas investigados e por permitirem maior velocidade nos cálculos dos parâmetros de interesse. O método AM1 (*Austin Model 1*) foi selecionado, pois é um dos mais usados entre todos os métodos semiempíricos para moléculas orgânicas (HYPERCHEM 7.0, 2002; SCOTTI, 2006; ALBUQUERQUE, 2008).

A rotina experimental adotada neste manuscrito envolveu primeiramente o cálculo da geometria molecular otimizada, ou seja, da estrutura tridimensional da molécula que apresentava a menor energia potencial. Tal etapa é primordial para que as demais propriedades moleculares de interesse possam ser estimadas como, por exemplo, o momento de dipolo elétrico (e); a área superficial (A) e o volume molecular (V); a energia (E) dos orbitais de fronteira (HOMO – orbital molecular ocupado mais alto, e LUMO – orbital molecular não ocupado mais baixo); o mapa de potencial eletrostático (MPE); e, o calor de formação (ΔH_f). Além disso, várias outras propriedades importantes podem ser estimadas, conforme as Equações abaixo (THANIKAIVELAN et al., 2000):

$$\text{Índice de dureza } (\eta): \eta = \frac{1}{2} \cdot (E_{lumo} - E_{homo}) \quad (1)$$

$$\text{Potencial químico } (\mu): \mu = \frac{1}{2} \cdot (E_{lumo} + E_{homo}) \quad (2)$$

$$\text{Índice de maciez (S): } S = \frac{1}{\eta} \quad (3)$$

$$\text{Índice de eletronegatividade } (\chi): \chi = -\mu \quad (4)$$

$$\text{Índice de eletrofilicidade } (\omega): \omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5)$$

As condições gerais de modelagem adotadas foram: o método semiempírico AM1; o algoritmo de otimização de Polak-Ribiere (gradiente conjugado) para a minimização de energia com as opções de critério de convergência do gradiente RMS de 0,01 kcal.mol⁻¹ ou um máximo de 5000 ciclos de interações; e, a molécula disposta no vácuo.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do efeito dos ácidos graxos saturados

Nos trabalhos de Bezerra et al. (2013 *a e b*) e Saboya (2014) foi verificado que as composições químicas dos óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça são bastante variadas, embora sejam predominantemente ricas em determinados tipos de ácidos graxos. De igual maneira, a cera de abelha, embora possua complexa composição química, contém de 12% a 15% em ácidos graxos, onde é majoritária a presença do ácido lignocérico.

Uma vez que nos trabalhos supracitados ficou demonstrada uma relação direta entre a composição química dos produtos naturais e a vulcanização da borracha natural (NR) e do copolímero de estireno e butadieno (SBR), inicialmente escolhemos para a modelagem molecular uma ampla faixa de ácidos carboxílicos saturados, todos presentes em maior ou menor quantidade nos produtos naturais empregados – ver Tabela 2.

Número de átomos de C	Ácido	Estrutura
6	Caproico	H ₃ C(CH ₂) ₄ COOH
8	Caprílico	H ₃ C(CH ₂) ₆ COOH
10	Cáprico	H ₃ C(CH ₂) ₈ COOH
12	Láurico	H ₃ C(CH ₂) ₁₀ COOH
14	Mirístico	H ₃ C(CH ₂) ₁₂ COOH
16	Palmítico	H ₃ C(CH ₂) ₁₄ COOH
18	Esteárico	H ₃ C(CH ₂) ₁₆ COOH
20	Araquídico	H ₃ C(CH ₂) ₁₈ COOH
22	Behênico	H ₃ C(CH ₂) ₂₀ COOH
24	Lignocérico	H ₃ C(CH ₂) ₂₂ COOH

Tabela 2 – Ácidos graxos saturados selecionados para os estudos das reações (6) e (7)

Uma vez que temos ácidos carboxílicos cujas cadeias carbônicas variam de 6 até 24 átomos, a primeira questão a ser considerada é: Qual o comprimento ideal da cadeia carbônica do ácido carboxílico capaz de proporcionar uma ação ativadora efetiva na vulcanização?

De acordo com a literatura, a combinação do óxido de zinco (ZnO) com um ácido graxo (ácidos carboxílicos alifáticos, tais como o ácido esteárico, o ácido palmítico ou ácido láurico) ou a utilização de sais de zinco destes ácidos tem um grande efeito no desenvolvimento da reação de vulcanização, aumentando a sua cinética. O efeito do ácido graxo aumenta com o número de átomos de carbono na sua cadeia carbônica. Particularmente, as características hidrofóbicas e hidrofílicas da molécula de ácido esteárico conferem-lhe uma maior solubilidade nas borrachas e conferem-lhe uma maior eficácia na ativação da vulcanização (CTB, 2020).

Carey (2011) considera o comportamento de solubilidade dos sais de ácidos carboxílicos que têm de 12 a 18 carbonos incomum. Os grupos carboxilato são hidrofílicos (“gostam de água”) e tendem a conferir solubilidade em água às espécies que os contêm. As cadeias longas de hidrocarboneto são lipofílicas (“gostam de gordura”) e tendem a associar-se a outras cadeias de hidrocarboneto. Quando o estearato de sódio é colocado na água, o grupo carboxilato hidrofílico favorece a formação de uma solução; a cadeia alquila lipofílica não favorece isso. A conciliação alcançada é a formação de uma dispersão coloidal de agregados chamados de micelas. As micelas formam-se espontaneamente quando a concentração de carboxilato excede determinado valor mínimo chamado de concentração micelar crítica. Cada micela é composta por 50 a 100 moléculas individuais, com os grupos carboxilato polares voltados para o exterior, onde experimentam forças de atração com a água e os íons sódio. As cadeias de hidrocarboneto apolares são orientadas para o interior da micela, onde forças dipolo induzido-dipolo induzido individualmente fracas, mas cumulativamente significativas, as mantêm juntas. As micelas são aproximadamente esféricas, porque uma esfera apresenta a superfície mínima para determinado volume de material e causa a menor desorganização à estrutura da água.

Assim, pelo exposto nos parágrafos anteriores, uma resposta preliminar seria que há necessidade de uma combinação satisfatória entre a solubilidade na matriz elastomérica e reatividade. Tal premissa parece ser encontrada somente quando a cadeia carbônica possui 12 ou mais átomos de C, ou seja, ácidos graxos do ácido láurico em diante. A fim de corroborar com tal conclusão, as moléculas dos diferentes ácidos graxos foram modeladas e na Figura 2 encontram-se condensadas as informações obtidas. É observado que há uma relação linear entre o aumento gradativo da cadeia carbônica e o aumento verificado na área, volume e polarizabilidade da molécula. Por sua vez, a eletrofilicidade apresenta valores decrescentes com o aumento da massa molar dos ácidos graxos, embora uma correlação linear não possa ser sugerida.

Na Figura 2 também podem ser visualizados os índices de dureza e maciez dos

ácidos graxos. Os índices foram estimados a partir do cálculo dos valores de energia para os orbitais moleculares HOMO e LUMO, ou seja, a energia dos orbitais de fronteira. Os elétrons do HOMO são de maior energia (e menos estabilizados) na molécula. Estes são geralmente os mais energeticamente acessíveis para reações com orbitais não ocupados de outros reagentes. Os orbitais HOMO podem doar elétrons; e, os orbitais LUMO podem aceitar elétrons nas reações (MIESSLER et. al., 2014). Através da Figura 2, é constatado que o aumento da cadeia carbônica dos ácidos graxos produz uma diminuição do índice de dureza (η) ou, em outras palavras, ácidos graxos de maior massa molar apresentam moléculas com maior índice de maciez (S).

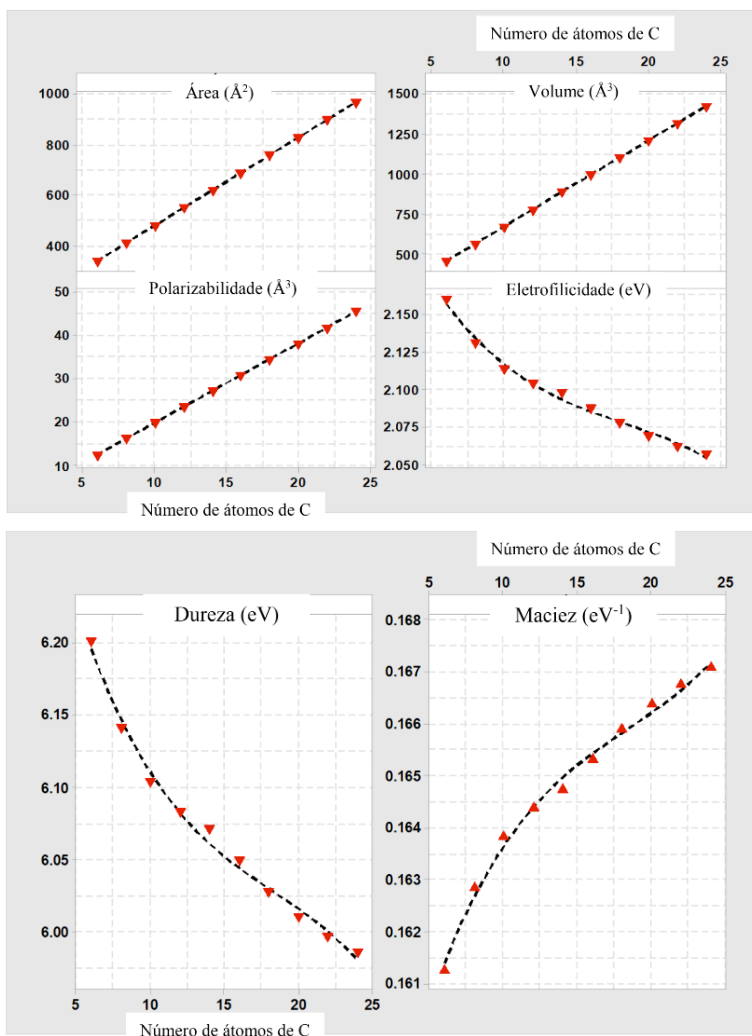


Figura 2 – Variações das propriedades das moléculas dos ácidos graxos (RCOOH), presentes nos óleos vegetais e cera de abelha, de acordo com o tamanho da cadeia carbônica

Segundo Pearson: “Os ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e os ácidos moles preferem ligar-se a bases moles”. As interações entre duas espécies moles ou duas duras são mais fortes do que aquelas entre uma espécie dura e uma mole (princípio HSAB). Tal estabilização é *adicional* a outros fatores que contribuem para a força de ligações entre doador e receptor. Esses fatores incluem o tamanho do cátion e do átomo doador; suas cargas; suas eletronegatividades; a sobreposição orbital entre eles; e, a formação do complexo com a substituição do ligante. Uma perspectiva simplista considera as interações duro-duro como principalmente eletrostáticas (com uma alta contribuição iônica), com o LUMO do ácido muito acima do HOMO da base e mudança relativamente pequena nas energias dos orbitais na formação do aduto. Por sua vez, uma interação mole-mole envolve energias HOMO e LUMO que são muito mais próximas e provoca uma grande mudança nas energias dos orbitais durante a formação do aduto (HOUSECROFT e SHARPE, 2013; MIESSLER et. al., 2014).

A fim de que o princípio HSAB pudesse ser aplicado na interpretação do equilíbrio químico da reação (6), as espécies químicas ZnO, H₂O e os diferentes carboxilatos de zinco foram também modeladas. A estrutura idealizada para o óxido de zinco é vista na Figura 3 e os cálculos dos índices de dureza e maciez indicaram $\eta = 5,01 \text{ eV}$ e $S = 0,20 \text{ eV}^{-1}$, respectivamente. Os índices encontrados para os diferentes carboxilatos de zinco são representados na Figura 4. Para a água, os valores encontrados foram $\eta = 8,44 \text{ eV}$ e $S = 0,12 \text{ eV}^{-1}$.

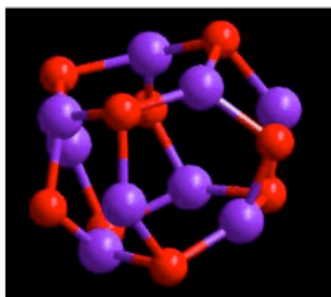


Figura 3 – Estrutura proposta para o ZnO, um prisma hexagonal. Esferas em vermelho correspondem aos átomos de O e as esferas em roxo correspondem aos átomos de Zn

Assim sendo, encontramos no princípio HSAB argumentos qualitativos que corroboram as impressões iniciais sobre os ácidos graxos que podem ser efetivos na vulcanização. No sentido direto do equilíbrio químico da reação (6), o ácido graxo reagente deve apresentar uma dureza o mais próxima possível do óxido de zinco. Pelo gráfico da Figura 2, observa-se que somente a partir do ácido láurico (12 átomos de C) é que o índice η mostra-se inferior a 6,1. Em contrapartida, no sentido inverso do equilíbrio químico da

reação (6), os carboxilatos de zinco devem apresentar dureza comparável com a água. Pelos cálculos efetuados, isso implica em um índice η próximo a 8,44 eV. Na Figura 4 pode ser constatado que tal condição é mais apropriadamente obedecida quando os carboxilatos são formados a partir de ácidos graxos com um número de átomos de C igual ou abaixo de 10 átomos ($\eta > 5,30$ eV e $S < 0,188$ eV).

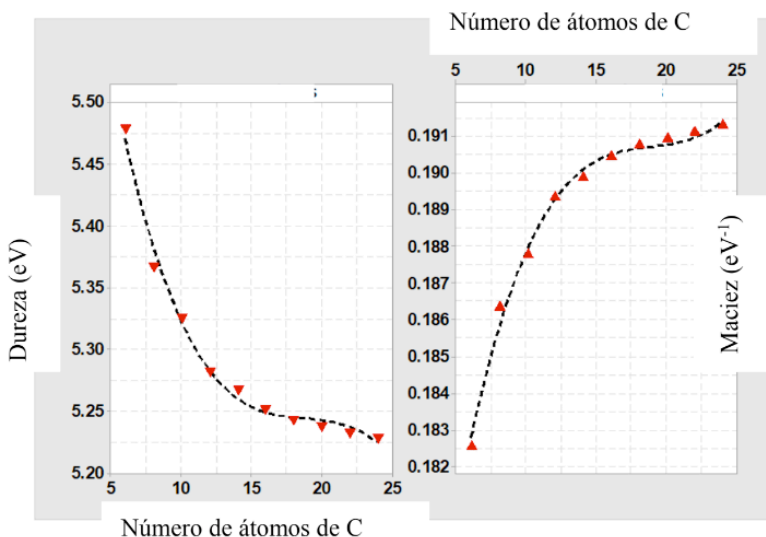


Figura 4 – Variação dos índices de dureza e maciez para os diferentes carboxilatos de zinco, $Zn(RCOO)_2$

Portanto, parece ficar nítida, mais uma vez, a necessidade de os ácidos graxos possuírem cadeias carbônicas iguais ou superiores à doze átomos de C. Uma condição que permite reatividade suficiente com o ZnO e uma constante de equilíbrio que tende a favorecer aos produtos. Em outras palavras, quando $C \geq 12$ átomos a solubilidade na matriz elastomérica em conjunto com a reatividade são alcançados. Por sua vez, quando a cadeia carbônica possui 10 ou menos átomos de C, a reação (6) tem baixa reatividade e o equilíbrio químico no sentido inverso é favorecido.

Estendendo a discussão do princípio HSAB para a reação (7), os carboxilatos de zinco gerados na reação (6) precisam ter reatividade para interagir com os polissulfetos orgânicos. Na Figura 5 são apresentados os valores de dureza para os diferentes polissulfetos que podem ser obtidos quando os aceleradores CBS ou TBBS são usados na vulcanização. Os aceleradores foram empregados nos trabalhos de Bezerra et al. (2013 a e b), Saboya (2014) e Campbell (2016). Quando $x = 0$, não há a formação do polissulfeto e a espécie química corresponde à própria molécula do acelerador.

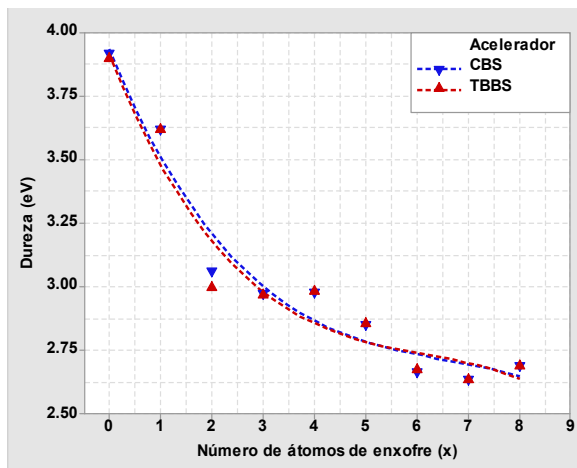


Figura 5 – Dureza dos polissulfetos $BtSS_xY$, formados a partir dos aceleradores orgânicos CBS e TBBS, de acordo com o número x de átomos de enxofre presentes

Nos trabalhos investigados, um sistema de vulcanização convencional (CV) foi escolhido, o que implica em uma relação quantitativa entre as concentrações de enxofre e acelerador superior a 1, ou seja, $[S_g]/[Acelerador] > 1$. Em tal sistema, o elastômero possui ao final da vulcanização uma rede de ligações cruzadas com um percentual aproximado de 95% de ligações de natureza polissulfídica ($3 \leq x \leq 6$) e dissulfídica ($x = 2$), o que proporciona elevada resistência à fadiga e resistência ao rasgo, por exemplo. Todavia, os vulcanizados irão dispor de baixa resistência à reversão e baixa resistência ao envelhecimento pelo calor (GHOSH et al., 2003).

Interpretando os dados da Figura 5 em conjunto com os da Figura 4, chega-se às seguintes conclusões:

- Os polissulfetos orgânicos, gerados a partir de fragmentos dos aceleradores CBS ou TBBS em combinação com o enxofre, são similares quanto à dureza para a faixa de valores de x ;
- As espécies polissulfídicas com $x \geq 6$ parecem atingir valores de dureza constantes na faixa de 2,66 a 2,68;
- A partir do laurato de zinco, $Zn(H_3C(CH_2)_{10}COO)_2$, os carboxilatos seguintes (número de átomos de C > 12) apresentam índices h progressivamente mais próximos àqueles que proporcionam reações efetivas com as espécies polissulfídicas.

Consequentemente, os resultados experimentais encontrados por Bezerra et al. (2013 *a e b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa et al. (2017 *a e b*) podem agora ser embasados. Entre os óleos vegetais testados, as investigações apontaram o óleo de coco como o de melhor desempenho no papel de ativador, pois permitiu alcançar os

maiores valores para o torque máximo (S'_h). Em outras palavras, ele produziu vulcanizados com maior número de ligações cruzadas polissulfídicas, ainda que o rendimento final tenha sido inferior ao da formulação tradicional com ácido esteárico. A razão sugerida para tal desempenho residiu na composição química rica em ácido láurico, cuja quantidade varia entre 44% e 52%. Outros ácidos graxos saturados estão presentes, porém em quantidades menores: ácido caprílico, 5% a 9%; ácido cáprico, 6% a 10%; ácido mirístico, 13% a 19%; ácido palmítico, 8% a 11%; ácido esteárico, 1% a 3%; e outros em quantidades inferiores ou traços. Assim, o óleo de coco apresenta os requisitos, em termos de composição química, que o tornam útil como ativador.

Com relação aos outros óleos vegetais, o óleo de linhaça apresenta em sua composição química ácidos graxos saturados que variam de 6% a 11% e uma presença majoritária dos ácidos graxos insaturados - oleico (ômega 9), 13% a 29%; linoleico (ômega 6), 17% a 30%; e linolênico (ômega 3), 47% a 55% - o que faz do óleo de linhaça um dos mais ricos em ácidos graxos essenciais. Ao mesmo tempo, o óleo de amendoim dispõe em sua composição química de uma concentração em torno de 36% a 67% em ácido oleico e 14% a 43% em ácido linoleico. Assim, a não ocorrência de ácidos graxos saturados em quantidades significativas é apontada como a causa da diminuição da eficiência dos óleos de linhaça e amendoim como ativadores. O efeito dos ácidos graxos insaturados será discutido na seção 3.2.

Ainda que o princípio HSAB tenha ajudado a elucidar o porquê de o óleo de coco ser melhor como ativador do que os óleos de linhaça e amendoim, ainda há um questionamento que necessita de resposta. A cera de abelha possui 11% a 15% da composição química rica em ácidos graxos, onde se destaca a presença em ácido lignocérico. Por que a cera de abelha teve o pior desempenho como ativador entre os produtos naturais testados?

A explicação inicial de Bezerra et al. (2013 *a e b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa et al. (2017 *a e b*) residiu na contaminação da cera de abelha por outras substâncias orgânicas diversas e a baixa concentração de ácidos graxos presentes (12% a 15%) na composição química. Buscando dar maior suporte à resposta para o baixo desempenho da cera de abelha, modelos tridimensionais dos complexos sulfurantes ativos foram propostos tomando-se por base a estrutura sugerida por Ikeda et al. (2015). Os modelos foram construídos a partir de fragmentos do acelerador CBS e dos ácidos láurico, esteárico e lignocérico. As estruturas dos complexos podem ser visualizadas na Figura 6.

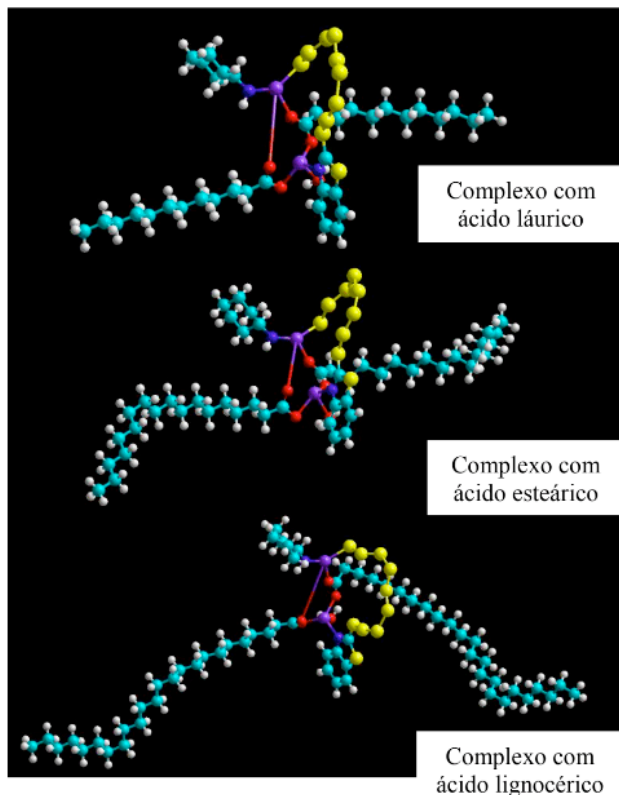


Figura 6 – Estruturas dos complexos ativos sulfurantes formados com oito átomos de enxofre e fragmentos do acelerador CBS e dos ácidos láurico, esteárico e lignocérico.

Legenda: esferas azuis = átomos de C; esferas brancas = átomos de H; esferas vermelhas = átomos de O; esferas amarelas = átomos de S; e esferas violetas = átomos de Zn

A partir da Figura 6 observa-se que a geometria adotada pelos complexos para a minimização da repulsão entre os elétrons dos diferentes pares ligantes e não-ligantes é similar independente do ácido graxo considerado. Em todos os casos, as cadeias carbônicas são dispostas em lados opostos do plano central e o arranjo tridimensional permite, então, que os átomos de enxofre fiquem suficientemente “livres” para a interação com as cadeias elastoméricas. Porém, os complexos sulfurantes devem se difundir entre as cadeias do elastômero para a formação das ligações cruzadas e, desta maneira, quanto maior o impedimento estérico encontrado, menor será a velocidade da reação de reticulação. Conseqüentemente, o complexo sulfurante a partir do ácido lignocérico deverá encontrar considerável dificuldade de se aproximar e interagir com as cadeias elastoméricas diante do seu tamanho. De acordo com os cálculos da modelagem molecular, o complexo do ácido lignocérico da Figura 6 apresenta um volume aproximado de 3976 \AA^3 ao passo que o complexo do ácido esteárico é 16% menor com cerca de 3340 \AA^3 .

Os índices de dureza (η) foram calculados para os complexos ativos sulfurantes formados com fragmentos de CBS e para aqueles gerados com fragmentos de TBBS. Na Figura 7, os valores de η são apresentados. Os complexos sulfurantes com CBS não apresentaram variação significativa de η com o aumento da cadeia carbônica do ácido graxo. Um valor aproximadamente constante em torno de 2,50 foi encontrado. Portanto, o ponto chave parece não residir em reatividade ou equilíbrio químico, mas sim na cinética reacional. O impedimento estérico do complexo sulfurante do ácido lignocérico limita a interação com eficiência junto as cadeias elastoméricas e, desta maneira, não proporciona uma rede com ligações cruzadas em quantidades expressivas como àquelas geradas quando os ácidos láurico e esteárico estão presentes. Logo, além das impurezas e da baixa quantidade de ácidos graxos presentes na cera de abelha, o ácido majoritário da composição química, ácido lignocérico, não oferece uma velocidade reacional satisfatória para a vulcanização.

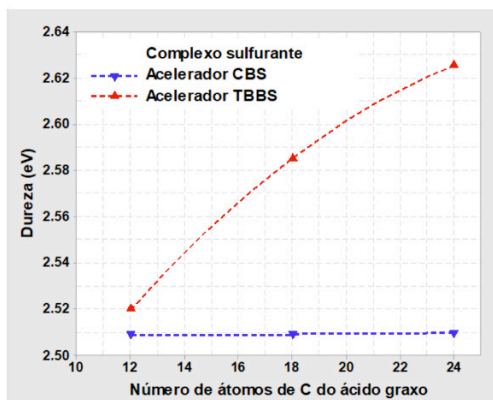


Figura 7 – Dureza dos complexos sulfurantes ativos formados a partir de oito átomos de enxofre, fragmentos do acelerador CBS ou TBBS e com o ácido graxo láurico, esteárico ou lignocérico

No que diz respeito aos complexos sulfurantes formados com fragmentos de TBBS, um aumento de natureza não linear foi encontrado nos valores de dureza com o aumento da cadeia carbônica do ácido graxo. Assim, o ácido lignocérico em sistemas de vulcanização com o acelerador TBBS é novamente desfavorecido. Do ponto de vista cinético, o impedimento estérico não irá proporcionar uma velocidade satisfatória de reação de formação das ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas. Do ponto de vista da reatividade química, o aumento de dureza significa um aumento da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO dos complexos, o que pode representar um acréscimo de energia de ativação na reação com as cadeias de borracha.

Em da Costa et al. (2017 a) encontramos os resultados experimentais que suportam

as hipóteses acima. Os dados do tempo de pré-cura (t_{s1}) e do tempo ótimo de cura (t_{90}) em vulcanizados de SBR a 150°C foram superiores aos das demais composições contendo ácido esteárico ou óleos vegetais; enquanto, o torque máximo (S'_n), o que dá uma ideia da densidade de ligações cruzadas, só alcançou valor ligeiramente superior ao da composição com óleo de amendoim. Dessa forma, se em um primeiro momento o equilíbrio químico das reações (6) e (7) surge como favorável ao ácido lignocérico presente na cera de abelha, a velocidade reacional de reticulação acaba por não ser satisfatória em função da estrutura química do complexo sulfurante gerado.

Uma citação bibliográfica que reforça os argumentos discutidos é encontrada em Junkong et al. (2020), os quais estudaram o efeito de ácidos graxos com diferentes comprimentos de cadeia alifáticos durante a vulcanização da borracha de isopreno. Utilizando técnicas espectroscópicas *in situ*, os autores reportam que a estrutura do complexo sulfurante formado durante a vulcanização foi essencialmente o mesmo, independente do ácido graxo. Porém, a reatividade do ácido araquídico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$) foi considerada baixa sendo encontrado prolongados tempos de pré-cura e de cura, ou seja, uma lenta taxa reacional para a vulcanização. Ocorrência atribuída ao elevado impedimento estérico do complexo sulfurante no curso das reações de vulcanização.

3.2 Análise do efeito dos ácidos graxos insaturados

Os óleos vegetais de amendoim e linhaça apresentaram um desempenho, como ativadores do processo de vulcanização, inferior ao do óleo de coco, segundo os trabalhos de Bezerra et al. (2013 *a e b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa et al. (2017 *a e b*). A composição química dos óleos de amendoim e linhaça apresenta um percentual majoritário de ácidos graxos insaturados com 18 carbonos – ácido oleico (ácido *cis*-9-octadecenoico), ácido linoleico (ácido *cis,cis*-9,12-octadecadienoico) e ácido linolênico (ácido *cis, cis, cis*-9,12,15-octadecatrienoico). Assim, o questionamento é por que tais ácidos graxos insaturados se comportaram de maneira diferente do ácido esteárico (ácido octadecanoico)?

As moléculas dos ácidos graxos foram modeladas e alguns parâmetros de interesse são mostrados na Figura 8. Na Figura 9 são apresentadas as estruturas tridimensionais das moléculas com o respectivo mapa de potencial eletrostático (MPE).

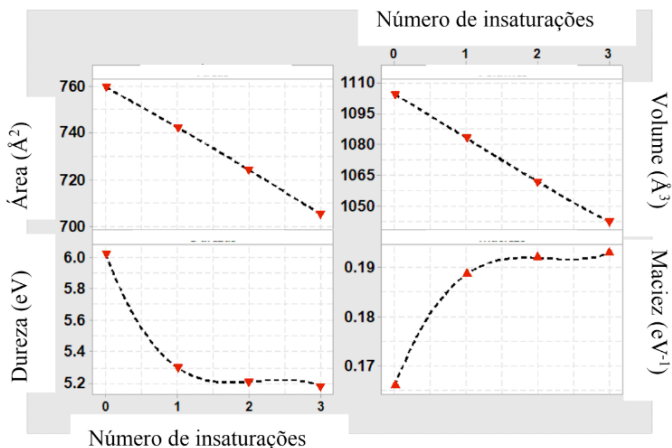


Figura 8 – Variação da área, volume, dureza e maciez dos ácidos graxos com 18 carbonos de acordo com o número de insaturações na cadeia

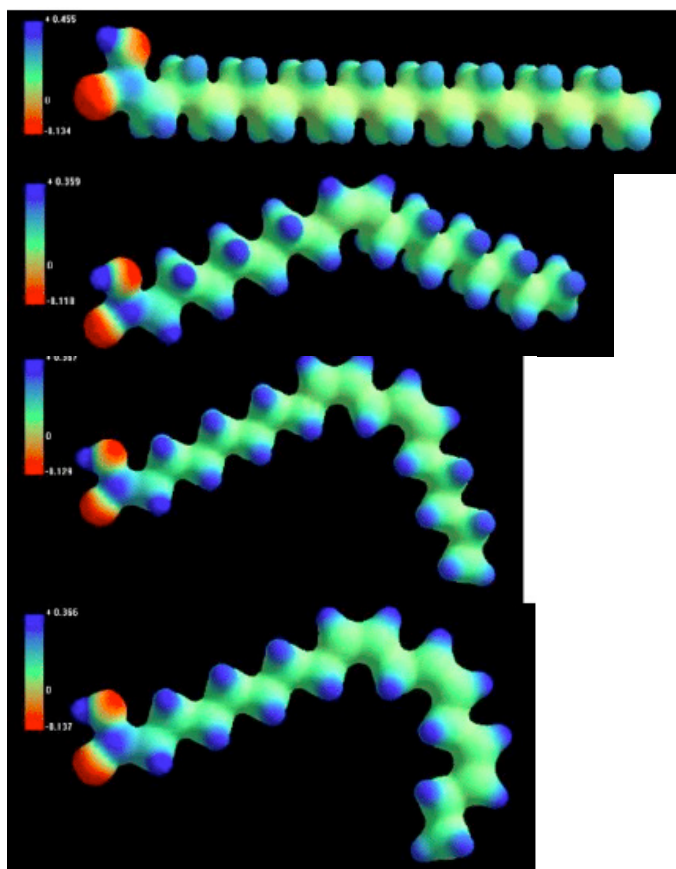


Figura 9 – Mapa de potencial eletrostático (MPE) das moléculas de ácido graxo com 18 átomos de carbono. De cima para baixo: ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico.

Legenda: regiões mais positivas em azul e regiões mais negativas em vermelho

Observa-se uma redução da área e do volume da molécula com o aumento do número de insaturações na cadeia carbônica. Tal comportamento é de natureza essencialmente linear e pode ser melhor entendido através da Figura 9. Uma ligação dupla é mais forte (728 kJ/mol) e menor (1,33 Å) que uma ligação simples (377 kJ/mol e 1,54 Å). Além disso, os dois orbitais *p* que se sobrepõem para formar a ligação *p* precisam estar o mais paralelos possível um ao outro para a sobreposição ocorrer (SOLOMONS e FRYHLE, 2001). Isso significa que os átomos ficam no mesmo plano e os elétrons no orbital *p* ocupam um volume do espaço acima e abaixo do plano. Portanto, a rotação livre da ligação dupla é impedida, enquanto a configuração *cis* adotada nos ácidos graxos insaturados gera o “dobramento” da molécula, o que explica a diminuição de área e volume.

A presença de insaturações diminuiu de forma acentuada a dureza (*h*) ou, em outras palavras, aumentou consideravelmente a maciez (*S*) dos ácidos graxos, conforme se verifica na Figura 8. O valor de *n* pareceu se estabilizar em torno de 5,2 quando o ácido linolênico foi alcançado. Em princípio, isto representa na reação (6) um reagente com maior reatividade em relação ao ZnO e, portanto, um deslocamento favorável ao equilíbrio químico no sentido dos produtos, ou seja, dos respectivos carboxilatos. As insaturações também provocaram uma mudança no perfil do MPE das moléculas, conforme ilustra a Figura 9. No ácido esteárico, as regiões negativas e positivas concentram-se na extremidade da molécula onde se encontra o grupamento COOH, enquanto o restante da cadeia carbônica é essencialmente neutro. Em contrapartida, as insaturações geram novas áreas de acúmulo de carga negativa, o que pode ser verificado, indiretamente, pelo surgimento da coloração azul escura no MEP junto aos átomos de H distribuídos ao longo da cadeia carbônica.

Além da diminuição da dureza e aumento da reatividade dos ácidos graxos, a influência das insaturações presentes afetou a vulcanização dos elastômeros de outras maneiras. De acordo com Solomons e Fryhle (2001), os ácidos graxos insaturados não podem formar facilmente uma estrutura ordenada e, então, têm pontos de fusão menores do que os ácidos graxos saturados com o mesmo número de carbonos. Assim, os óleos de amendoim e linhaça são líquidos em temperatura ambiente, enquanto o ácido esteárico é sólido ($PF \cong 70^\circ\text{C}$). O óleo de coco, em função do alto teor de ácido láurico e outros ácidos graxos insaturados, tende a se mostrar pastoso ou sólido em temperaturas inferiores a 25°C . Em Saboya (2014) é apontado que o estado físico dos óleos facilitou a solubilização e a mistura dos ingredientes da composição, o que se refletiu em valores mais elevados de torque mínimo (S'_i) e menores valores do tempo de pré-cura ($t_{s,i}$), ou seja, o início da reação de vulcanização ocorreu com maior rapidez nas composições de NR com os óleos vegetais, particularmente o óleo de amendoim. Conseqüentemente, conciliando os dados experimentais de Saboya (2014) aos determinados mediante a modelagem molecular, é corroborada a hipótese da maior reatividade dos óleos vegetais insaturados como ativadores.

Prosseguindo a análise através da modelagem molecular, na Figura 10 são apresentados os dados de dureza e maciez dos carboxilatos de zinco gerados a partir de

cadeias carbônicas com 18 átomos. Mais uma vez, o comportamento encontrando reforça as observações já feitas durante a análise da Figura 8. Os carboxilatos têm a dureza diminuída ou a maciez aumentada de forma acentuada com a introdução das insaturações, o que, pela Figura 5, implicaria em espécies de maior reatividade com os polissulfetos $BtSS_x$. Portanto, a reação (7) seria mais favorecida na geração dos complexos sulfurantes quando os óleos de amendoim e linhaça fossem usados no lugar do ácido esteárico.

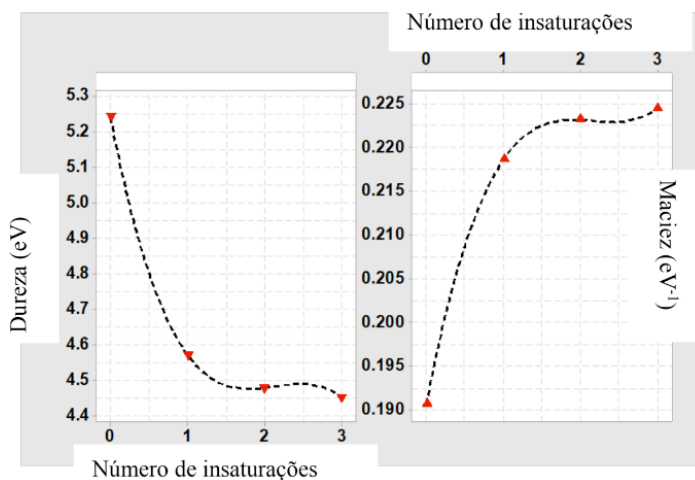


Figura 10 – O efeito das insaturações sobre a dureza e a maciez dos carboxilatos de zinco gerados a partir de ácidos graxos com 18 carbonos

Contrariamente ao esperado, em trabalhos de Bezerra et al. (2013 *a e b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa et al. (2017 *a e b*), os experimentos demonstraram que os óleos de amendoim e linhaça tiveram um papel ativador nas composições elastoméricas, porém com uma eficiência de formação de ligações cruzadas inferior inclusive ao óleo de coco. Então, a questão final a ser abordada é: O que ocasiona o baixo desempenho desses óleos vegetais insaturados?

Um fator que explica o observado é a tendência que os compostos com ligações duplas $C=C$ têm de sofrerem reações de adição. Duas características da ligação dupla ajudam a compreender por que tais reações de adição ocorrem: (a) Uma reação de adição é o resultado da conversão de uma ligação π e uma ligação σ em duas ligações σ . Normalmente, o resultado dessa troca é favorável energeticamente; (b) Os elétrons da ligação π estão expostos. Como a ligação π resulta da sobreposição de orbitais p , os elétrons π se localizam acima e abaixo do plano da ligação dupla. A ligação π é particularmente suscetível a reagentes ávidos por elétrons (reagentes eletrofílicos – reagentes positivos como os prótons, reagentes neutros e os ácidos de Lewis) (SOLOMONS e FRYHLE, 2001). Logo, as insaturações permitem a maior reatividade dos ácidos graxos nas reações de

vulcanização, mas propiciam toda uma gama de possíveis reações laterais. Por conseguinte, o balanço final é um ativador de menor desempenho.

Na Figura 11 são apresentados dos dados de dureza (η) e maciez (S) dos complexos sulfurantes propostos por Ikeda et al. (2015) adaptados para os aceleradores CBS e TBBS e os ácidos graxos de 18 carbonos. O efeito das insaturações é novamente determinante na redução da dureza dos complexos, particularmente, quando se observa os complexos gerados a partir de fragmentos do acelerador TBBS – um decréscimo já pronunciado de η com a inclusão de apenas uma insaturação na cadeia carbônica é claramente visível.

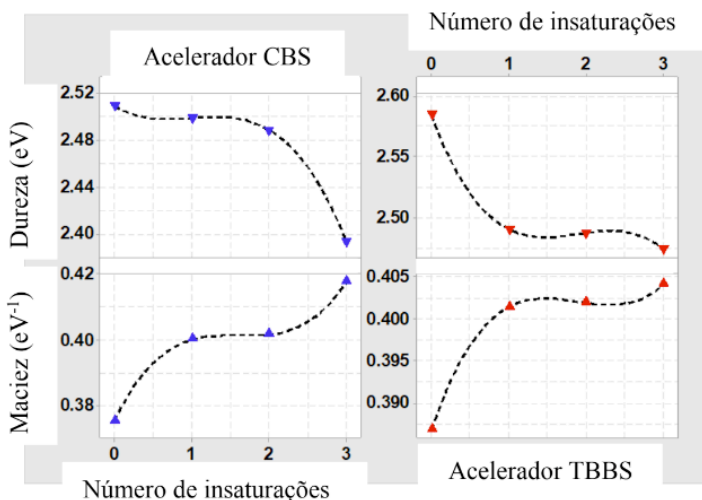


Figura 11 – Efeito das insaturações sobre a dureza e a maciez dos complexos sulfurantes ativos formados a partir de oito átomos de enxofre, fragmentos do acelerador CBS ou TBBS e os ácidos graxos com 18 carbonos

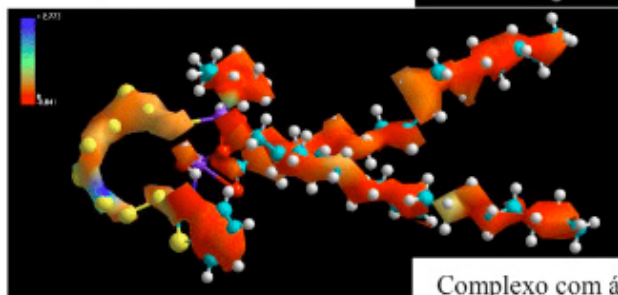
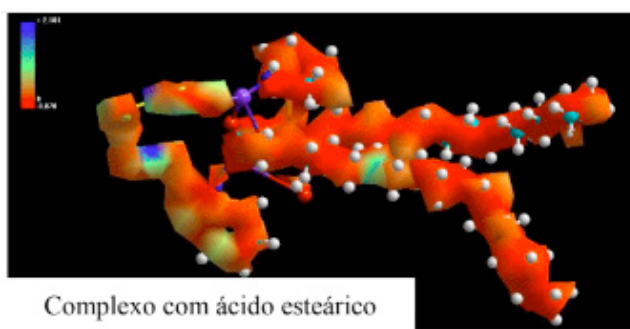
Mais uma vez, a questão recai sobre uma reatividade acentuada dos complexos sulfurantes com a presença de diferentes sítios para ataques eletrofílicos, o que, conseqüentemente, permite reações laterais e diminui a eficiência na formação de ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas. Em Saboya (2014), por exemplo, encontramos respaldo para tais considerações. A borracha natural vulcanizada pelo sistema convencional em 160°C apresentou tempo ótimo de cura (t_{90}) entre 9 e 10 minutos, enquanto o torque máximo alcançado (S'_h) foi de aproximadamente 66 dN.m. Quando os óleos de linhaça e amendoim substituíram o ácido esteárico, os valores de t_{90} ficaram entre 6 e 7 minutos, porém S'_h foi reduzido para 57 dN.m e 58 dN.m, respectivamente.

A Figura 12 corresponde ao mapa de potencial eletrostático (MPE) dos diferentes complexos sulfurantes formados com os ácidos graxos esteárico, oleico, linoleico ou linolênico, fragmentos do acelerador CBS e oito átomos de enxofre. É nítida pela codificação de cores

como as insaturações mudam a distribuição de cargas ao longo do complexo. No complexo sulfurante formado pela molécula do ácido esteárico há uma faixa +2,10 (azul) até -0,07 (vermelho) para as regiões carregadas positiva e negativamente, respectivamente. As regiões em tons laranja e vermelho se distribuem por toda a estrutura do complexo, particularmente pela área onde se encontram os átomos de enxofre alinhados (extremo esquerdo).

Em contrapartida, no complexo sulfurante formado pela molécula do ácido linolênico, as três insaturações presentes na cadeia do ácido graxo não apenas “dobram” o complexo em um formato mais compacto, mas também concentram as regiões de carga negativa essencialmente no extremo direito, ou seja, sobre a cadeia carbônica. Além disso, há também um decréscimo na faixa de distribuição de cargas, a qual varia de +0,72 até -0,01. Outra vez, a modelagem molecular fornece os indícios que corroboram os dados experimentais e as suposições dos trabalhos de Bezerra et al. (2013 *a e b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa et al. (2017 *a e b*).

Um argumento final para demonstrar a possibilidade de reações laterais em complexos sulfurantes ativos formados pelas moléculas dos ácidos graxos insaturados apoia-se no manuscrito de Pereira et al. (2016). Os autores do manuscrito descrevem que o HOMO ou o LUMO podem não ser parâmetros determinantes no curso de reações químicas, mas sim o próximo orbital ou qualquer orbital que tenha energia muito próxima do HOMO ou do LUMO, ou seja, é importante investigar o papel do orbital molecular de fronteira efetivo para a reação (FERMO). Assim, investigamos a disposição dos orbitais HOMO com energias próximas e na Figura 13 estes são apresentados para dois complexos sulfurantes ativos.



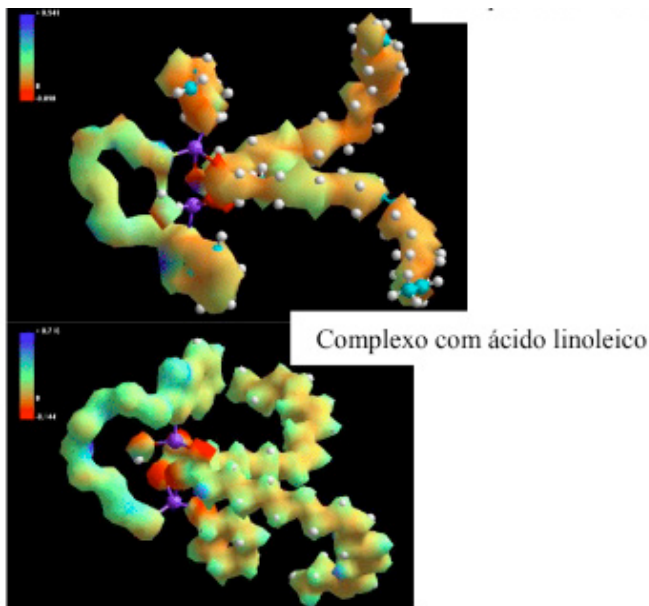


Figura 12 – Mapa de potencial eletrostático (MPE) dos complexos sulfurantes ativos formados pelas moléculas de ácidos graxos com 18 carbonos, fragmentos do acelerador CBS e oito átomos de enxofre. Legenda: regiões mais positivas em azul e regiões mais negativas em vermelho

Os orbitais HOMO 0 e HOMO +4 do complexo sulfurante ativo com ácido esteárico estão dispostos sobre os átomos de enxofre. Para o orbital HOMO 0, o valor de energia calculado foi de -8,14 eV; enquanto para o orbital HOMO +4 a energia foi de -9,29 eV. Portanto, uma diferença de 1,15 eV. No complexo sulfurante ativo do ácido linolênico, o orbital HOMO +4 é deslocado para as insaturações presentes na cadeia carbônica e as energias calculadas foram: HOMO 0, -7,99 eV; e, HOMO +4, -9,30 eV. Uma diferença energética de 1,31 eV. Assim, ainda que o incremento de energia para se alcançar o orbital de fronteira HOMO 0 seja maior, as ligações duplas C=C proporcionam novos sítios reacionais e, conseqüentemente, oportunidades de ocorrência de reações laterais. Os orbitais HOMO 0 e HOMO +4 do complexo sulfurante ativo com ácido esteárico estão dispostos sobre os átomos de enxofre. Para o orbital HOMO 0, o valor de energia calculado foi de -8,14 eV; enquanto para o orbital HOMO +4 a energia foi de -9,29 eV. Portanto, uma diferença de 1,15 eV. No complexo sulfurante ativo do ácido linolênico, o orbital HOMO +4 é deslocado para as insaturações presentes na cadeia carbônica e as energias calculadas foram: HOMO 0, -7,99 eV; e, HOMO +4, -9,30 eV. Uma diferença energética de 1,31 eV. Assim, ainda que o incremento de energia para se alcançar o orbital de fronteira HOMO 0 seja maior, as ligações duplas C=C proporcionam novos sítios reacionais e, conseqüentemente, oportunidades de ocorrência de reações laterais.

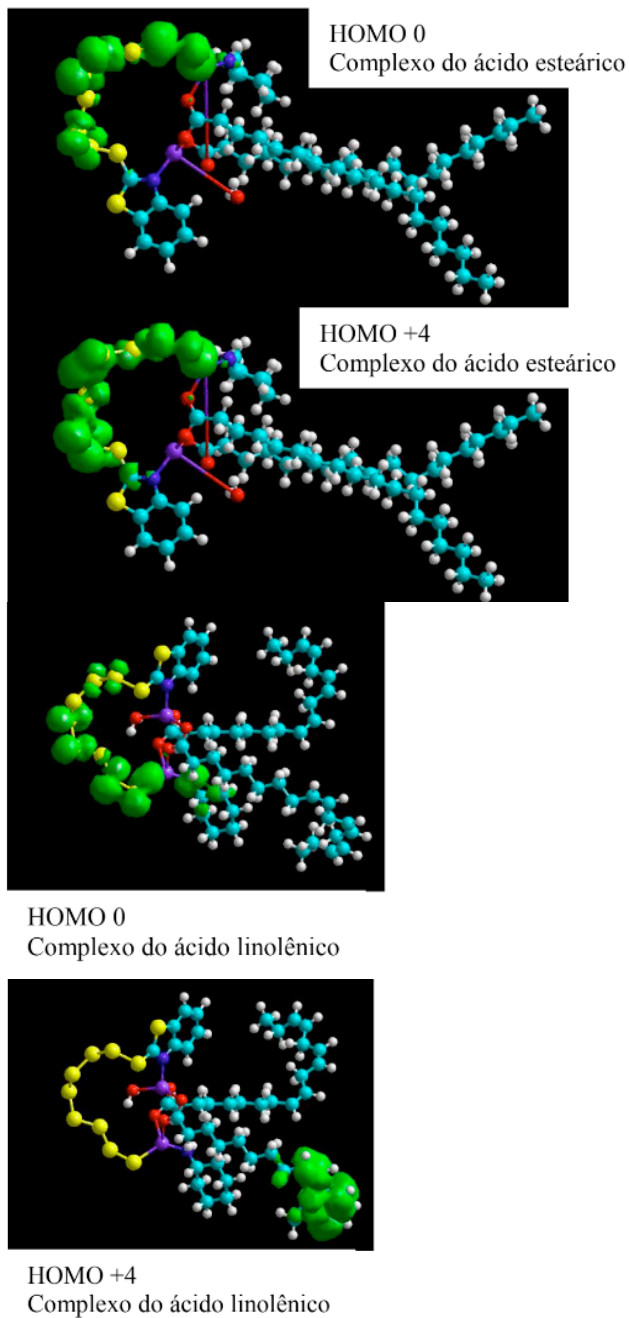


Figura 13 – Orbitais HOMO 0 e HOMO +4 representados para os complexos sulfurantes ativos gerados pelos fragmentos do acelerador CBS, ácidos esteárico e linolênico e oito átomos de enxofre

4 | CONCLUSÕES

A modelagem molecular através do método semiempírico AM1 foi implementada para o estudo das principais reações que ocorrem durante a vulcanização dos elastômeros NR e SBR. Os dados teóricos alcançados permitiram validar as observações experimentais encontradas nos trabalhos de Bezerra et al. (2013 *a e b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa et al. (2017 *a e b*).

De um modo geral:

- I. Solubilidade na matriz elastomérica e aumento da reatividade ocasionada pela diminuição da dureza (*h*) são os fatores que permitem que ácidos graxos insaturados com 12 carbonos ou mais sejam úteis na vulcanização. Porém, ácidos graxos com cadeias carbônicas excessivamente grandes como o ácido lignocérico (24 átomos de C) não são ativadores eficientes em função do impedimento estérico gerado nas espécies químicas derivadas. Tais observações explicam o desempenho satisfatório do óleo de coco e a baixa eficiência da cera de abelha, respectivamente.
- II. Para ácidos graxos com 18 carbonos, a presença de insaturações permite uma diminuição da dureza das espécies, cuja magnitude depende do acelerador considerado no sistema de vulcanização – CBS ou TBBS. Porém, o ganho de reatividade das espécies, em particular, do complexo sulfurante formado pela reação (7), não se reflete em ganho efetivo de eficiência. As insaturações acabam por, provavelmente, permitir maior número de reações laterais indesejáveis, o que atenua a ação dos óleos de linhaça e amendoim, ricos em ácidos graxos insaturados, como ativadores.
- III. A utilização de produtos naturais como óleos vegetais se mostra verdadeiramente útil, considerando a substituição do ácido esteárico, somente se o óleo escolhido apresentar em sua composição química teores majoritários de ácidos graxos saturados com cadeias entre 12 e 18 átomos de C. A mesma consideração pode ser tomada como válida para outros produtos de origem natural.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ pelo suporte financeiro e ao Programa Pesquisa & Produtividade 2020 da UNESA/RJ.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, C. A. **Modelagem molecular aplicada ao desenvolvimento de sistemas nanoscópicos bioativos**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá, MG, 2008.

*BEZERRA, A.; SANTOS, A. C. S.; DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D. **Efeito do óleo de linhaça e do óleo de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR). Parte I: Modelo Generalizado**. *Polímeros*, v. 23, n. 3, p. 395-401, 2013.

^hBEZERRA, A.; SANTOS, A. C. S.; DA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D. **Efeito do óleo de linhaça e do óleo de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR). Parte II: Modelo Detalhado.** *Polímeros*, v. 23, n. 4, p. 493-500, 2013.

CAMPBELL, B. C. **Análise térmica aplicada ao estudo das reações de vulcanização em elastômeros – efeito de óleos vegetais e da cera de abelha.** 2016. 142 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, RJ, 2016.

CAREY, F. A. **Química Orgânica.** 7st ed., Porto Alegre: ARTMED Editora S.A., v. 2, 2011.

CHAPMAN, D. A. **Vulcanization of rubber. Model for efficient sulfenamide-sulfur systems.** *Journal of Elastomers and Plastics*, v. 10 (April), p. 129, 1978.

^aCORAN, A. Y. **Vulcanization. Part IV. The effects of compounding variables on the nature of rubber networks.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 37, p. 673, 1964.

^bCORAN, A. Y. **Vulcanization. Part V. The formation of crosslinks in the system: natural rubber – sulfur – MBT -zinc ion.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 37, p. 679, 1964.

^cCORAN, A. Y. **Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 37, p.689, 1964.

CORAN, A. Y. **Vulcanization. Part VII. Kinetics of sulfur vulcanization of natural rubber in presence of delayed-action accelerators.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 38, p. 1, 1965.

CTB – **Ciência e Tecnologia da Borracha.** Endereço eletrônico: www.ctborracha.com. Consulta em julho de 2020.

^aDA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; SIRQUEIRA, A. S. **Influência dos óleos vegetais e da cera de abelha sobre a vulcanização do copolímero de estireno-butadieno (SBR).** *The Journal of Engineering and Exact Sciences (JCEC)*, v. 03, n. 7, p. 955-974, 2017.

^bDA COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; CAMPBELL, B. C.; DE ANDRADE, M. C. **Thermal analysis of the sulfur vulcanization. Part III: The role of linseed oil and peanut oil as activators.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 129, v. 2, p. 755-766, 2017.

GHOSH, P.; KATARE, S.; PATKAR, P.; CARUTHERS, J. M.; VENKATASUBRAMANIAN, V.; WALKER, K. A. **Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 76, n. 3, p. 592, 2003.

GUZMÁN, M.; VEGA, B.; AGULLÓ, N.; BORRÓS, S. **Zinc oxide versus magnesium oxide revisited. Part 2.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 85, n. 1, p. 56-67, 2012.

HYPERCHEM[®] Release 7 for Windows. Tools for Molecular Modeling. Hypercube Inc., January, 2002.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Ácidos, bases e íons em solução aquosa.** In: *Química Inorgânica.* 4st ed., Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., v.1, cap. 7, p. 187, 2013.

IKEDA, Y.; YASUDA, Y.; OHASHI, T.; YOKOHAMA, H.; MINODA, S.; KOBAYASHI, H.; HONMA, T. **Dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complex in sulfur cross-linking of rubber.** *Macromolecules*, v. 48, n. 3, p. 462-475, 2015.

JUNKONG, P.; MORIMOTO, R.; MIYAJI, K.; TOHSAN, A.; SAKAKI, Y.; IKEDA, Y. **Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes.** *Royal Society of Chemistry*, v. 10, p. 4772-4785, 2020.

MESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Orbitais moleculares.** In: *Química Inorgânica*, 5^ª ed., São Paulo: Pearson Education do Brasil, cap. 5, p. 117, 2014.

PEREIRA, D. H.; LA PORTA, F. A.; SANTIAGO, R. T.; GARCIA, D. R.; RAMALHO, T. C. **Novas perspectivas sobre o papel dos orbitais moleculares de fronteira no estudo da reatividade química: uma revisão.** *Revista Virtual da Química*, v. 8, n. 2, p. 425-453, 2016.

RIBEIRO, L. **Caracterização de estado sólido e análise computacional de uma nova forma cristalina do fármaco antifilariose dietilcarbamazina: um sal de ácido maleico.** 2011. 119 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2011.

SABOYA, J. C. C. **Efeitos dos óleos vegetais de linhaça e de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR).** 2014. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, RJ, 2014.

SCOTTI, L. **Modelagem molecular aplicada à cosmetologia: planejamento de compostos antienvhecimento.** 2006. 169 f. Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos) – Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, 2006.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica.** 3^ª ed., Porto Alegre: ARTMED Editora S.A., 2003.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica.** 7^ª ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, v. 1, 2001.

THANIKAIVELAN, P.; SUBRAMANIAN, V.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. **Application of quantum chemical descriptor in quantitative structure activity and structure property relationship.** *Chemical Physics Letters*, v. 323, n. 1-2, p. 59–70, 2000.

YANG, J. K.; PARK, W.; RYU, C.; KIM, S. J.; KIM, D.; SEO, G.; KIM, J. H.; CHUNG, C. B. **Roles of sulfur and accelerators in the vulcanization of SBR compounds deduced through simulation.** *Rubber Chemistry and Technology*, v. 91, n. 3, p. 595-608, 2018.

OBTAINING GRAPHENE OXIDE FROM GRAPHITE USING THE HUMMERS METHOD

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 08/03/2021

Dailson José de Queiroz Lima

Centro Universitário das Américas – FAM
São Paulo – SP
<http://lattes.cnpq.br/6624871455964669>

Samantha Amorim Rebolledo

Centro Universitário das Américas – FAM
São Paulo - SP

Everton Fabrício Franceschi

Centro Universitário das Américas – FAM
São Paulo - SP

Leonardo Auco Brochetti

Centro Universitário das Américas – FAM
São Paulo - SP

ABSTRACT: Graphene oxide is a very resistant nanomaterial, formed by a 2D structure of carbon atoms connected in the shape of hexagons that resemble honeycombs. Graphene is seen as a basic building block for building other elements. Graphene is derived from graphite; The graphite itself consists of several sheets of carbon atoms arranged over each other. The name graphene was first disclosed in 1987 by S. Mouras and colleagues while studying the graphite layers interspersed with compounds. Currently, graphene is one of the most favorable nanomaterials in studies in the world because of its excellent electrical, thermal, and optical properties. With the exception of diamond,

graphene is part of the base of the entire family of carbon materials. Even with several methods being researched for industrial scale production, there is still a great difficulty, because such methods still need to be improved. The present study will approach the methods of obtaining graphene and reduced graphene oxide from graphite and its wide range of applicability.

KEYWORDS: Graphene. Graphene Oxide. Nanotechnology. Nanomaterial. Graphite.

OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DO GRAFITE UTILIZANDO O MÉTODO DE HUMMERS

RESUMO: O óxido de grafeno é um nanomaterial muito resistente, formado por uma estrutura 2D de átomos de carbono ligados em formato de hexágonos que lembram favos de mel. O grafeno é visto como um bloco básico para construção de outros elementos. Grafeno provém do grafite; o grafite em si consiste em várias folhas de átomos de carbonos arranjadas umas sobre as outras. O nome grafeno foi divulgado pela primeira vez em 1987 por S. Mouras e colaboradores, enquanto estudavam as camadas de grafite intercaladas por compostos. Na atualidade, o grafeno é um dos nanomateriais mais favoráveis em estudos no mundo, por conta de suas excelentes propriedades elétricas, térmicas e ópticas. Com exceção do diamante, o grafeno integra a base de toda a família de matérias do carbono. Mesmo com diversos métodos sendo pesquisados para produção em escala industrial, ainda existe uma grande dificuldade, pois tais métodos precisam ainda ser aperfeiçoados. O estudo aqui presente abordará os métodos de obtenção do grafeno e

óxido de grafeno reduzido a partir do grafite e seu amplo leque de aplicabilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Grafeno. Óxido de Grafeno. Nanotecnologia. Nanomaterial. Grafite.

1 | INTRODUCTION

The element Carbon is the basis of the DNA of terrestrial life and this makes it indispensable for our existence, both animal and plant. In addition to being one of the most abundant, it can be found in many ways due to the combination of its atoms that form various structures, called allotropes. The most found carbon allotropes are: the Diamond that has its tetrahedral structure formed at high pressure and the Graphite with its structure formed by innumerable layers of carbon atoms.

Graphite is a grayish metallic ore, being the most stable carbon allotrope in STP (standard temperature and pressure). It has a very high electrical and thermal conductivity, being a soft, flexible and low hardness material.

Over the years the studies of graphite have been deepened and along with the advancement of technology it has been possible to carry out the characterization of the material, where the scope of its applicability has been expanded. Studies show that graphite is composed of infinite layers of carbon atoms with sp^2 hybridization, where the carbon bonds with other 3 atoms, forming hexagonal arrangements in a flat structure and the carbon layers are connected together by Van der Waals forces (PAVOSKI, 2014).

In 1947, physicist Philip R. Wallace developed a theoretical study that predicted the properties of a graphite layer, but because it is a two-dimensional structure, it was not possible to prove the study with the technology of the time. This structure was later called Graphene in 1987.

However, the proof of the properties of graphene only came later with the nanotechnological advancement, allowing the isolation of its fragments, the discovery and publication of this fact occurred in 2004 by a research group from the Nanotechnology Center at the University of Manchester led by Mr. André K. Geim and Mr. Konstantin Novoselov. This advance brought such relevance to the scientific community that the professors responsible for the research received the Nobel Prize in Physics in 2010 (MARION; HASAN, 2016). With that, Graphene became known worldwide and its research has multiplied, resulting in several ways to obtain it and with wide applicability.

The ways of obtaining developed in the various studies until today have been categorized into two types of processes, namely, the bottom-up and the top-down. In the bottom-up processes, graphene is obtained through the manipulation of carbon atoms, while in the top-down processes it is obtained by separating the graphite layers, this separation is done by the exfoliation method, which can be mechanical or chemical (PAVOSKI, 2014). This work brings a special focus on the Hummers method.

The incessant interest in the development of research with graphene is due to its

properties that will bring promising applications, capable of replacing less efficient materials and considerably raising the quality of products. However, the biggest difficulty that still exists is the production of graphene on an industrial scale.

The objective of this work is to analyze the method of obtaining graphene oxide, using the Hummers method, to study the material in depth, to correctly define its connection geometries, to understand its applications and through a technical look to note its transformation conditions physicochemical.

2 | LITERATURE REVIEW

2.1 Graphite

Graphite is the most abundant carbon allotrope, although its application as a pencil is the best known, it has several other important industrial applications due to its properties. The first graphite reserves were discovered in the early 14th century in Germany, in an old region called Bavaria, later in the early 15th century another graphite reserve was discovered in England. However, scientific proof that graphite was composed of carbon came only in the late 18th century by chemist Karl Wilhelm Scheele (MORAIS, S/A).

Currently the largest natural reserves of Graphite are located in China, India and Brazil, respectively. Graphite can be in the form of blades, amorphous or crystalline. In graphite, carbon atoms are organized in a hexagonal form (benzene ring) into flat layered structures called graphene, where these structures are stacked on top of each other and connected by Van der Waals forces (weak link). Each carbon atom is linked to three other carbons in the same layer at a distance of 1.415 \AA , this bond has a covalent character (strong bond), the interlayer distance between the graphene layers is 3.354 \AA and the width of each benzene ring is $2,456 \text{ \AA}$ (SOUZA, 2014). Although graphite usually has a hexagonal structure, it can also be found in small proportions in the rhombohedral shape, as shown in figures 1 and 2 below:

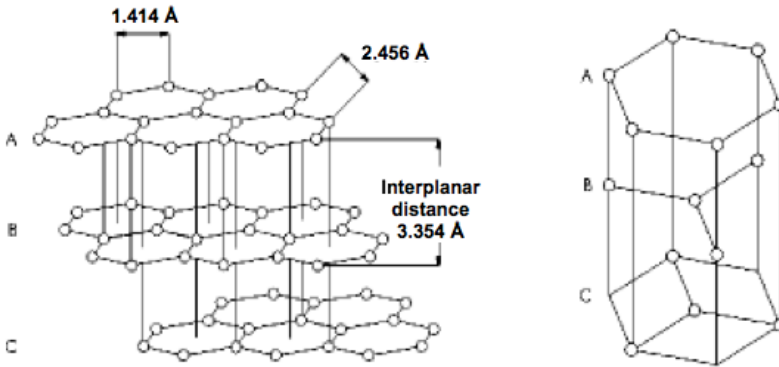


Figure 1 - Diagram of the rhombohedral structure of graphite.

Source: Souza (2014, p. 25).

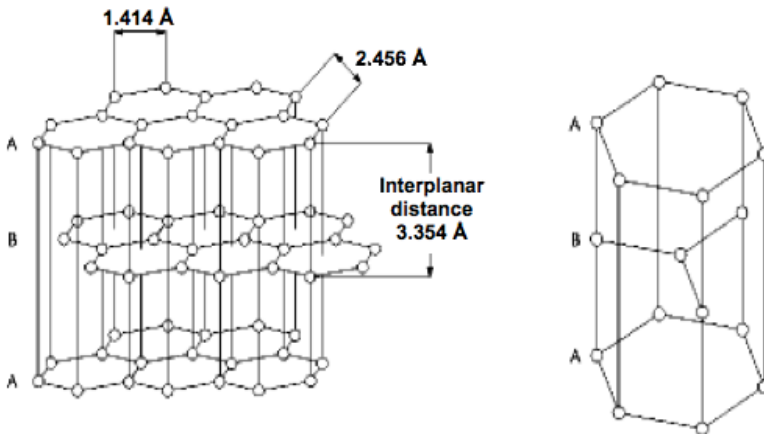


Figure 2 - Diagram of the hexagonal structure of graphite.

Source: Souza (2014, p. 25).

Fundamentally, carbon has an electronic configuration $1s^2 2s^2 2p^2$. The possibility of carbon forming four bonds with up to four other different elements for the formation of its allotropes and other organic compounds, is due to hybridization. In Graphite, this phenomenon causes the electrons to rearrange themselves in the valence layer, which mixes the 2s and 2p orbitals, that is, as these two orbitals have approximate energy levels, it facilitates the promotion of the electron from the 2s orbital to the 2p orbital, forming sp^2 hybridized carbons, shown in Figure 3 (FIM, 2012).

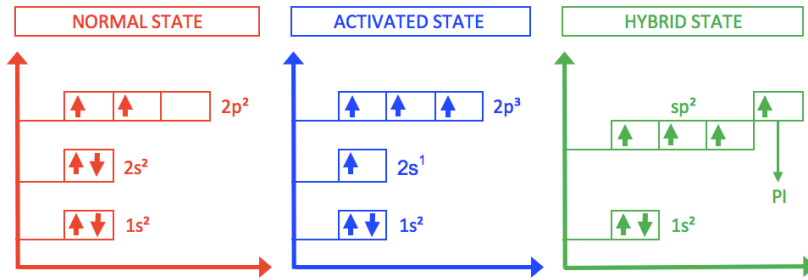


Figure 3 - Carbon sp^2 hybridization process.

Source: Fim (2012, p. 5).

However, this rearrangement of the electrons in the valence shell allows not the sp^2 hybridization, but also the sp and sp^3 hybridization, resulting in several molecular structures. Since the sp configuration forms chain structures, sp^2 forms flat structures and sp^3 forms tetrahedral structures, as shown in figure 4 (FIM, 2012).

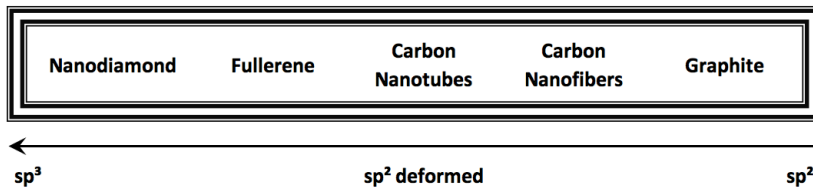


Figure 4 - Hybridization states of carbon allotropes.

Source: Fim (2012, p. 5).

The carbons and their connections in the structural configuration of graphite maintain a 120° angle of the flat trigonal type, characteristic of compounds of graphite and aromatic structure (SOUZA, 2014). As shown in figure 5:

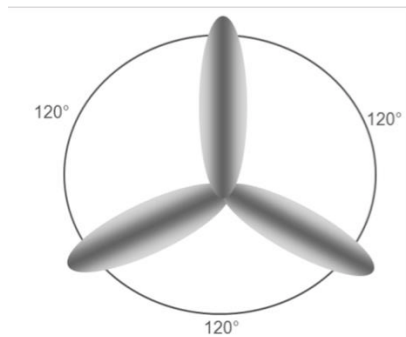


Figure 5 - Flat trigonal type bond σ of the carbon atom.

Source: Souza (2014, p. 21).

The types of bonds between the carbons of a graphene sheet can be seen in figure 6. It is observed that the electrons of the 2p orbitals tend to form π bonds that are considered weak, while the electrons of the sp^2 orbital plane form σ bonds that are considered strong (SOUZA, 2014).

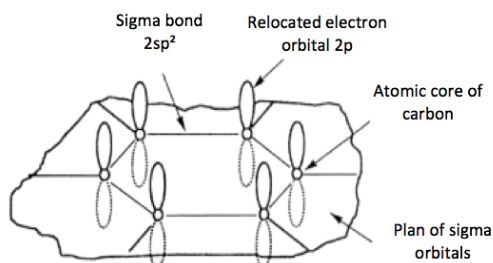


Figure 6 - Illustration of π and σ bonds between carbons in a graphene sheet.

Source: Souza (2014, p. 21).

2.2 Graphene

In 1947, graphene had already been studied by physicist Philip R. Wallace, who predicted properties such as electronic structure and linear dispersion. Later, in 1956, J.W. McClure wrote the wave equation for excitations which was discussed the similarity to the Dirac equation in 1984 by G. W. Semenoff (DUARTE, 2017). But it was only through the work of chemists Ulrich Hofmann and Hanns-Peter Boehm that graphene became real in 1962. And it was Boehm who called the monolayer with the name of graphene, combining the word graphite with the suffix eno (LEAL, 2016).

In 2004, a team of researchers from the University of Manchester led by Mr. Konstantin Novoselov and Mr. Andre Geim was able to extract and study the intrinsic properties of graphene. The extraction was done by the mechanical exfoliation method and the observation was only possible due to the deposition of graphene on silicon substrate with 300 nm of silicon oxide on the top Si/SiO₂/Graphene (LEAL, 2016).

This great discovery impacted the scientific community so much that it resulted in the Nobel Prize in 2010 for the two professors who led the research. The excellent properties of graphene have sparked a certain commercial interest, causing research involving the material to intensify (FIM, 2012).

Graphene is a monolayer composed of carbon atoms with sp² hybridization in a hexagonal shape that resembles honeycombs (Figure 7), in a two-dimensional network. Graphene is considered a 2D crystal due to its atomic structure (LEAL, 2016).

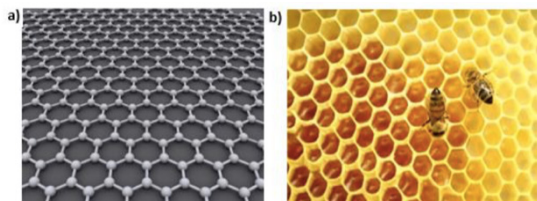


Figure 7 - a) Crystalline structure of graphene; b) Honeycomb of bees.

Source: Leal (2016, p. 42).

From graphene it is possible to obtain other graphitic structures, such as fullerene, which is obtained by folding a sheet of graphene into a spherical shape; carbon nanotubes, which is the folding of a layer of graphene in a one-dimensional tube; and graphite, which is the overlap of several graphene monolayers connected by van de Waals interactions. (LEAL, 2016).

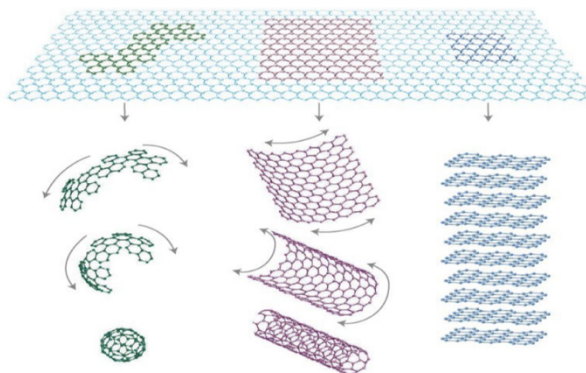


Figure 8 - Graphitic structures formed from graphene. From left to right, fullerene, carbon nanotubes and graphite are observed.

Source: Leal (2016, p. 43).

Due to its superlative properties, graphene is considered one of the most promising materials in innovative technological applications among carbon allotropes (CORDEIRO, 2018), as shown in table 1:

Property	Value	Comparison with other materials
Fracture resistance	42 N.m ⁻¹	More than 100 times higher than steel [47]
Elasticity limit	~20% [48]	
Carrier mobility	2.10 ⁵ cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹	More than 100 times higher than Si [49]
Thermal conductivity	~5.10 ³ W.m ⁻¹ .K ⁻¹	More than 10 times higher than Cu [50]
Maximum current density	>108 A.cm ⁻²	~100 times higher than Cu [51]
Optical absorption coefficient	2,3%	~ 50 times higher than GaAs [52]

Table 1 - Physical and chemical properties of graphene.

Source: Cordeiro (2018, p. 26).

The hexagonal shape of graphene is generated by the vectors \bar{a}_1 and \bar{a}_2 at an angle of 60° to each other (LIMA, 2010). As below:

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y} \quad \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y}$$

Equation 1 - Vectors \vec{a}_1 and \vec{a}_2 .

Source: Lima (2010, p. 32).

Where: $A=\sqrt{3}a_{cc} = 0,246$ nm, is the graphene network constant; $a_{cc} = 0,142$ nm is the shortest distance between the atoms in the network; \hat{x} e \hat{y} are the unit vectors of base.

The cells represented in the gray area of figure 9, contain two carbon atoms that A and B, shown by the white and black dots, respectively. The reciprocal graphene network is generated by the vectors \vec{b}_1 and \vec{b}_2 that relate to the vectors of the real network \vec{a}_1 and \vec{a}_2 , according to the following equation:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Equation 2 - Relationship between the reciprocal network (\vec{b}_j) and the vectors of the real network (\vec{a}_i).

Source: Lima (2010, p. 32).

Where: δ_{ij} is the Kronecker delta function.

Replacing \vec{a}_1 and \vec{a}_2 of equation 1 in equation 2, the vectors of the reciprocal network \vec{b}_1 and \vec{b}_2 are obtained, forming an angle of 120° to each other, according to equation 3:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} + \frac{2\pi}{a}\hat{y} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} - \frac{2\pi}{a}\hat{y}$$

Equation 3 - Mathematical representation of reciprocal network vectors.

Source: Lima (2010, p. 32).

The reciprocal network vectors \vec{b}_1 and \vec{b}_2 represented by the gray area in figure 9, define the first Brillouin zone (LIMA, 2010).

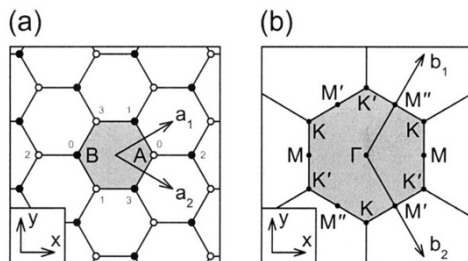


Figure 9 - (a) Real network of graphene, showing the unit cell marked in gray. The white and black dots are, respectively, the two atoms A and B of the unit cell. The two largest arrows are the network vectors \vec{a}_1 and \vec{a}_2 . (b) Reciprocal network of graphene, showing the first Brillouin zone marked in gray. The points Γ , K, K', M, M' and M'' are points of high symmetry. The two largest arrows are the reciprocal network vectors \vec{b}_1 and \vec{b}_2 .

Source: Samsonidze (2007, p. 22).

2.3 Graphene obtaining routes

Graphene can be produced through two types of routes, called bottom-up and top-down processes. In the bottom-up processes, graphene is obtained through the manipulation of carbon atoms (synthesis), while in the top-down processes it is obtained by exfoliating the material, separating the stacked layers of graphite until reaching the desired thickness (CORDEIRO, 2018).

Among the bottom-up processes are: chemical vapour deposition (CVD), epitaxial growth on an insulating substrate such as SiC, CO reduction and arc discharge (PAVOSKI, 2014).

The top-down processes are divided into mechanical exfoliation, where graphene is obtained using manual techniques (adhesive tape), such as those used by professors honored with the Nobel Prize in 2010; and chemical exfoliation, in this second stand out the methods of Hummers, Hofmann, Brodie and Stardenmaier, followed by a thermal or chemical reduction to increase the performance of the material. (PAVOSKI, 2014).

This article deals with a practical study of obtaining graphene oxide using the Hummers method followed by thermal reduction.

3 | METHODOLOGY

3.1 Obtaining graphene oxide by the hummers method

Before starting the oxidation by the modified Hummers method, a pre-oxidation step is necessary.

In the pre-oxidation step, 10g of graphite are weighed and 30 ml of concentrated H_2SO_4 (sulfuric acid) are added, together with 5g of $K_2S_2O_8$ (potassium thiosulfate) and 5g of

P_2O_5 (phosphorus pentoxide) while stirring at 80°C for a period of 3 hours. Then, the solution is cooled to room temperature, diluted with distilled water and filtered until the solid reaches neutral pH. Finally, dry the solid in Schlenk under vacuum at room temperature for 48 hours.

In the oxidation step, 3g of the pre-oxidized graphite powder are weighed with 1.5g of NaNO_3 (sodium nitrate), the mixture of solids is placed in 150ml of concentrated H_2SO_4 , stirring at 100 rpm (rotations per minute) in an ice bath for 1 hour. Then, the 8g solution of KMnO_4 (potassium permanganate) is slowly added, leaving it to rest for 2 hours. 90 ml of deionized water are added slowly to the suspension formed at 100 rpm for 12 hours at 95°C . After the 12h period, 30 ml of H_2O_2 (hydrogen peroxide) are added slowly, maintaining agitation for 3 hours at 100 rpm.

At the end, the solution is filtered through a Buchner funnel with a porous plate synthesized with the support of a vacuum pump. The solid is washed with 200 ml of deionized water, 50 ml of HCl 0.5 M (hydrochloric acid) and 100 ml of ethanol, the procedure is repeated 4 times. To increase the pH, wash the solid with deionized water and then place it in the centrifuge. Finally, the oxidized graphite is placed in Schlenk to dry under vacuum for 72 hours at a temperature of 35°C .

3.2 Thermal reduction of graphene oxide

The graphene oxide is placed in a closed ampoule and taken to a kiln, the thermal reduction is carried out at a temperature of 1000°C for 30s, which is the time necessary to observe the expansion.

4 | RESULTS AND DISCUSSIONS

Before proceeding, it is worth mentioning that this work used the data from Giovanni Pavoski's master's dissertation as a source of support for the development of the results presented here.

Although the Hummers method has a lower oxidation power compared to other methods of obtaining graphene oxide, this method is even more advantageous and has been used today because it is less aggressive to the environment and less reactive (PAVOSKI, 2014). For this reason, this method was chosen for this work as a way of studying how to obtain graphene oxide.

For the characterization analyzes, the following equipment was used: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-Ray Diffraction (XRD).

4.1 Graphene oxide ft-ir obtained by the hummers method

The FT-IR technique was used in order to prove that the Hummers Method has the capacity to introduce functional groups in the graphite sheets, the results obtained can be seen below (PAVOSKI, 2014):

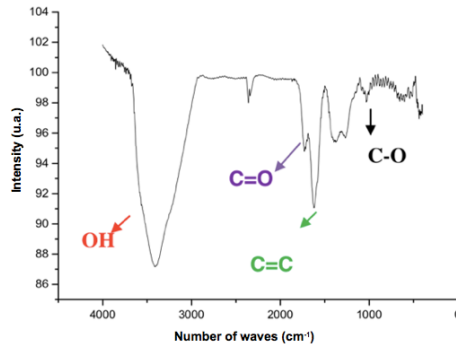


Figure 10 - FT-IR analysis of graphene oxide obtained by the Hummers Method.

Source: Pavoski (2014, p.39).

Analyzing the graph above, it is possible to observe the effectiveness of the Hummers method, since the peaks shown are related to the functional groups hydroxide (-OH 3415 cm^{-1}), carbonyl (C=O 1734 cm^{-1}) and C-O possible epoxy (-O-1020 cm^{-1}) (PAVOSKI, 2014).

4.2 XRD graphene oxide obtained by the hummers method

Next, the diffractograms obtained with the XRD technique for the initial Flake graphite and the graphites oxidized by the Hummers method are observed.

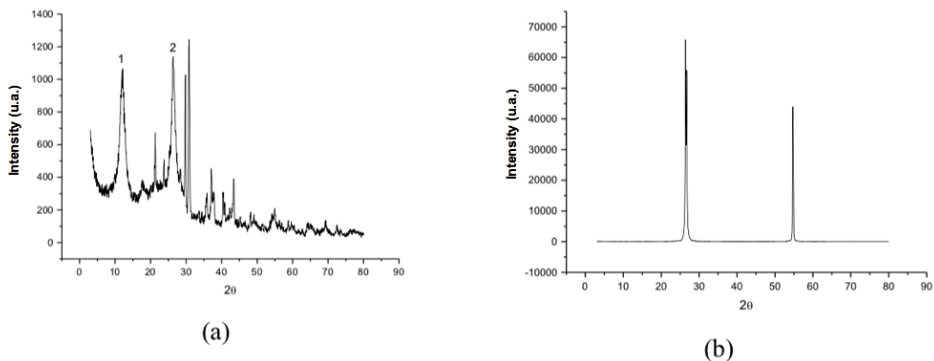


Figure 11 - X-ray diffractogram of the Flake Graphite oxidized by the Hummers method (a) and the initial diffractogram of the Flake Graphite (b).

Source: Pavoski (2014, p.40).

With this XRD diffractogram, it is possible to observe some peaks, where a more effective heterogeneity of the graphene oxide crystals is noticeable, with the possibility of the appearance of other oxidation elements (PAVOSKI, 2014).

Table 2 below presents some relevant data in the characterization of the studied material, in order to prove the effectiveness of the Hummers method:

Graphite	Peak	2 θ	d (nm)	C (nm)	Number of layers	%
FKP^a		26.55	0.335	17	39	100
HFK	1	12.00	0.737	5	6	56
	2	26.39	0.337	8	18	44

^aFKP is the initial flake graphite that hasn't gone through any process.

Table 2 - Results related to XRD graphs with a 3-80 ° scan of graphene oxide obtained by the Hummers method.

Source: Pavoski (2014, p.41).

Where: 2 θ = Angle; d = Interlayer distance (d_{002}) between the graphite sheets; C = The dimension of the crystal; Number of layers = Estimated number of sheets per crystal (calculation made by dividing the size of the crystal by the spacing between the sheets + 0.1 nm = thickness of a graphene sheets); % = Percentages of crystals of different sizes taken from the peak areas of the XRD graphs.

Analyzing the data in table 2, it can be said that the Hummers method can be effective in obtaining graphene oxide, because as shown in peak 1, the interlayer distance increased dramatically and this was only possible due to the introduction of functional groups in nanolamines graphite, obtaining an interlayer distance variation of 0.377 nm at peak 2 to 0.737 nm at peak 1. In addition to the size of the crystals having been reduced in the two peaks, as well as the number of blades. Greater effectiveness of the Hummers method was observed at peak 1.

4.3 Graphen oxide FT-IR thermally reduced

Figure 12 below shows the thermally reduced graphene oxide FT-IR spectrum in a closed ampoule with air:

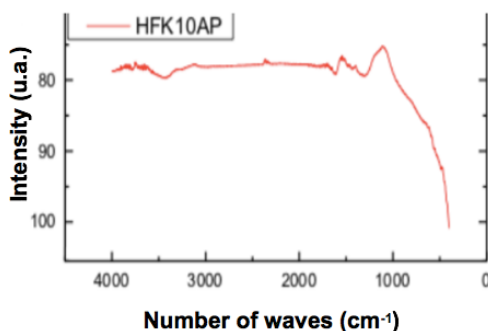


Figure 12 - FT-IR spectra of graphene oxide thermally reduced in closed ampoule with air.

Source: Pavoski (2014, p.78).

The FT-IR technique applied to thermally reduced graphene oxide followed the same patterns as before. Where the characteristic peaks of OH (3300 cm^{-1}) and the elongation of the C-O bond (1064 cm^{-1}) are shown. It is also possible to observe the characteristic peak of C=C graphite materials (1622 cm^{-1}) (PAVOSKI, 2014).

5 | CONCLUSION

The practice of obtaining graphene oxide is new even in the field of modern science and its variants, therefore, the existing studies and theories currently undergo constant adaptations, changes and improvements, as each research and study reveals more information and opens up new possibilities handling and knowledge of this material, which is of great importance for today.

With the study carried out in the described sources and even in the material of Giovanni Pavoski, it is possible to conclude that the way of obtaining graphene oxide by the Hummers method is a method that besides being cheap, presents a favorable yield. Therefore, the factor of using graphite as a raw material makes the process profitable compared to other known processes for obtaining graphene oxide.

It can also be concluded that despite being a relatively new material, graphene oxide has a great potential for applicability in several technological areas, which can bring innumerable innovations and discoveries. Due to the variety of possibilities that this material offers, there are several companies and institutions that carry out research on the most profitable methods of obtaining, aiming at profit, low cost, high yield and less environmental damage.

REFERENCES

ALENCAR, E.; SANTANA, D. **Processos de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil**. 9 f. Centro de Pós-Graduação Oswaldo Cruz, São Paulo, S/A.

CAMALIONTE, A. G.; ROSSI, M. V. Otimização das propriedades do óxido de grafeno empregado como aditivo químico para materiais cimentícios. in: **68ª Reunião Anual da SBPC**, São Paulo, S/A.

CAMARGOS, J. S. F. et al. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. V. 03, N. 08, p. 1118-1130, 2017.

CARDOSO, Henrique. **Propriedades Mecânicas e Eletroquímicas de Revestimento Compósito Com Incorporação de Óxido de Grafeno**. 2015. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

CORDEIRO, G. L. **Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol**. 2018. 123 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais). Ipen, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

DOMINGUES, Sergio. **Filmes Finos, Transparentes e Condutores Baseados em Grafeno**. 2013. 118 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

DUARTE, L. E. R. **Grafeno**. 2017. 17 f. Trabalho (Disciplina Experimental de ciências e tecnologia dos materiais). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

FIM, F. C. **Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ**. 2012. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GOMES, M. L. et al. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos**. 2015. 39 f. Relatório final de Iniciação Científica. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Universidade federal de São Paulo, São Paulo, 2015.

GRAFITA. **Portal da Mineração**. Disponível em: <<http://portaldamineracao.com.br/grafita/>>. Acesso em: 07 set. 2019.

JESUS, K. A. et al. **Grafeno: Aplicações e tendências tecnológicas**. 2012. 6 f. Artigo Técnico. Departamento de Processos Orgânicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

LEAL, Nazareno. **Mapeamento da Condutividade de Camadas de Grafeno de Diferentes Espessuras Usando a Microscopia de Força Atômica Condutora e Espectroscopia Raman**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

LESSA, P. R. **Obtenção de óxido de grafeno e/ou grafeno por oxidação química a partir de fontes alternativas de carbono**. 2017. 31 f. TCC (Graduação em Tecnologia em Processos Químicos). Departamento de Áreas Acadêmicas II, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás, Goiânia, 2017.

LIMA, Igor. **Estudo de monocamadas e bicamadas de grafeno dopadas com metais alcalinos e halogênios via DFT**. 2010. 68 f. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

MARION, B.; HASAN, N. Grafeno: Inovações e sua comercialização. **Interfaces Científicas - Exatas e Tecnológicas**. V. 2, N. 1, p. 29-40, 2016.

MORAIS, J. A Grafita - História. **Eletroero**. Disponível em: <<http://www.eletroero.com.br/pdf/a-grafita-historia.pdf>>. Acesso em: 07 set. 2019.

PAVOSKI, G. **Estudo da obtenção de grafeno a partir de grafite e o seu uso em nanocompósitos poliolefinicos**. 2014. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SAMPAIO, Tanyse. **Obtenção e Caracterização de Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido**. 2017. 38 f. TCC (Bacharel em Engenharia de Materiais). Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

SAMSONIDZE, Georgii G. **Photophysics of Carbon Nanotubes**. 2007. 233 f. Tese (Doutorado em Filosofia em Engenharia Elétrica e Ciências da Computação) Department of Electrical Engineering and Computer Science, Massachusetts Institute of Technology, 2007.

SOUZA, A. R. et al. **Sistema de tratamento de água e esgoto: Grafeno**. 2017. 17 f. Trabalho (Disciplina de Sistemas de Tratamento de Água e Esgoto). Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Paulista, 2017.

SOUZA, N. S. **Síntese e estudo das propriedades físicas de grafite ferromagnético fluido nanoestruturadas**. 2014. 93 f. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

PROCEDIMENTOS ALTERNATIVOS DE ADSORÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES: UMA TRIAGEM EXPERIMENTAL

Data de aceite: 01/04/2021

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Uberlândia – Minas Gerais - Brasil
<http://lattes.cnpq.br/12970002659897780>
<https://orcid.org/0000-0003-3587-486X>

Bruno Elias dos Santos Costa

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Uberlândia – Minas Gerais - Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9995122149910490>
<https://orcid.org/0000-0002-9306-0939>

Nivia Maria Melo Coelho

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Uberlândia – Minas Gerais - Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0055547328584046>
<https://orcid.org/0000-0003-3822-4205>

Resumo: Os mecanismos de retenção de substâncias em sistemas interfaciais têm ganhado cada vez mais espaço em relação à diversidade de métodos físico-químicos empregados no tratamento de efluentes e na mitigação ambiental. Amostras de efluentes demandam métodos específicos para serem devidamente tratadas, o que nem sempre correspondem as necessidades financeiras e de infraestrutura disponíveis. O método deve ser compatível com as propriedades da amostra, e principalmente de baixo custo, pois é necessário tratar grandes volumes de efluente. Os procedimentos adsorptivos vêm ao encontro

dessas necessidades, além de promover a sustentabilidade, com o reaproveitamento de materiais de constituição lignocelulósica, denominados como adsorventes naturais. Diante disso, este trabalho contribui como uma ferramenta de orientação a pesquisadores acadêmicos e industriais, interessados na elaboração de procedimentos adsorptivos, envolvendo o uso dessa classe de adsorventes. Diante da grande quantidade de referencial bibliográfico disponível nessa temática, as informações foram selecionadas de forma sucinta e direta, como um guia prático visando a aplicação na retenção de contaminantes inorgânicos e orgânicos. Técnicas de caracterização estrutural, otimização e avaliação físico-química estão apoiados em publicações de alto impacto em âmbito nacional e internacional, por pesquisadores de excelência na área de remediação ambiental e tratamento de resíduos.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, efluente, materiais lignocelulósicos, metais pesados, contaminantes emergentes.

ALTERNATIVE ADSORPTION PROCEDURES IN THE TREATMENT OF EFFLUENTS: AN EXPERIMENTAL SCREENING

ABSTRACT: The mechanisms of substance retention in interfacial systems have been gaining more and more space in relation to the diversity of physical-chemical methods used in the treatment of effluents and in environmental mitigation. Effluent samples require specific methods to be properly treated, which does not always correspond to the financial and infrastructure

needs available. The method must be compatible with the properties of the sample, and mainly of low cost, since it is necessary to treat large volumes of effluent. Adsorptive procedures meet these needs, in addition to promoting sustainability, with the reuse of lignocellulosic materials, known as natural adsorbents. Therefore, this work contributes as an orientation tool to academic and industrial researchers, interested in the elaboration of adsorptive procedures, involving the use of this class of adsorbents. In view of the large amount of bibliographic references available on this topic, the information was selected in a succinct and direct way, as a practical guide aimed at the application in the retention of inorganic and organic contaminants. Structural characterization, optimization and physical-chemical assessment techniques are supported by high impact publications at national and international levels, by researchers of excellence in the area of environmental remediation and waste treatment.

KEYWORDS: Adsorption, effluent, lignocellulosic materials, heavy metals, emerging contaminants.

1 | INTRODUÇÃO

Os efluentes industriais ou domésticos são constituídos por uma alta carga orgânica e metais pesados de reconhecida toxicidade e que precisam ser devidamente tratados a fim de atender protocolos de certificação de qualidade e a legislação vigente no Brasil (Portaria 2914/2011 do MS e a Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA) que dispõe sobre o lançamento de efluentes (CARVALHO et al., 2020; PANIAGUA et al., 2021). Além disso, vem sendo cada vez mais frequente a detecção de uma diversidade de compostos, denominados de Contaminantes de Interesse Emergente (CIE) que não são legislados e que possui pouco ou nenhum conhecimento de seus potenciais efeitos toxicológicos a curto, médio ou longo prazo a saúde do ambiente e do ser humano (SOBRINHO et al., 2021; VIANCELLI et al., 2020).

Dentre os diversos métodos empregados no tratamento de efluentes, podemos destacar: (i) (eletro) coagulação; (ii) co-precipitação; (iii) osmose reversa; (iv) troca iônica; (v) extrações com solvente; (vi) processos oxidativos avançados e (vii) adsorção. Entretanto, tais processos apresentam limitações em relação ao elevado custo envolvido em sua implantação e a necessidade de sucessivos ciclos durante o tratamento para se atingir elevada eficiência de remoção de poluentes (COUTINHO; BARBOSA, 2007; SOUZA et al., 2021).

Diante disso, a escolha do melhor método de tratamento deve se levar em consideração a compatibilidade com as propriedades físico-químicas da amostra e o custo envolvido no processo de tratamento. Logo, a busca por métodos de tratamentos alternativos e que promovam a sustentabilidade do processo vem sendo cada vez mais estudada e os processos de adsorção vem ganhando cada vez mais espaço neste cenário (CARVALHO et al., 2020; PANIAGUA et al., 2021).

A adsorção tem se mostrado bastante eficiente em função do baixo custo,

simplicidade de operação e rapidez relativa na aplicação. Além disso, possui as seguintes vantagens: (i) possibilidade de adequação e seletividade do adsorvente em relação à amostra a ser tratada; (ii) investigação da termodinâmica de adsorção que contribuem para promover tanto a maior resistência a saturação quanto a elevada taxa de regeneração do material (BRIÃO et al., 2020; NERIS et al., 2019). No entanto, para que um material possa ser considerado um bom adsorvente, o mesmo precisa apresentar algumas características, entre as quais: (i) ser hidrofílico, mas não solúvel em água; (ii) possuir grupos funcionais ávidos com elevada densidade eletrônica; (iii) morfologia adequada com uma elevada área superficial e (iv) estrutura flexível a fim de se adequar a configuração para melhor retenção do composto-alvo (MARTIN et al., 2009; HASSAN et al., 2020).

Neste sentido, o presente trabalho busca realizar uma abordagem em relação a constituição lignocelulósica dos bioadsorventes a fim de difundir e incentivar o seu uso e maiores estudos para ser aplicado em processos de tratamento de efluentes. Além disso, pretende-se: (i) realizar um rastreio esquemático visando à elaboração de procedimentos adsortivos; (ii) abordar as principais técnicas de caracterização físico-química para a elucidação estrutural de biomassas lignocelulósicas e (iii) apresentar a aplicabilidade dos procedimentos adsortivos tanto em procedimentos no tratamento de efluentes quanto na (bio) remediação ambiental para retenção de compostos inorgânicos (metais pesados) e compostos orgânicos com atenção especial aos contaminantes de interesse emergente (CIE).

2 | PLANEJAMENTO E AVALIAÇÃO

2.1 Guia no desenvolvimento de procedimentos alternativos de adsorção

Ao adquirir um bioadsorvente, se faz necessário submetê-lo inicialmente a algumas etapas de pré-tratamento que incluem: lavagem, secagem e tamisação visando obter um material particulado homogêneo. Sendo a última etapa um componente de otimização, na qual a capacidade adsortiva é avaliada em função do diâmetro da partícula do material. Essa variável influencia diretamente na área superficial do adsorvente (NERIS et al., 2019; SOARES; ALVES, 2020).

Considerando as inúmeras vias de sequência experimental dedicadas ao preparo do material adsorvente, é apresentado um fluxograma (Figura 1) de uma triagem genérica para a elaboração de um procedimento adsortivo.

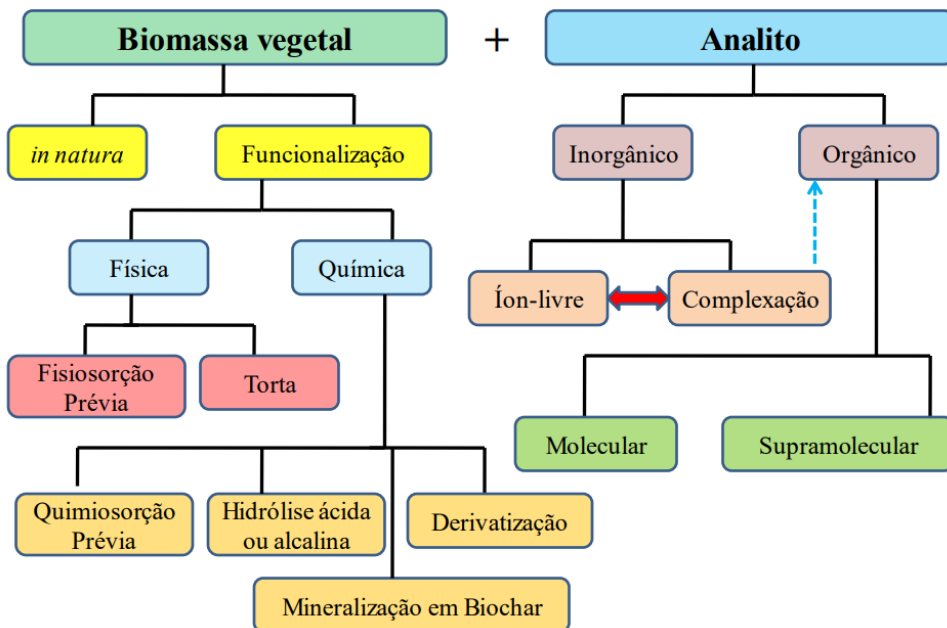


Figura 1: Fluxograma de triagem de procedimentos adsorptivos em materiais lignocelulósicos

Fonte: Os autores (2021).

Ao se utilizar uma biomassa *in natura*, se faz necessário introduzir uma etapa prévia de modificação da estrutura original com o intuito de aprimorar sua capacidade máxima adsorptiva (q_{max}), sendo denominada de funcionalização que pode ser do tipo física ou química. A física preserva a constituição do arranjo lignocelulósico que ocorre pela adsorção física (fisiosorção prévia) de um reagente seletivo ao analito ou de um agente quelante impregnado. Outra forma se constitui no processamento em torta, na qual o adsorvente é submetido a etapas de extração com solvente para remoção de conteúdos oleosos indesejáveis, favorecendo o teor lignocelulósico da biomassa de interesse (NERIS et al., 2019; HASSAN et al., 2020).

A funcionalização química ocorre através da reação efetiva da matriz com um reagente seletivo ao analito (quimiosorção prévia), bem como mineralizado por combustão dando origem a um carvão vegetal (biochar). É muito comum também a manipulação de grupos funcionais através da hidrólise ácida e básica de lipídeos e peptídeos. Essa etapa necessita de um rigoroso controle de pH a fim de proporcionar uma adequada relação de protonação/desprotonação (NERIS et al., 2019; HASSAN et al., 2020).

O processo de derivatização consiste em submeter um material a uma reação com o intuito de converter uma porção de seu conteúdo em um produto ativo na adsorção, sendo este processo útil em materiais com elevada composição de celulose em sua constituição (BRIÃO et al., 2020; SOUZA et al., 2021).

O analito também deve ser considerado quanto a sua natureza química. Os analitos inorgânicos são representados por íons livres solvatados, sendo que a força iônica e o pH são parâmetros fundamentais para controlar mecanismos de interações eletrostáticas de cátions e ânions. No caso de cátions metálicos, sua adsorção pode ser ainda acompanhada mediante complexação com um ligante em uma determinada faixa de pH favorável. Já para os analitos orgânicos, procedimentos adsortivos são eficientes tanto para moléculas simples quanto para macromoléculas (RECK et al., 2018; QUESADA et al., 2021).

2.2 Caracterização estrutural de materiais lignocelulósicos

A celulose é um polissacarídeo de glicose que assume forma de fibras cristalinas intercalas com regiões amorfas, e é utilizado como principal matéria-prima na indústria de papel. Já a lignina é um polímero amorfo derivado de unidades de fenilpropanóides que se repetem de forma irregular, no qual os aspectos estruturais da lignina ainda não são bem estabelecidos devido à diversidade de arranjos diferentes de uma espécie vegetal para a outra ou dentro da mesma espécie. Logo, a composição da lignina pode ser caracterizada em função de seus principais precursores moleculares: *p*-hidroxifenila (H); guaiacila (G) e siringila (S) (SALIBA, *et al.*, 2001; PORTO et al., 2021).

A estrutura molecular da lignina e celulose (Figura 2) são ricas em grupos hidroxilas alcoólicos e fenólicos que podem estabelecer equilíbrios de desprotonação, resultando no surgimento de cargas positivas e negativas em função do pH do meio, sendo de suma importância monitorar esta variável durante os ensaios de adsorção (RECK et al., 2018; QUESADA et al., 2021).

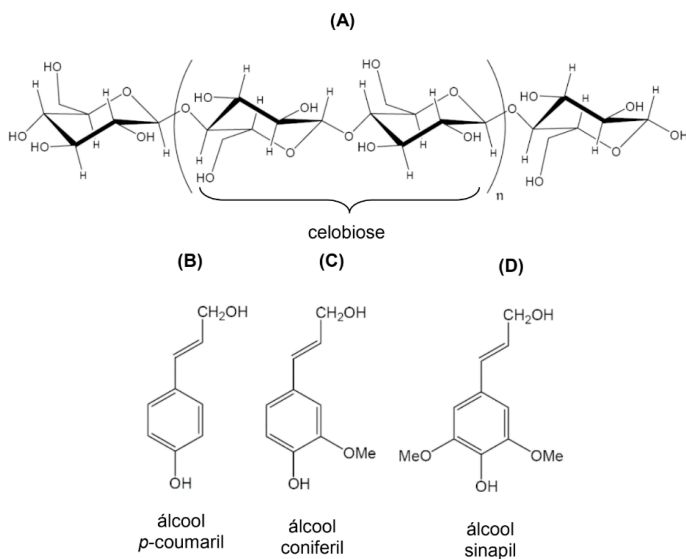


Figura 2: Estrutura molecular do polissacarídeo de celulose (A) e das unidades precursoras da lignina: *p*-hidroxifenila: H(B); guaiacila: G(C) e siringila: S(D).

Fonte: SALIBA et al., 2001.

Nesse contexto, a obtenção do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é útil para delimitar a faixa de pH na qual, interações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente ou analito serão favorecidas. Se os resultados sugerirem que o mecanismo de adsorção não é controlado predominantemente por interações eletrostáticas, a obtenção do potencial zeta (ζ), pode corroborar para fornecer informações associadas ao potencial da dupla camada elétrica estabelecida na interface do adsorvente (PANIAGUA et al., 2021; NERIS et al., 2019).

Os grupos funcionais característicos de materiais lignocelulósicos podem ser elucidados (em aspectos qualitativos) através das técnicas de espectroscopia vibracional, tais como a Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e a Espectrometria Raman. A primeira apresenta uso mais consolidado, baseando-se da diferença do momento de dipolo entre as ligações covalentes, enquanto que a segunda é mais útil para obter informações a curto alcance (pós-adsorção), baseando-se no espalhamento de radiação (Raman) que influencia no grau de polarizabilidade do grupo funcional (ARAUJO et al., 2013; PORTO et al., 2021).

Um exemplo de aplicação está no trabalho de Araújo e colaboradores (2013) que estudaram as sementes de *Moringa oleifera* (Figura 3A), sendo que este material vêm sendo bastante difundido como um bioadsorvente. Já a Figura 3B ilustra o espectro FT-IR obtido para as sementes *in natura* e funcionalizada com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, bem como os espectros obtidos após adsorção em um efluente sintético contendo íons Cr(III) $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ (ARAUJO et al., 2013).

Os espectros FT-IR das sementes de moringa (Figura 3B) podem ser representativos de materiais lignocelulósicos: A presença de bandas entre $1600\text{--}1210 \text{ cm}^{-1}$ são característicos do estiramento da ligação C-O(H) em esqueletos aromáticos, atribuídos principalmente aos grupos fenólicos que constituem a lignina. Bandas próximas a 1200 cm^{-1} estão relacionadas com as unidades guaiacil, enquanto que bandas próximas a 1300 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-O da estrutura siringila. Já as bandas próximas a 1000 cm^{-1} são atribuídas mais especificamente ao grupo de ligações C-O, característicos dos grupos polidroxílicos de álcool, em polissacarídeos (PORTO et al., 2021).

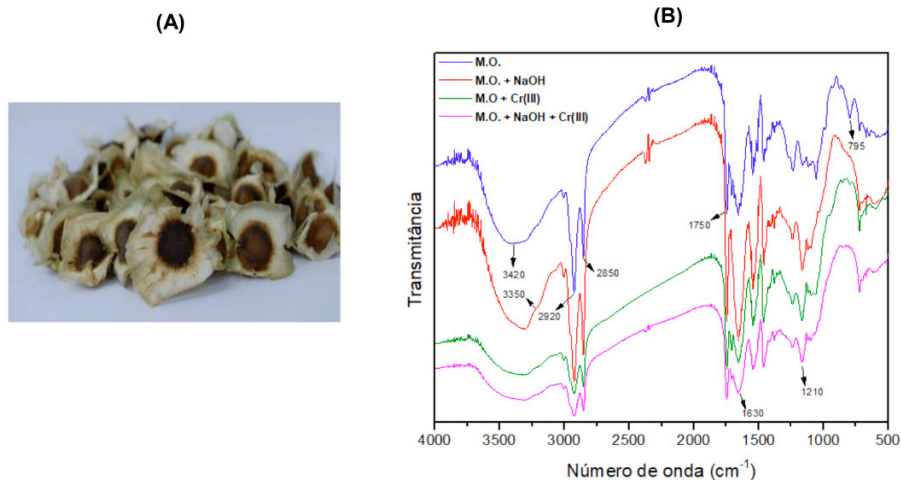


Figura 3: **(A)** Sementes de *Moringa oleifera*: M. O. **(B)** Espectros FTIR obtidos do adsorvente durante o procedimento adsorvivo

Fonte: Os autores (2021).

Além das técnicas de caracterização apresentadas acima, existem outras que podem ser utilizadas de forma conjunta para gerar imagem como a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersiva (MEV-EDXRFs) que demonstra a morfologia superficial, identificando regiões mais susceptíveis à adsorção de um analito inorgânico e podendo correlacionar com os grupos funcionais identificados e disponíveis do material (ARAÚJO et al., 2016; RECK et al., 2018). Outras técnicas tais como a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Difração de Raios-X (DRX) contribuem para discutir a identificação do arranjo interno das porções lignocelulósicas em relação à influência das porções lipídicas e protéicas que também podem atuar simultaneamente nos mecanismos de adsorção (ARAÚJO et al., 2016; RECK et al., 2018).

Determinações experimentais da área superficial específica e dimensões de porosidade podem ser obtidas pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) e são cruciais para sustentar as propriedades que foram elucidadas anteriormente a partir de outras técnicas de caracterização (NERIS et al., 2019; PORTO et al., 2021).

2.3 Adsorção de metais e estratégias de otimização

Sendo os metais pesados contaminantes inorgânicos, se faz necessário uma verificação da distribuição das diferentes espécies que o analito metálico (M^{n+}) pode assumir em função do pH. O entendimento da espécie que irá predominar em diferentes valores de pH pode ser bastante interessante para desenvolver métodos de especiação

química, visto que as propriedades toxicológicas estão associadas ao estado de oxidação dos metais (AMORIM et al., 2016; ALVES et al., 2017).

Alves e colaboradores (2017) avaliaram a capacidade das sementes de moringa em adsorver seletivamente as espécies As(III) e As(V), possibilitando tanto o tratamento do efluente contaminado quanto a discriminação e detecção das diferentes espécies de As inorgânico. O estudo apontou que em pH 7, a espécie As(III) é predominantemente retida pelo adsorvente, enquanto que a espécie pentavalente não apresenta o mesmo grau de afinidade, sendo grande parte eluída em solução (ALVES et al., 2017). Estudos similares foram realizados para extrair seletivamente espécies de cromo Cr(III) e Cr(VI), utilizando bucha vegetal (SOUSA NETO et al., 2019).

Tratando-se de estratégias de otimização, a adsorção pode ser avaliada mediante obtenção dos valores de q_{max} , em relação aos seguintes parâmetros: (i) pH; (ii) massa do adsorvente; (iii) tamanho de partícula (granulometria) e (iv) tempo de contato. A fim de ampliar o estudo, uma abordagem físico-química pode ser introduzida e associada a: (i) modelos teóricos de cinética; (ii) isotermas; (iii) variação das energias livres de adsorção; e (iv) a temperatura (NERIS et al., 2019).

É importante ressaltar a viabilidade da estratégia de otimização a ser executada. Métodos multivariados baseados em matrizes de planejamentos fatoriais para obtenção de um modelo teórico representativo, é de longe a proposta mais recomendada e vantajosa para pesquisadores, uma vez que informações importantes relacionadas a significância das variáveis e a interdependência entre elas é explorada de forma eficiente e com reduzido número de experimentos. Pesquisadores podem contar com softwares dedicados a modelagem multivariada, e dos quais são facilmente acessíveis, tais como Excel®, Statistica®, MatLab®, dentre outros.

A otimização univariada (um fator de cada vez) é restrita a casos específicos onde se verifica a independência das variáveis, e nesse caso recomenda-se que os ensaios sejam executados na ordem de variáveis que foi proposta anteriormente.

Na Tabela 1 é apresentada uma relação da aplicabilidade de adsorventes naturais lignocelulósicos voltados para remediação de efluentes ambientais contaminados com metais pesados, incluindo amostras de matriz não aquosas como combustíveis.

Análito	Adsorvente	q_{max}	Referência
As(III)	Casca de banana <i>in natura</i> e modificada com tiosemicarbazida	74,627 $\mu\text{g g}^{-1}$	PANIAGUA et al., 2021
Zn(II)	Caroço de açaí	24,69 mg g^{-1}	LIMA et al., 2020
Cd(II)	Palha de café seca <i>in-natura</i>	10,126 mg g^{-1}	SOARES; ALVES, 2020
Pb(II)	Bagaço do carvão de cevada	68,87 mg g^{-1}	ARAÚJO et al., 2020
Mn(II)	Sementes de <i>Moringa oleifera</i>	10,35 mg g^{-1}	CARMO et al., 2019
Pb(II)	Lobeira do cerrado	51,02 mg g^{-1}	ARAÚJO et al., 2018
Ni(II)	Endocarpo de macaúba	2,702 mg g^{-1}	ALTINO et al., 2017
Pb(II)	Polpa de pequi	35,52 mg g^{-1}	AMORIM et al., 2016
Cr(III)	Alga <i>Sargassum filipendula</i>	3,12 meq g^{-1}	SEOLATTO et al., 2014
Cu(II)	Casca de mexerica	2,710 mg g^{-1}	RIBEIRO et al., 2013
Ni(II)	Amêndoas de baru	1,904 mg g^{-1}	MOSQUETTA et al., 2011
Mn(II)	Casca de nós pecã	1,78 mmol g^{-1}	VAGHETTI et al., 2009

Tabela 1: Trabalhos representativos da aplicação de adsorventes naturais na remoção de metais pesados, publicados em periódicos por pesquisadores brasileiros.

2.4 Adsorção de Compostos Orgânicos

Os compostos orgânicos são representados, majoritariamente, pelos CIEs que apresentam uma grande classe de compostos, tais como: (i) fármacos; (ii) pesticidas; (iii) corantes; (iv) fenóis; (v) hormônios; (vi) compostos aromáticos e BTX; (vii) retardantes de chamas; (viii) aromatizantes e conservantes dentre outros (SOBRINHO et al., 2021; VIANCELLI et al., 2020).

A presença de CIEs em matrizes aquáticas se dá em função de vários fatores: (i) aumento do consumo de fármacos em função da automedicação e envelhecimento da população; (ii) crescimento do setor têxtil nos últimos anos e (iii) aumento do uso e diversidade de pesticidas nas lavouras, principalmente culturas destinadas a exportação (VIANCELLI et al., 2020; QUESADA et al., 2021).

Neste sentido, inúmeros estudos vêm sendo realizados no Brasil para uma ampla classe de compostos considerados CIEs, em especial: pesticidas, fármacos e corantes (LESSA; NUNES; FAJARDO, 2018), conforme alguns trabalhos apresentados.

Almeida e colaboradores (2021) avaliaram a eficiência de adsorção da cafeína empregando a casca de açaí (*Euterpe oleracea Mart*) ativada com K_2CO_3 em água desionizada. Nas melhores condições experimentais, o equilíbrio de adsorção foi atingido em 60 min e um $q_{max} = 182,32 \pm 6,65 \text{ mg g}^{-1}$ foi obtido ao se utilizar a concentração de 1000 mg L^{-1} de K_2CO_3 .

Quesada e colaboradores (2021) estudaram a farinha proveniente da planta Chichá do cerrado (*in natura* e ativada com KOH) para o fármaco metformina na presença de interferentes (Cu^{2+} , cafeína, corante black 5 todos 20 mg L^{-1}) em água desionizada a 25°C

e pH 6,5. Os resultados apresentaram uma eficiência de remoção de 99% para todos os compostos da mistura após 20 min de contato ao se empregar a biomassa ativada com KOH a 600 g L⁻¹.

Sobrinho e colaboradores (2021) avaliaram o uso de material orgânica residual (MOR) na remoção do fármaco sulfanilamida nas matrizes de água desionizada e água de rio. Os resultados apresentaram um tempo de equilíbrio de 25 min e um $q_{m\acute{a}x}$ de 11,17 e 117 mg g⁻¹ para o composto-alvo, respectivamente, em água de rio e água desionizada com uma eficiência de remoção acima de 80% e com capacidade de reuso do adsorvente em três ciclos.

Bortoluz e colaboradores (2020) investigaram o uso da serragem de pinheiro (*Pinus elliottii*) para a remoção do corante azul de metileno. O estudo comparou a eficiência da serragem *in natura* e tratada, sendo obtido nas melhores condições otimizadas um $q_{m\acute{a}x}$ = 29,7±0,12 e 35,8±0,56 mg g⁻¹ e uma eficiência de remoção de 59,5±0,5 e 71,6±1,12%, respectivamente.

Hernández-Abreu e colaboradores (2020) avaliaram a eficiência de um material carbonáceo (F-400) para remoção de Bisfenol (BPA) em diferentes matrizes [água desionizada (AD), água de rio (AR), efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) e água residuária proveniente de efluente hospitalar (AREH)]. Nas melhores condições otimizadas, foram obtidas: $q_{m\acute{a}x}$ = 338, 264, 226 e 200 mg g⁻¹, respectivamente.

Reck e colaboradores (2018) investigaram a eficiência das sementes de Moringa Oleifera (SMO), carvão ativado produzido do Coco de Babaçu (CCB) e a partir de ossos de animais (COA) na remoção do corante tartrazina em água residuária proveniente de efluente de uma indústria de suco (pH 5,0). Nas melhores condições, obteve-se: $q_{m\acute{a}x}$ = 72,08 mg g⁻¹ (SMO), 35,72 mg g⁻¹ (COA) e 31,01 mg g⁻¹ de CCB.

Portanto, se faz necessário a realização de pesquisas que busquem trabalhar com matrizes reais e condições mais próximas as encontradas nos diferentes compartimentos aquáticos em todo o território nacional.

3 | CONCLUSÕES

Os procedimentos de adsorção alternativos vêm contribuindo de forma significativa para o controle da qualidade no tratamento de efluentes no setor industrial, bem como no estabelecimento de propostas vinculadas a preservação ambiental. O planejamento assertivo das etapas que irão compor a implementação de um procedimento de adsorção é crucial para a obtenção de resultados satisfatórios. Procedimentos reversíveis contam a possibilidade de recuperação desses analitos para que possam ser utilizados como reagente de segunda geração, constituindo uma vantagem em relação a métodos destrutivos, como a degradação eletroquímica por exemplo. O fenômeno de transferência de massa de um analito inorgânico e/ou orgânico, suportado em estudos físico-químicos capazes de elucidar

sistematicamente os mecanismos envolvidos, fazem com que a adsorção seja considerada com destaque.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. S. V. et al. Caffeine removal using activated biochar from açai seed (*Euterpe oleracea Mart*): Experimental study and description of adsorbate properties using Density Functional Theory (DFT). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 104891, 2021.

ALTINO, H. O. N. et al. Biosorption optimization of Ni(II) ions on Macauba (*Acrocomia aculeata*) oil extraction residue using fixed-bed column. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 4895-4905, 2017.

AMORIM, D. J. et al. Characterization of pequi (*Caryocar brasiliense*) shells and evaluation of their potential for the adsorption of Pb (II) ions in aqueous systems. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 27, n. 3, p. 616-623, 2016.

ARAÚJO, A. C. C. et al. Efeito da relação siringil/guaiacil e de fenóis derivados da lignina nas características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus spp*. **Scientia Florestalis**, v. 44, n. 110, p. 405-414, 2016.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Bioremediation of Waters contaminated with heavy metals using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent. **Bioremediation**. 16 ed.: Intech Open Science Online Publishers, p. 227-255, 2013.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb (II) onto lobeira fruit (*Solanumly cocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 348-354, 2018.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Uso do carvão de bagaço de cevada (*Hordeumvulgare L.*) para adsorção de Pb(II) em águas. **Revista Mirante**, v. 12, n. 2, p. 181-194, 2020.

ALVES, V. N.; et al. Determination of inorganic arsenic in natural Waters after selective extraction using *Moringa oleifera* seeds. **Ecological Engineering**, v. 106, p. 431-435, 2017.

BORTOLUZ, J. et al Use of low-cost natural waste from the furniture industry for the removal of methylene blue by adsorption: isotherms, kinetics and thermodynamics. **Celulose**, v. 27, p. 6445-6466, 2020.

BRIÃO, G. V. et al. Removal of toxic metals from water using chitosan-based magnetic adsorbents. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 1145-1168, 2020.

CARMO, S. N. et al. Selective extraction of manganese using *Moringa oleifera* seeds as bioadsorbent. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 6, n. 24, p. 27-37, 2019;

CARVALHO, J. T. T. et al. Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu (II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, p.1-12, 2020.

COUTINHO, H. D.; BARBOSA, A. R. Fitorremediação: Considerações Gerais e Características de Utilização, **Silva Lusitana**, v. 15, p. 103-117, 2007.

HASSAN, M. et al. Critical review of magnetic biosorbents: Their preparation, application, and regeneration for wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 702, p. 134893, 2020.

HERNÁNDEZ-ABREU, A. B. et al. Enhanced removal of the endocrine disruptor compound Bisphenol A by adsorption onto green-carbon materials. Effect of real effluents on the adsorption process. **Journal of Environmental Management**, v.266, p. 110604, 2020.

LESSA, E. F.; NUNES, M. L.; FAJARDO, A. R. Chitosan/waste coffee-grounds composite: Na efficient and eco-friendly adsorbent for removal of pharmaceutical contaminants from water. **Carbohydrate Polymers**, v.189, p.257-266, 2018.

LIMA, R. L. et al. Remoção de Cu(II), Zn(II) e Ni(II) utilizando resíduo de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como bissorvente em solução aquosa. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 5, p. 1066-1078, 2020.

MARTIN, A. R. et al. Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade *Agave sisalana*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 40-46, 2009.

MOSQUETTA, R. et al. Uso de amêndoas de baru (*Dypterixalata*) para remoção de Ni(II) em etanol combustível. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 923-927, 2011.

NERIS, J. B. et al. Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 404-420, 2019.

PANIAGUA, C. E. S. et al. Avaliação da farinha da casca de banana in natura e modificada com tiosemicarbazida na adsorção de As (III) em Diferentes matrizes aquosas. **Revista Virtual de Química (no prelo)**, v. 13, n. 2, 2021.

PORTO, D. S. et al. Evaluation of Lignins of Trunk and Roots from Citrus sinensis L. Osbeck:A Large Available Brazilian Biomass. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 29-39, 2021.

QUESADA, H. B. et al. Evaluation of novel activated carbons from chicha-do-cerrado (*Sterculiastrata St. Hil. et Naud*) fruit shells on metformin adsorption and treatment of a synthetic mixture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, p.104914, 2021.

RECK, I. M. et al. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p.85-97, 2018.

RIBEIRO, G. C. et al. Removal of Cu(II) from ethanol fuel using Mandarin peel as biosorbent. **Bioresources**, v. 8, n. 3, p. 3309-3321, 2013.

SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SEOLATTO, A. A. et al. Biosorption study of Ni²⁺ and Cr³⁺ by *Sargassum filipendula*: Kinetics and equilibrium. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 1, p. 211-227, 2014.

SOARES, M. D. A.; ALVES, V. N. Avaliação do Potencial Adsorptivo da Palha de Café Frente a Íons Metálicos. **Revista Processos Químicos**, v. 14, n. 27, p. 59-66, 2020.

SOBRINHO, G. L. et al., Application of natural organic residue to remove sulfanilamide in an aquatic environment. **Environmental Challenges**, v.2, p.100010, 2021.

SOUSA NETO, J. A. et al. Selective extraction and determination of chromium Concentration using *luffa cylindrica* fibers as sorbent and detection by FAAS. **Journal of Chemistry**, 1679419, 2019.

SOUZA, R. M. et al. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) by agro-industrial by-product with chemical and thermal modification: Adsorption studies and mechanism. **Industrial Crops & Products**, v.161, p. 113200, 2021.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 270-280, 2009.

VIANCELLI, A. et al. A review on alternative bioprocesses for removal of emerging contaminants. **Bioprocessand Biosystems Engineering**, v. 43, p. 2117-2129, 2020.

UTILIZAÇÃO DE ARGILA TIPO CAULINITA IN NATURA E TRATADA SUPERFICIALMENTE NA ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE CR(VI)

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 05/01/2021

Lenice Campos

Faculdades Integradas de Aracruz - FAACZ
Aracruz – ES
<http://lattes.cnpq.br/3040752580713922>

Robert Orlando Braz Giacomini

Faculdades Integradas de Aracruz - FAACZ
Aracruz – ES
<http://lattes.cnpq.br/6079423871292305>

João Batista dos Santos Magalhães de Almeida

Faculdades Integradas de Aracruz - FAACZ
Aracruz – ES
<http://lattes.cnpq.br/1843725881675263>

Pedro Roberto Araújo Santos Filho

Faculdades Integradas de Aracruz - FAACZ
Aracruz – ES
<http://lattes.cnpq.br/3148149974277695>

Mario Sérgio da Rocha Gomes

Faculdades Integradas de Aracruz - FAACZ
Aracruz – ES
<http://lattes.cnpq.br/3294484867398346>

RESUMO: A preocupação referente a contaminação dos recursos hídricos contendo metais pesados, como o cromo hexavalente, é crescente devido a sua toxicidade agregada. A adsorção tem se destacado como tecnologia complementar a outros tratamentos. Assim, o objetivo do presente trabalho consiste em

avaliar a argila Caulinita coletada no município de Aracruz – ES na sua forma in natura (AIN) e após alterações superficiais, aplicando ativação ácida (AA1M) e tratamento térmico (AT500), como adsorvente, quando aplicada na remoção de cromo hexavalente Cr(VI) presente em soluções aquosas. A adsorção do íon cromo foi analisado por meio de espectrofotômetro UV- Vis. A capacidade adsorvente da argila foi avaliada através de isotermas de adsorção, analisando o tempo de contato (30 e 60 minutos) e a concentração inicial (Ci) do íon Cr(VI) nas amostras, variando em 0,1, 1, 5 e 10 ppm, relacionando aos modelos de Langmuir e Freundlich. Analisou-se que o modelo linearizado de Langmuir foi mais favorável no ajuste dos dados experimentais. As argilas estudadas apresentaram maior eficiência na adsorção do Cr(VI) em baixas concentrações.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, isotermas, íons metálicos, caulinita.

APPLICATION OF THE IN NATURAL TYPE KAOLINITE CLAY AND SUPERFICIALLY TREATED IN THE ADSORPTION OF HEXAVALENT CHROME CR(VI)

ABSTRACT: The concern about the contamination of water resources containing metal ion such as hexavalent chromium is increasing due to its toxicity aggregate. In this context adsorption has stood out as complementary technology to other treatments. Thus, the objective of this study is to evaluate the Kaolinite clay collected in the municipality of Aracruz- ES in natural form (AIN) and after surface changes, applying acid activation (AA1M) and heat treatment (AT500) as

adsorbent when applied in the removal of Cr(VI) hexavalent chromium present in aqueous solutions. Chromium ion adsorption was analysed by UV-Vis spectrophotometer. The adsorbent capacity of clay was evaluated by adsorption isotherms analyzing the contact time (30 and 60 minutes) and the initiation concentration (C_i) of the Cr(VI) ion in the samples, ranging in 0.1, 1, 5 and 10 ppm relating to the Langmuir and Freundlich models. The Langmuir model show better fit experimental data. The clays were more efficient in adsorption of the Cr(VI) in low concentrations.

KEYWORDS: Adsorption, isotherms, metal ions, kaolinite.

1 | INTRODUÇÃO

Com a preocupação crescente das questões ambientais, o tratamento dos efluentes (principalmente os que possuem metais em sua composição), se torna cada vez mais evidente e com maior possibilidade de pesquisa. Um dos elementos que está presente nesta rotina de geração de efluentes é o íon cromo hexavalente, amplamente utilizado em processos de chapeamento de metal, curtimento de couro, processos de pintura. Du e Zhang (2006) esclarecem que o Cr (VI) apresenta maior toxicidade aos seres vivos, devido a características de difusão na membrana celular, produzindo radicais livres através de oxidação e causam efeitos carcinogênicos e mutagênicos. O Art. 16 da Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina o valor máximo de cromo hexavalente que um efluente pode conter para o lançamento, sendo este de 0,1 mg/L (BRASIL, 2011).

Segundo Teixeira-Neto & Teixeira-Neto (2009), as argilas têm sido usadas, como adsorventes em processos industriais, para a remoção de compostos diversos de efluentes industriais. Sendo assim, a aplicação de argilas para adsorção de íons metálicos tem sido objeto de interesse de estudo em virtude de inúmeras vantagens técnicas e econômicas, além da sua disponibilidade abundante. Entretanto, com o intuito de melhorar suas propriedades adsorptivas, faz-se a modificação superficial das argilas, que normalmente promovem o aceleramento da destruição das lamelas, eliminação de impurezas e alterações da composição química e estrutural da argila, resultando no aumento da sua capacidade de adsorção.

As argilas produzidas no Espírito Santo são provenientes de depósitos formados em áreas de inundações de rios, as planícies aluviais, e, secundariamente, de camadas de argilitos e siltitos do Grupo Barreiras. Nos estudos apresentados por Melo *et al.* (2002) no município de Aracruz, a camada de 14 m de profundidade é considerada o material de excelência da mina, correspondendo a um siltito argiloso esbranquiçado, bastante homogêneo, contendo a caulinita como principal mineral da fração argila. Sendo o grupo da caulinita, argilominerais constituídos por camadas do tipo 1:1, com uma composição teórica de 46,5 % de SiO_2 , 39,5 % de Al_2O_3 e 14,0 % de água, não permitindo a substituição na camada tetraédrica, do Si^{4+} pelo Al^{3+} e nem do Al^{3+} por outros íons na camada octaédrica

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

No desenvolvimento desta pesquisa, a argila do tipo caulinita, *In Natura*, utilizada como adsorvente foi cedida pela empresa DLL Extração e Comércio de Argila, localizada no bairro Vila do Riacho, região litorânea do município de Aracruz. Como adsorvato foi utilizada uma solução sintética com concentração de 500 ppm de cromo hexavalente [Cr(VI)] que foi preparada no Laboratório de Pesquisa do Departamento de Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz (FAACZ), a partir da diluição de 1,414g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), da marca Neon, a 1000 mL de água destilada para obter diferentes concentrações do íon Cr(VI): 0.1, 1, 5 e 10 ppm.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação do Adsorvente

A amostra de argila foi previamente desagregada em almofariz e padronizada em processo de peneiramento em malha de 100 Mesh-Tyler (0,147 mm).

2.2.2 Tratamentos da Argila

Tratamento Térmico: A argila *In Natura* foi submetida ao processo de calcinação em Forno Mufla Quimis, modelo Q-318021, à 500 °C pelo período de 24 horas. Em seguida, a amostra foi reservada em dessecador com sílica gel para ser utilizada nos ensaios (CAMPOS *et al.*, 2019). A amostra foi denominada de AT500.

Tratamento Ácido: Foi preparada uma solução de Ácido Clorídrico (HCl), com concentração de 1M. A amostra de argila *In Natura* foi mantida em contato com a solução ácida durante um período de 24 horas em agitação constante. Após o tratamento a argila foi lavada com água, a fim de se obter um filtrado com pH em torno de seis. Posteriormente o material foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas e armazenado em um pisa filtro (adaptado de Rodrigues, 2006). A amostra foi denominada de AA1M.

2.2.3 Ensaios de Adsorção

Os ensaios em leito fluidizado foram realizados em recipientes com um volume de 50 mL das soluções sintéticas do $K_2Cr_2O_7$, preparadas nas concentrações 0.1, 1, 5 e 10 ppm. Para cada concentração descrita adicionou-se 0,4 g das argilas ativadas e *In Natura*, individualmente, em triplicata, totalizando nove béqueres por concentração, que foram agitados em Shaker Marconi, modelo Duplicação MA 570. Para os ensaios, os tempos de

agitação definidos foram de 30 e 60 minutos. Após a agitação retiraram-se alíquotas de 12,5 mL das soluções de Dicromato de Potássio, as quais foram devidamente filtradas, centrifugadas e diluídas em um balão volumétrico até completar 50 mL. Para determinação da concentração de íons Cr(VI) presentes nas amostras obtidas utilizou-se o método de análise 3500-Cr (Colorimétrico) do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA *et al.*, 1992). Esse método consistiu em transferir a amostra de cromo para um béquer de 50 mL, adicionando-se 1 mL de 1,5-difenilcarbazida e cinco gotas de ácido sulfúrico (H₂SO₄) para manter o pH entre 1,0 ± 0,3.

As soluções ficaram em repouso de 5 a 10 minutos para que ocorresse a formação completa da cor característica vermelho-violeta. As soluções sintéticas tiveram a concentração do íon Cr(VI) determinadas através da leitura da absorbância, realizada no comprimento de onda de 540 nm, utilizando-se cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm em espectrofotômetro de UV-VIS Bioespectro SP, modelo SP 220.

2.3 Metodologia de Cálculo

Para o ajuste dos dados experimentais, aplicaram-se os modelos lineares de isotermas propostos por Langmuir e Freundlich.

A capacidade de adsorção do material (q_e) foi calculado conforme a Equação (1).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde C_i é a concentração inicial da solução, C_e é a concentração final da solução obtida, V é o volume de solução utilizado e m é a massa seca de adsorvente aplicada.

Em seguida foram aplicados os modelos lineares de Langmuir e Freundlich conforme as Equações (2) e (4), respectivamente.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2)$$

Onde q_{max} é a capacidade máxima de adsorção e K_L é a constante de Langmuir.

Para o modelo de Langmuir, foi avaliado o Parâmetro de Equilíbrio (R_L), como demonstrado pela Equação (3).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Onde K_f é a constante de Freundlich e n é o parâmetro de Freundlich.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da Concentração e Tempo na Adsorção do íon Cr(VI)

A curva padrão obtida foi de [Concentração de Cr(VI)] = 0,1639[Absorbância] (com coeficiente de determinação de $R^2 = 0,9987$). Na Tabela 1 são apresentados os valores de leitura de absorbância das amostras de argila *In Natura* e ativadas, aplicadas na adsorção do íon Cr(VI).

Ci (ppm)	Tempo de Agitação de 30 minutos					
	AIN		AA1M		AT500	
	Abs	% remoção	Abs	% remoção	Abs	% remoção
0,1	0,022	100,000	0,019	100,000	0,012	100,000
1	0,174	9,000	0,049	86,000	0,172	11,000
5	0,697	18,000	0,692	18,600	0,686	19,400
10	1,642	1,400	1,620	2,700	1,606	3,600

Ci (ppm)	Tempo de Agitação de 60 minutos					
	AIN		AA1M		AT500	
	Abs	% remoção	Abs	% remoção	Abs	% remoção
0,1	0,015	100,000	0,013	100,000	0,015	100,000
1	0,157	20,000	0,169	12,000	0,170	15,000
5	0,779	8,000	0,806	4,800	0,801	5,400
10	1,558	6,500	1,609	3,400	1,597	4,000

Tabela 1 – Resultados das leituras da adsorção do elemento Cr(VI)

Fonte: Arquivo Pessoal, 2020.

Para melhor avaliação dos dados de porcentagem de remoção em função da inicial (Ci) da solução, foi elaborado o Gráfico 1 referente aos valores apresentados pela Tabela 1.

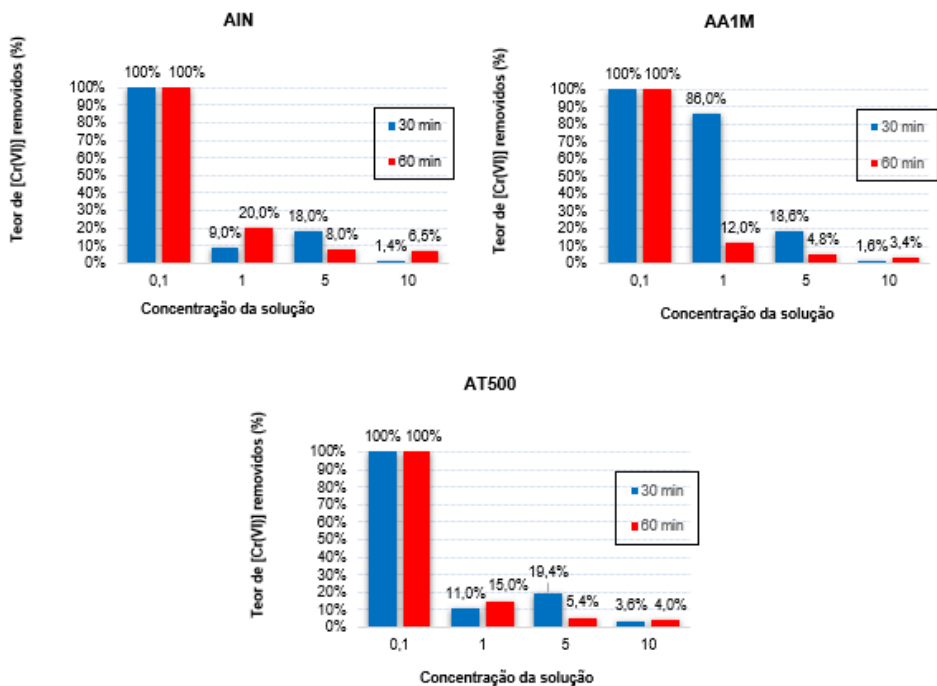


Gráfico 1 – Adsorção do elemento [Cr(VI)] nas amostras de argilas.

Fonte: Arquivo Pessoal, 2020.

Verifica-se que as amostras de $C_i = 0,1$ ppm apresentaram completa remoção dos íons presentes na solução, dentro da faixa de detecção do espectrofotômetro, para as três argilas aplicadas neste estudo. Para $C_i = 1$ e 10 ppm as argilas AIN e AT500 apresentaram comportamentos semelhantes, onde o tempo de 60 minutos apresentou melhores resultados de remoção do íon Cr(VI). A argila AA1M demonstrou comportamento distinto, entregando resultados mais favoráveis no tempo de 30 minutos, sendo que para $C_i = 1$ ppm ocorreu maior percentual de remoção (86%).

Porém para $C_i = 10$ ppm os valores de remoção do íon metálico, em todas as argilas, demonstraram-se consideravelmente menores, se comparados às outras concentrações.

Em outro estudo que sugeriu a remoção do íon Cr(VI) utilizando argila caulinita, Campos et al (2019) destacam que a argila ativada termicamente (AT500) apresentou menor eficiência na adsorção do íon metálico, com valores menores, inclusive comparando-se à argila do tipo caulinita *in natura*.

Na ativação ácida (AA1M) é possível dizer que houve pequena minimização das cargas negativas interlamelares e assim, redução da repulsão eletrostática entre o íon e adsorvente, promovendo um aumento na capacidade adsorptiva da argila na remoção de Cr(VI) da solução, na maioria das vezes em quantidade mínima nas menores concentrações

(0,1 e 1 ppm).

3.2 Estudo dos Modelos Linearizados de Langmuir e Freundlich na Adsorção do íon Cr(VI)

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever o comportamento do processo de adsorção de cromo hexavalente. A linearização dos modelos foi aplicada para os resultados obtidos, em cada argila utilizada, possibilitando uma melhor interpretação dos dados, conforme apresentado nos gráficos 2, 3, 4 e 5 respectivamente.

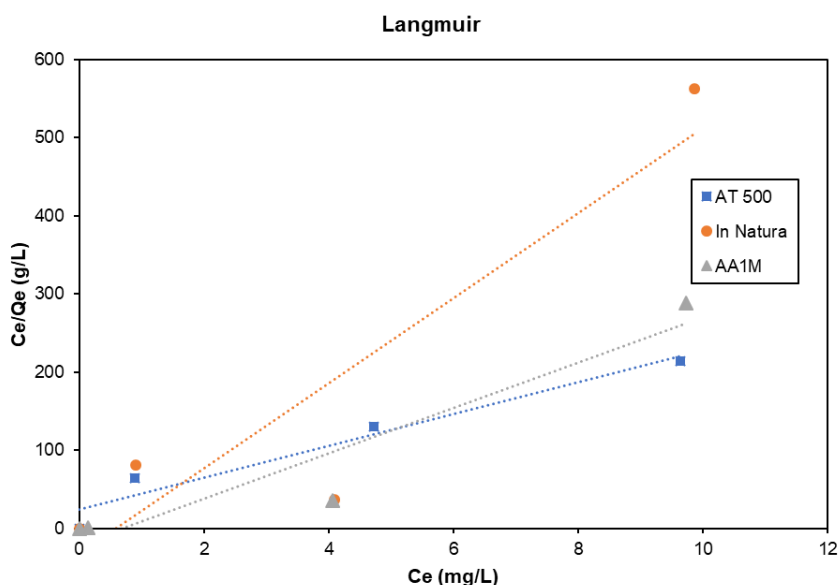


Gráfico 2 – Modelo de linearizado de Langmuir na adsorção de Cr(VI) em 30 minutos.

Fonte: Arquivo Pessoal, 2020.

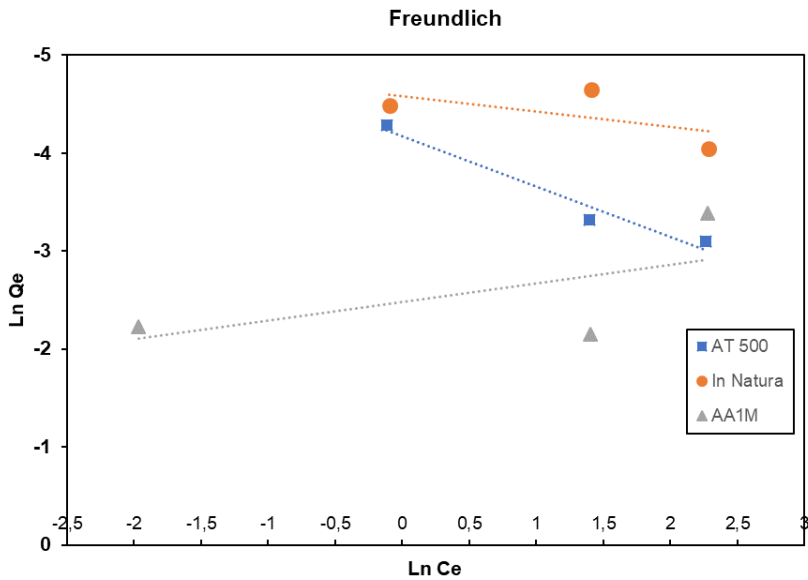


Gráfico 3 – Modelo de linearizado de Freundlich na adsorção de Cr(VI) em 30 minutos.
 Fonte: Arquivo Pessoal, 2020.

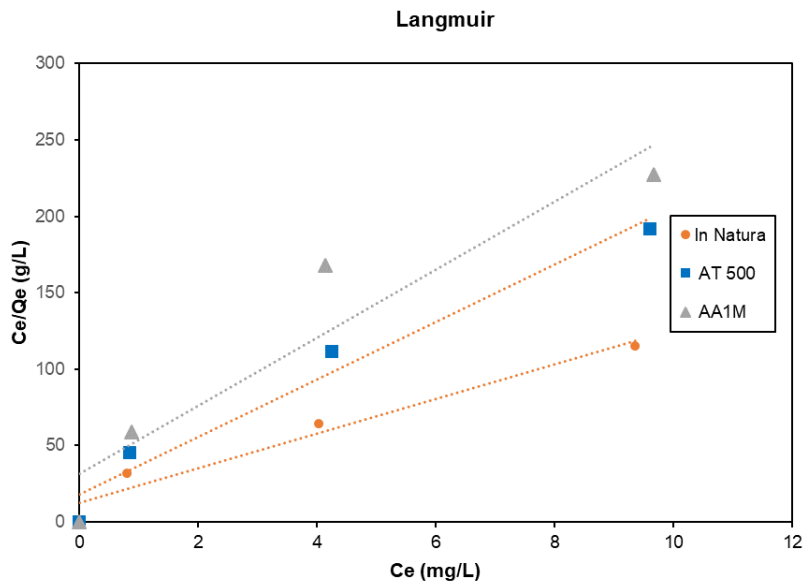


Gráfico 4 – Modelo de linearizado de Langmuir na adsorção de Cr(VI) em 60 minutos.
 Fonte: Arquivo Pessoal, 2020.

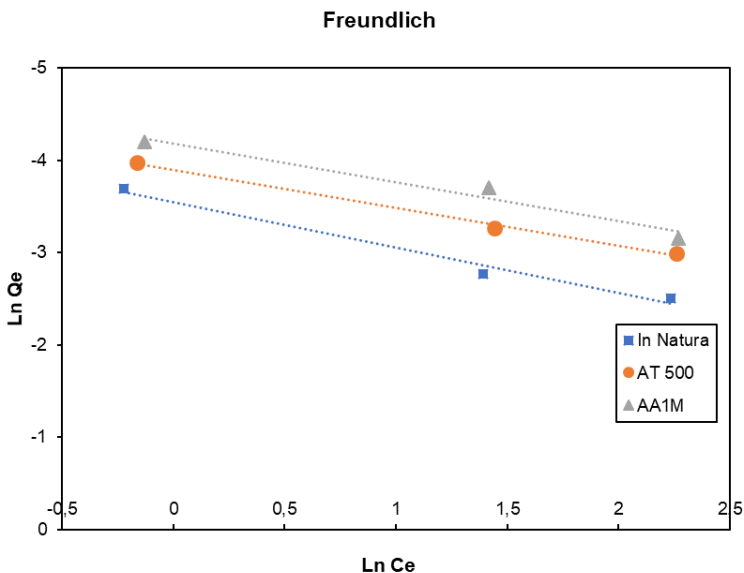


Gráfico 5 – Modelo de linearizado de Freundlich na adsorção de Cr(VI) em 60 minutos.

Fonte: Arquivo Pessoal, 2020.

As isotermas foram descritas pelos modelos linearizados, conforme dados expostos na Tabela 2.

	AIN (30 min)	AA1M (30 min)	AT500 (30 min)
Freundlich			
K_F	0,0103	0,0836	0,0154
n_F	6,4935	5,2549	1,9470
R^2	0,3574	0,3787	0,9613
Langmuir			
$q_{m\acute{a}x}$	0,0183	0,0345	0,0492
K_L	1,6795	1,4600	0,8252
R^2	0,8452	0,9077	0,9516
	AIN (60 min)	AA1M (60 min)	AT500 (60 min)
Freundlich			
K_F	0,0288	0,0152	0,0203
n_F	2,0342	2,3759	2,4420
R^2	0,9818	0,9960	0,9630
Langmuir			
$q_{m\acute{a}x}$	0,0884	0,0449	0,0530
K_L	0,8913	0,7000	1,0508
R^2	0,9569	0,8938	0,9672

Tabela 2 – Parâmetros das Isotermas de adsorção do Cromo Hexavalente [Cr(VI)]

Fonte: Arquivo Pessoal, 2020.

Na equação de Freundlich, KF é a constante de Freundlich que representa a capacidade de adsorção e nf é uma constante que descreve a intensidade de adsorção. Onde valores de nf na faixa $1 < nf < 10$ indicam adsorção favorável. No modelo de Langmuir os valores de KL e q_{max} indicam a capacidade de adsorção do material.

A avaliação dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R^2), os valores KF e q_{max} . Analisou-se que o modelo melhor representado por estes fatores foi o modelo linearizado de Langmuir, como evidenciado por Deng et al (2014), pois em ambos os tempos este manteve um padrão em apresentar valores contundentes, quanto à capacidade de adsorção de $Cr(VI)$.

O modelo de Langmuir evidencia que o processo de adsorção ocorreu em monocamada, em superfície homogênea. Pelo fato da argila caulinita ser constituída de camada 1:1, torna-se menos reativa, o que limita a adsorção em sua superfície externa.

A adsorção de ânions de cromo hexavalente, utilizando argila do tipo caulinita, mesmo que modificada, resultou em valores percentuais de remoção pouco significativos, que podem ser atribuídos à carga de superfície da argila ser totalmente negativa e o adsorbato possuir natureza aniônica, o que também foi observado por Krishna (2001); Aragão et al (2013); Miranda (2014).

Em relação ao modelo de Langmuir, um indicativo importante é o fator de separação (R_L). Esse fator indica que o processo é favorável, compreendendo valores entre $0 < R_L < 1$. A Tabela 3 apresenta os valores de R_L calculados para as concentrações iniciais (C_i) das soluções de $[Cr(VI)]$ estudadas.

Concentrações	AIN (30 min)	AA1M (30 min)	AT500 (30 min)
0,1	0,8562	0,8726	0,9238
1	0,3732	0,4065	0,5479
5	0,1064	0,1205	0,1951
10	0,0562	0,0641	0,1081
Concentrações	AIN (60 min)	AA1M (60 min)	AT500 (60 min)
0,1	0,9182	0,9346	0,9049
1	0,5287	0,5882	0,4876
5	0,1833	0,2222	0,1599
10	0,1009	0,1250	0,0869

Tabela 3 - Parâmetro de Equilíbrio de Langmuir (R_L)

Fonte: Arquivo Pessoal, 2020.

Com relação aos fatores determinados, observa-se que os valores mais favoráveis, indicados por tal parâmetro, foram nas concentrações iniciais de 0.1 ppm e 1 ppm, sendo estas as que apresentaram maior potencial adsorptivo de cromo hexavalente.

4 | CONCLUSÃO

Quanto a remoção de íons Cr(VI), nas condições estudadas, o processo não se mostrou satisfatório, corroborando com os resultados encontrados em outros estudos utilizando argilas caulinitas. Destaca-se que o processo pode ser influenciado por vários fatores, mas o principal está ligado à superfície da argila, que é carregada negativamente, tornando este tipo de argila menos reativa, dificultando o processo de adsorção na superfície.

Avaliando a porcentagem de remoção do íon, as concentrações de 0.1 ppm e 1 ppm proporcionaram melhores valores de remoção, sendo que para a primeira concentração todas as argilas estudadas removeram o Cr(VI) e para a segunda concentração, a AA1M apresentou melhor resultado.

A adsorção do cromo hexavalente foi melhor representada pelo modelo linearizado de isoterma de Langmuir, demonstrando valores mais ajustados de capacidade de adsorção e de interação entre adsorvente e adsorbato, quando comparados os valores de K_F e n_F para Freundlich e K_L e q_{max} para Langmuir.

Compreende-se que a argila caulinita do município de Aracruz/ES, em função de suas características estruturais e químicas, pode ser empregada em tratamentos secundários, para remoção de menores concentrações do íon cromo hexavalente.

5 | NOMENCLATURA

C_e	Concentração de corante na fase
C_i	Concentração de corante inicial na solução
K_L	Constante de adsorção de Langmuir
K_F	Constante de adsorção de Freundlich
m	Massa de adsorvente seca
q_{eq}	Capacidade de adsorção de equilíbrio
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
v	Volume da solução
λ	Comprimento de onda
R_L	Parâmetro de equilíbrio
n	Fator de heterogeneidade

REFERÊNCIAS

ARAGÃO, D. M.; ARGUELHO, M. L. P.M.; ALVES, J. P. H.do.; PRADO, C. M. O. **Estudo comparativo da adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em argila natural caulínica e contendo montmorilonita.** Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, v. 5, n. 3, p. 157-163, 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução N° 430 de 13/05/2011 (Federal) - Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646/>>. Acesso em: 11 set. 2019.

CAMPOS, L. et al. **Avaliação do potencial de adsorção de íons metálicos e do corante de azul de metileno em argila in natura e tratada superficialmente.** Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 21-24 de julho, Uberlândia-MG, 2019.

Deng, L., Shi, Z., Luo, L., Chen, S. Y., Yang, L. F., Yang, X. Z., & Liu, L. S. (2014). **Adsorption of hexavalent chromium onto kaolin clay based adsorbent.** Journal of Central South University, 21(10), 3918-3926.

KRISHNA, B. S.; MURTY, D. S. R; PRAKASH, B. S. J. **Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate.** Applied Clay Science. V. 20, p. 65–71, 2001.

MELO, V. F.; NOVAIS, R. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FONTES, M. P. F.; SINGH, B. **Mineralogia das Frações Areia, Silte e Argila de Sedimentos do Grupo Barreiras no Município de Aracruz, Estado do Espírito Santo.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 26, núm. 1, pp. 29-41, 2002.

MIRANDA, E. S. **Argila Caulinita da Região Norte do Brasil: Caracterização e Aplicação como Adsorventes de Compostos Orgânicos (BTX) E Oxiânions de Cromo Hexavalente.** -- Belém, 2014. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition, p. 309-312, 1995.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA DÍAZ, F. R.. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. Cerâmica, vol. 52, p. 206-263, 2006.

TEIXEIRA-NETO, É., TEIXEIRA-NETO, Â. A., **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** 2009. Química Nova, vol. 32, nº 3, p. 809-817.

CAPÍTULO 6

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PRÉ-TRATAMENTOS ALCALINOS NA EXTRAÇÃO DA LIGNINA PRESENTE NA FIBRA DO MESOCARPO DO COCO

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 05/01/2021

Geovanna Miranda Teixeira

Universidade Salvador – UNIFACS
Salvador-BA
<http://lattes.cnpq.br/9628683014856332>

Emanuel Souza de Souza

Universidade Salvador – UNIFACS
Salvador-BA
<http://lattes.cnpq.br/9931389328153129>

Leila Maria Aguilera Campos

Universidade Salvador – UNIFACS
Salvador-BA
<http://lattes.cnpq.br/0402361716510097>

RESUMO: O resíduo agroindustrial de lignina gerado em larga escala nas indústrias de papel e celulose e etanol de segunda geração tem sido pouco aproveitado. A fibra do mesocarpo do coco apresenta grandes proporções desse recurso com, cerca de, 40% em sua composição. Desse modo, esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência de pré-tratamentos alcalinos na extração da lignina, presente na fibra do mesocarpo do coco, utilizando NaOH e H_2O_2 , de forma isolada e também, combinados. O pré-tratamento com NaOH 2M + NaOH 2M obteve maior solubilização da lignina (51,57%). Na caracterização química constatou-se que as ligninas obtidas apresentaram semelhanças quanto ao grau de pureza quando comparado à lignina comercial. Os resultados obtidos a

partir da Espectrometria UV/Vis confirmaram a presença da lignina tipo S e de unidades fenilpropanóides na amostra.

PALAVRAS-CHAVE: Coco; Pré-tratamento; Alcalina; Lignina.

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF ALKALINE PRE-TREATMENTS IN THE EXTRACTION OF THE LIGNIN PRESENT IN THE COCONUT MESOCARP FIBER

ABSTRACT: The agro-industrial waste from lignin generated on a large scale in the second-generation paper and cellulose and ethanol industries has been underutilized. The fiber of the coconut mesocarp has large proportions of this resource, with approximately 40% in its composition. Thus, this work evaluated the influence of alkaline pretreatments in the extraction of lignin, present in the fiber of the coconut mesocarp, using NaOH and H_2O_2 , in isolation and, combined. Pretreatment with NaOH 2M + NaOH 2M obtained higher solubilization of lignin (51.57%). In the chemical characterization it was verified that the obtained lignins presented similarities in the degree of purity compared to the commercial lignin. The results obtained by UV/Vis Spectrometry confirmed the presence of type S lignin and phenylpropanoid units in the sample.

KEYWORDS: Coconut; Pre-treatment; Alkaline; Lignin.

1 | INTRODUÇÃO

A utilização de biomassas vegetais como matérias-primas para fontes de energia tem

despertado o interesse da comunidade científica, uma vez que ao agregar esse recurso renovável à cadeia produtiva, supre a demanda mundial e minimiza os impactos ambientais, já que são menos agressivas ao meio ambiente (SHER *et al.*, 2019).

As biomassas são constituídas, predominantemente, de celulose hemicelulose e lignina, polímeros de carboidratos que se interligam em uma estrutura amorfa e macromolecular complexa. A maior parte dos processos industriais que trabalham com a biomassa lignocelulósica se concentra na utilização da celulose e hemicelulose, sendo a lignina direcionada para a cogeração de energia, devido ao seu alto poder calorífico (WANG *et al.*, 2019). Com isso, pesquisas que visam a reutilização da lignina têm tido grande destaque, pelo fato deste resíduo apresentar alta estabilidade térmica, capacidade antioxidante, rigidez favorável e estrutura tridimensional única (CHI *et al.*, 2020; TEN & VERMERRIS, 2015; THAKUR & THAKUR, 2015; THAKUR *et al.*, 2014).

Atualmente, a principal fonte de lignina é oriunda da indústria de papel, sendo um dos principais subprodutos gerados da polpação da madeira. Este procedimento é realizado com o intuito de extrair a lignina presente na matriz lignocelulósica, que confere resistência e é responsável pela cor escura do papel. A maior parte da lignina gerada é queimada, a fim de gerar energia para a indústria (THAKUR & THAKUR, 2015).

De acordo com o IBÁ (2019), o Brasil é um dos maiores produtores da indústria de papel e celulose do mundo, ficando atrás, apenas, dos Estados Unidos que, em 2018, alcançou uma produção de 21,1 milhões de toneladas de celulose. Desse modo, estima-se que a produção de lignina no Brasil chegou a 10,5 milhões de toneladas, correlacionando a proporção entre celulose e lignina para espécies de eucalipto (OLIVEIRA, 2020; COLARES *et al.*, 2015)

O coco, uma biomassa rica em lignina, é constituído por três partes fundamentais, endocarpo, exocarpo e mesocarpo e apresenta, cerca de, 30 a 40% em sua composição (GONÇALVES *et al.*, 2018; CABRAL, 2017), sendo amplamente consumido no Brasil, principalmente da região litorânea. Entretanto, seu resíduo não possui um destino apreciável, uma vez que, cerca de, 85% do peso bruto se transforma em lixo, o que acaba por ocasionar problemas ambientais.

Existem variadas formas de utilização do resíduo do coco que visam a minimização dos impactos ambientais, além de agregar valor a essa cadeia produtiva (NUNES *et al.*, 2020), o que contribuiu para o aumento das pesquisas referentes a tratamentos eficientes envolvendo a digestão da celulose, remoção da hemicelulose, assim como a extração da lignina. O pré-tratamento da biomassa é fundamental em seu processo de transformação, uma vez que é responsável por facilitar a acessibilidade à biomassa lignocelulósica, ao quebrar as ligações complexas que envolvem os seus constituintes.

O pré-tratamento alcalino tem como principal função a deslignificação da fibra, por meio da desestruturação da matriz lignocelulósica. Diferentes solventes podem ser utilizados neste tipo de tratamento, os quais se destacam, NaOH e H₂O₂ alcalinizado

(RAMBO *et al.*, 2020), NaClO₂ (GONÇALVES *et al.*, 2018), Ca(OH)₂ (RABELO *et al.*, 2011), dentre outros.

O mercado produtivo que utiliza a lignina como matéria-prima é bastante amplo, seus produtos obtidos são de elevado valor comercial, tais como, fibras de carbono, plásticos, resinas epóxi, elastômeros termoplásticos, espumas, membranas poliméricas, combustíveis (BANU *et al.*, 2019). Porém, a grande dificuldade em utilizar a lignina isolada está associada à sua solubilidade, principalmente na área de polímeros, pois muitas das aplicações requerem a funcionalização da macromolécula da lignina (MENG *et al.*, 2019).

Visando agregar valor comercial à lignina e destinar a fibra do coco a uma nova cadeia produtiva, o presente trabalho teve como objetivo, avaliar a influência de pré-tratamentos alcalinos na extração da lignina, presente na fibra do mesocarpo do coco, utilizando NaOH e H₂O₂, de forma isolada e, combinados, através da comparação entre os teores de celulose, hemicelulose e lignina da biomassa *in natura* e pré-tratadas e, da análise de Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) da lignina solúvel presente na amostra.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Material lignocelulósico – lignina

As biomassas possuem em sua composição, celulose, hemicelulose e lignina, polímeros que se interligam em uma estrutura amorfa e macromolecular complexa (BURUIANA *et al.*, 2014). As unidades fundamentais da lignina, fenilpropanóides, compostas pelos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico ligam-se de forma aleatória formando uma molécula tridimensional ramificada (GAO & FATEHI, 2019; LAURICHESSE & AVÉROUS, 2014; HOLLADAY *et al.*, 2007). A composição das subunidades poliméricas, peso molecular e as ligações formadas entre as unidades básicas apresentam alta variabilidade no que se refere à biomassa e ao processo de extração. O caráter amorfo concede à lignina uma ampla reatividade o que dificulta na determinação do comportamento quando aplicada em processos industriais (YOO *et al.*, 2020).

O fracionamento da biomassa lignocelulósica tem atraído muita atenção dos pesquisadores nos últimos anos devido à possibilidade da sua utilização como matéria-prima na produção de biocombustíveis. Segundo Chen & Wan (2018), a biomassa lignocelulósica é uma fonte renovável promissora para produzir biocombustíveis e produtos bioquímicos, entretanto, a sua natureza recalcitrante implica no pré-tratamento, antes de ser convertida.

2.2 Pré-tratamentos alcalinos

Os diferentes tipos de pré-tratamentos reduzem a recalcitrância da estrutura da biomassa lignocelulósica, separando a lignina da celulose. Estes processos aumentam a proporção da celulose na fibra, provocam mudanças nas ligações de hidrogênio, além de

permitir a dissolução da biomassa (RAMBO *et al.*, 2020; LAU *et al.*, 2017).

Estudos realizados por Rambo *et al.* (2020), visando a otimização de pré-tratamentos para a conversão de resíduos de coco em açúcares fermentáveis, alcançaram um teor de lignina na amostra *in natura* de, aproximadamente, 32,80%. Após a realização dos pré-tratamentos com H₂O₂ 3% (m/v), à 55 °C, durante 4h e NaOH 4% (m/v), à 70 °C, durante 3h, ambos na proporção biomassa/solvente de 1:20, este teor caiu para, cerca de, 20,80% e 14,39%, respectivamente.

Segundo Araújo *et al.* (2017), estudos realizados com a casca do coco, utilizando um pré-tratamento com H₂O₂ 7,35% (v/v) alcalinizado a pH 11,5, à temperatura ambiente, durante 1h, conseguiram solubilizar, cerca de, 15% da lignina inicial, enquanto que o pré-tratamento com H₂SO₄ 0,6M, à 121 °C, durante 15 minutos, sequencial ao tratamento NaOH 4% (m/v), à 121 °C, durante 30 minutos, não apresentou remoção significativa da fração de lignina.

3 | METODOLOGIA

3.1 Preparo da biomassa

A fibra do coco bruta foi pré-tratada fisicamente, passando pelas seguintes etapas: lavagem em água corrente para a remoção de substâncias solúveis presentes em sua superfície; secagem em estufa a 100 °C, em torno de 30 a 50 minutos a fim de garantir a perda de umidade; moagem para o aumento da superfície de contato e, peneiração aquedando a granulometria desejada na faixa de 32-60 mesh.

3.2 Determinação de extrativos

A remoção dos extrativos foi realizada de acordo com os procedimentos do National Renewable Energy Laboratory (NREL) utilizando o extrator Soxhlet para a remoção de substâncias que podem se tornar inibidores para as etapas subsequentes, como é o caso das ceras, terpenos e ácidos graxos. O processo ocorre em duas etapas, nas quais são utilizados cartuchos celulósicos preenchidos com a biomassa. Na primeira etapa, foram utilizados 190 mL de água ultrapura, durante 6 horas e, na segunda etapa, o procedimento foi repetido utilizando etanol, durante 4 horas.

3.3 Pré-tratamentos da lignina

A fibra do mesocarpo do coco foi submetida a diferentes tipos de pré-tratamentos utilizando hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, a saber:

- NaOH 2M e NaOH 5,16M

12,0 g da fibra do coco foram introduzidas em um reator inox juntamente com 240 mL de NaOH 2M e aquecidos em uma mufla (EDG 7000) à 200 °C, durante 50 minutos. Este

procedimento foi repetido com a substituição do solvente por NaOH 5,16M, com e sem a adição de 0,80 g de antraquinona (C₁₄H₈O₂), sendo a solubilização realizada anteriormente ao pré-tratamento à 80 °C durante 30 minutos.

- H₂O₂ 7,5% (v/v)

10,0 g de fibra de coco foram introduzidas em um erlenmeyer juntamente com 250 mL de H₂O₂ 7,5% (v/v), alcalinizado com NaOH 1M até atingir pH 11,5 e, aquecidos em incubadora orbital (TECNAL TE – 4200) a 60 °C, durante 120 minutos sob agitação de 150rpm.

- NaOH 2M + NaOH 2M e H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M

12,0 g de fibra de coco pré-tratadas com NaOH 2M e H₂O₂ 7,5% (v/v) foram submetidas a um novo tratamento utilizando 240 mL de NaOH 2M, à 200 °C, durante 50 minutos, em uma mufla (EDG 7000).

Após a realização de cada pré-tratamento mencionado acima, as amostras foram filtradas a vácuo. A fração líquida foi imediatamente direcionada para precipitação e purificação da lignina, a fim de evitar sua degradação, enquanto que, a fração sólida foi destinada para a análise dos açúcares fermentescíveis.

3.4 Caracterização da fibra *in natura* e pré-tratada

O procedimento foi realizado seguindo a metodologia proposta por Rocha (2014), onde 1,0 g de amostra foi macerada com 7,5 mL de H₂SO₄ 72% (m/m) em um béquer e, aquecida a 45 °C em um banho termostático, durante 10 minutos, seguindo-se da adição de 137,5 mL de água ultrapura e posterior autoclavagem, durante 30 minutos, a 120 °C. Em seguida, a fração sólida foi separada da fração líquida por filtração simples em papel de filtro qualitativo e ambas foram quantificadas para a determinação da lignina solúvel e insolúvel, respectivamente.

3.5 Cálculo da Solubilização dos componentes da fibra

A solubilidade dos materiais lignocelulósicos, celulose, hemicelulose e lignina, foram determinadas logo após a caracterização química de cada etapa para melhor análise dos resultados através da Equação 1:

$$S = 1 - \frac{m_{\text{Final}} \times y_{\text{Final}}}{m_{\text{Inicial}} \times y_{\text{Inicial}}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

onde:

S - Solubilização do componente (%);

mFinal - massa seca da fibra do coco no final de cada etapa (g);

mInicial - massa seca da fibra do coco no início de cada etapa (g);

yFinal- fração do componente na fibra do coco no final de cada etapa;

yInicial - fração do componente na fibra do coco no início de cada etapa.

3.6 Precipitação e purificação da lignina

A precipitação da lignina foi desenvolvida segundo o método proposto por Kim *et al.* (1987), no qual a amostra de licor negro, fração líquida, previamente obtida do pré-tratamento alcalino, foi acidificada com uma solução de H_2SO_4 72% (v/v) até atingir pH 2, aproximadamente. Em seguida, a mistura foi centrifugada para a separação das fases, onde o sobrenadante foi submetido a análise de Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e, o precipitado, foi lavado 3 vezes, com água destilada, seco em estufa e submetido à caracterização química.

3.7 Determinação de celulose e hemicelulose presente na lignina obtida

Amostras de 0,3 g de lignina foram transferidas para tubos de vidro e tratadas com 3 mL de H_2SO_4 72% (m/m), a 35 °C por 60 min. Em seguida, foram adicionadas 84 mL de água ultrapura e as amostras foram autoclavadas por 60 min, a 121 °C. Em seguida, a fração sólida foi separada da fração líquida por filtração em papel de filtro qualitativo e, ambas foram quantificadas para a determinação da lignina solúvel e insolúvel, respectivamente (CTBE, 2018).

4 | RESULTADOS

4.1 Caracterização química da fibra tratada

A Tabela 1 mostra os teores obtidos dos principais constituintes, celulose, hemicelulose e lignina total, além de cinzas e extrativos, da biomassa in natura e após os pré-tratamentos iniciais.

Constituintes	Fração mássica da fibra pré-tratada (%)									
	<i>In natura</i>		NaOH 2M		NaOH 5,16M		NaOH 5,16M / $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$		H_2O_2 7,5% (v/v)	
Celulose	42,99	± 4,50	51,56	± 3,54	41,00	± 0,67	41,44	± 0,85	46,16	± 0,92
Hemicelulose	13,84	± 0,70	11,01	± 0,62	14,21	± 0,09	14,55	± 0,09	13,82	± 0,70
Lignina	43,01	± 2,48	37,01	± 1,05	38,4	± 0,54	37,72	± 0,42	32,86	± 0,48
Cinzas	0,38	± 0,84	1,43	± 0,01	1,86	± 0,08	1,93	± 0,07	2,17	± 0,01
Extrativos	2,93	± 0,13	2,93	± 0,13	2,93	± 0,13	2,93	± 0,13	2,93	± 0,13

Tabela 1. Comparação entre as frações mássicas das fibras do coco in natura e pré-tratadas com NaOH 2M, NaOH 5,16M, NaOH 5,16M/ $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ e H_2O_2 7,5% (v/v).

A partir dos dados mostrados na Tabela 1, observou-se que nos pré-tratamentos com NaOH 2M, NaOH 5,16M e NaOH 5,16M/ $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, os valores referentes ao teor de lignina foram em torno de 38,0%, podendo-se inferir que, a utilização de solvente com

maior concentração e a adição de outro reagente não agregaram melhorias ao processo, somente aumentaram os custos e contribuíram com descartes, impactando no meio ambiente. Desse modo, com o intuito de alcançar maior remoção de lignina optou-se pela realização de um novo pré-tratamento das amostras previamente tratadas com NaOH 2M e com H₂O₂ 7,5% (v/v), adicionando em cada amostra, NaOH 2M.

A Tabela 2 mostra os teores obtidos dos principais constituintes, celulose, hemicelulose e lignina, além de cinzas e extrativos, da biomassa *in natura* e pré-tratadas com NaOH 2M + NaOH 2M e, H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M.

Constituintes	Fração mássica da fibra pré-tratada (%)		
	<i>In natura</i>	NaOH 2M +NaOH 2M	H ₂ O ₂ 7,5(v/v) +NaOH 2M
Celulose	42,99 ± 4,50	39,49 ± 0,44	54,09 ± 0,83
Hemicelulose	13,84 ± 0,70	6,91 ± 0,09	5,58 ± 0,09
Lignina	43,01 ± 2,48	24,94 ± 0,26	32,21 ± 0,83
Cinzas	0,38 ± 0,84	1,75 ± 0,06	1,42 ± 0,02
Extrativos	2,93 ± 0,13	2,93 ± 0,13	2,93 ± 0,13

Tabela 2. Comparação entre as frações mássicas das fibras do mesocarpo do coco *in natura* e pré-tratadas com NaOH 2M+NaOH 2M e H₂O₂ 7,5% (v/v)+NaOH 2M.

Ao comparar os resultados dos pré-tratamentos com NaOH 2M + NaOH 2M e, com H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M, observou-se que este último apresentou pequenas alterações quanto ao teor de lignina (de 32,86% para 32,21%). Já o pré-tratamento com NaOH 2M + NaOH 2M mostrou-se mais eficiente, uma vez que o teor de lignina reduziu de 37,01% para 24,94%. As amostras de fibra do mesocarpo do coco após os pré-tratamentos apresentaram perdas mássicas que contribuíram para a solubilização dos constituintes, cerca de, 27,24% (NaOH 2M), 29,75% (H₂O₂ 7,5% (v/v)), 48,74% (NaOH 2M + NaOH 2M) e 12,00% (H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M).

A Tabela 3 mostra os percentuais de solubilização da lignina nos pré-tratamentos realizados com a fibra do mesocarpo do coco.

Pré-tratamento	Solubilização da lignina (%)
NaOH 2M	23,43
NaOH 5,16M	29,94
NaOH 5,16M /C ₁₄ H ₈ O ₂	21,47
H ₂ O ₂ 7,5% (v/v)	22,73
NaOH 2M + NaOH 2M	51,57
H ₂ O ₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M	40,43

Tabela 3. Comparação entre os teores de solubilização de lignina na fibra do mesocarpo do coco pré- tratado com NaOH 2M, NaOH 5,16M, NaOH 5,16M /C₁₄H₈O₂, H₂O₂ 7,5% (v/v), NaOH 2M + NaOH 2M e H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M.

Ao se comparar aos valores da solubilização da lignina, mostrados na Tabela 3, verificou-se que a maior remoção de lignina ocorreu com o pré-tratamento sequencial NaOH 2M + NaOH 2M, com, cerca de, 51,57%. O pré-tratamento H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M não apresentou grandes variações na fração mássica de lignina, conseguindo solubilizar, cerca de, 40,43% de lignina, devido à perda mássica nas duas etapas. Segundo Rambo *et al.* (2020), o pré-tratamento com NaOH 3% (m/v), à 70 °C, em resíduos de coco, durante 3 horas, conseguiu remover, aproximadamente, 80% de lignina.

4.2 Obtenção de lignina a partir dos pré-tratamentos

A Tabela 4 mostra os valores de obtenção de lignina nos pré-tratamentos realizados na fibra do mesocarpo do coco, quanto à massa, concentração de lignina no licor negro, assim como seu percentual.

Pré-tratamento	Massa lignina precipitada (g)	Concentração de lignina no licor negro (g/L)	% de lignina obtida
NaOH 2M	2,36	9,83	45,71
NaOH 5,16M	1,28	5,33	24,78
NaOH 5,16M /C ₁₄ H ₈ O ₂	3,66	15,24	70,87
H ₂ O ₂ 7,5% (v/v)	0,40	1,01	7,83
NaOH 2M + NaOH 2M	2,60	10,78	50,38
H ₂ O ₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M	2,40	9,37	46,50

Tabela 4. Comparação entre os valores de massa, concentração e porcentagem de lignina durante os pré-tratamento realizados.

Com os resultados mostrados na Tabela 4, observou-se que a concentração de lignina obtida no pré-tratamento NaOH 2M + NaOH 2M não apresentou alterações

significativas em relação ao NaOH 2M, cujo aumento de massa de lignina precipitada foi de, aproximadamente, 4,67%. No pré-tratamento com H_2O_2 7,5% (v/v) + NaOH 2M foram obtidos, cerca de, 9,37 g/L de lignina (aumento de 38,67 %). Além disso, verificou-se que, dentre os pré-tratamentos realizados de forma isolada, os que utilizaram NaOH 2M e NaOH 5,16M/ $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$, apresentaram as maiores concentrações de lignina no licor negro, entretanto neste último, observou-se a presença de pequenos cristais, atribuídos, provavelmente, à antraquinona não solubilizada, o que implicou em erros de quantificação.

A Figura 1 mostra uma comparação entre as diferentes ligninas obtidas a partir da fibra do mesocarpo do coco, nos pré-tratamentos utilizando NaOH e H_2O_2 .

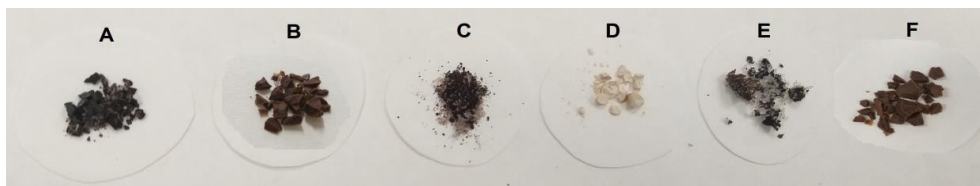


Figura 1. Comparação entre as ligninas obtidas a partir dos pré-tratamentos com (A) NaOH 2M, (B) NaOH 2M+NaOH 2M, (C) NaOH 5,16M, (D) H_2O_2 7,5% (v/v); (E) NaOH 5,16M / $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ e (F) H_2O_2 7,5% (v/v)+NaOH 2M.

Dentre as amostras de lignina mostradas na Figura 1 observou-se, na amostra E (NaOH 5,16M/ $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$), a presença de cristais mais claros junto à lignina, naturalmente preta. A amostra D (H_2O_2 7,5% (v/v)) foi a que mais se diferenciou das outras, pelo fato da utilização de peróxido de hidrogênio como solvente no pré-tratamento, acreditando-se que, durante o experimento ela sofreu um branqueamento.

Bes *et al.* (2019) conseguiram 11,07 g/L de lignina a partir do licor negro obtido a partir da polpação com NaOH 0,5M, proveniente da mistura de fibra de aruda e palha de arroz.

4.3 Determinação de celulose e hemicelulose presente na lignina obtida

A Tabela 5 mostra a comparação entre a fração mássica das ligninas obtidas e a lignina comercial, quanto aos teores de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas.

Constituintes	Fração mássica da lignina precipitada (%)				
	NaOH 2M	NaOH 2M + NaOH 2M	H ₂ O ₂ 7,5% (v/v)	H ₂ O ₂ 7,5% (v/v)+NaOH 2M	Lignina comercial
Celulose	9,3 ± 1,7	8,8 ± 0,4	1,5 ± 0,2	9,6 ± 0,5	4,9 ± 0,1
Hemicelulose	2,1 ± 0,1	5,0 ± 0,1	2,6 ± 0,0	2,1 ± 0,0	1,1 ± 0,0
Lignina	92,4 ± 3,2	98,3 ± 2,3	89,4 ± 7,2	83,6 ± 1,1	84,6 ± 0,1
Cinzas	1,1 ± 0,0	2,8 ± 0,0	5,4 ± 0,0	3,9 ± 0,0	9,5 ± 0,0

Tabela 5. Comparação das composições entre a lignina comercial e as ligninas extraídas dos pré-tratamentos realizados no presente trabalho, após a etapa de purificação.

Ao analisar os dados da Tabela 5, verificou-se que as frações da lignina apresentaram valores próximos em todas as amostras, com exceção da NaOH 2M + NaOH 2M, que obteve 98,3%. A fração de cinzas na lignina comercial mostrou-se mais expressiva quando comparada às ligninas obtidas neste trabalho, podendo ser justificada por conta das variações das condições climáticas e de solo, durante o plantio. Quanto às frações dos demais constituintes, celulose e hemicelulose, foram obtidos cerca de, 11,4% (NaOH 2M), 13,8% (NaOH 2M + (NaOH 2M)), 4,1% (H₂O₂ 7,5% (v/v)) e 11,7% (H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M), enquanto que a lignina comercial apresentou, cerca de, 6,0%, salientando-se que o pré-tratamento com H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M apresentou teor de pureza mais próximo ao da lignina comercial.

Melo (2015) trabalhou com pré-tratamento do endocarpo do fruto de macaúba, utilizando NaOH 1M, durante 2 horas, e conseguiu obter 60,7% de lignina total.

4.4 Espectroscopia UV/Vis

A Figura 2 mostra o espectro do UV-vis da lignina solúvel nos pré-tratamentos NaOH 2M, NaOH 2M + NaOH 2M, H₂O₂ 7,5% (v/v) e H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M.

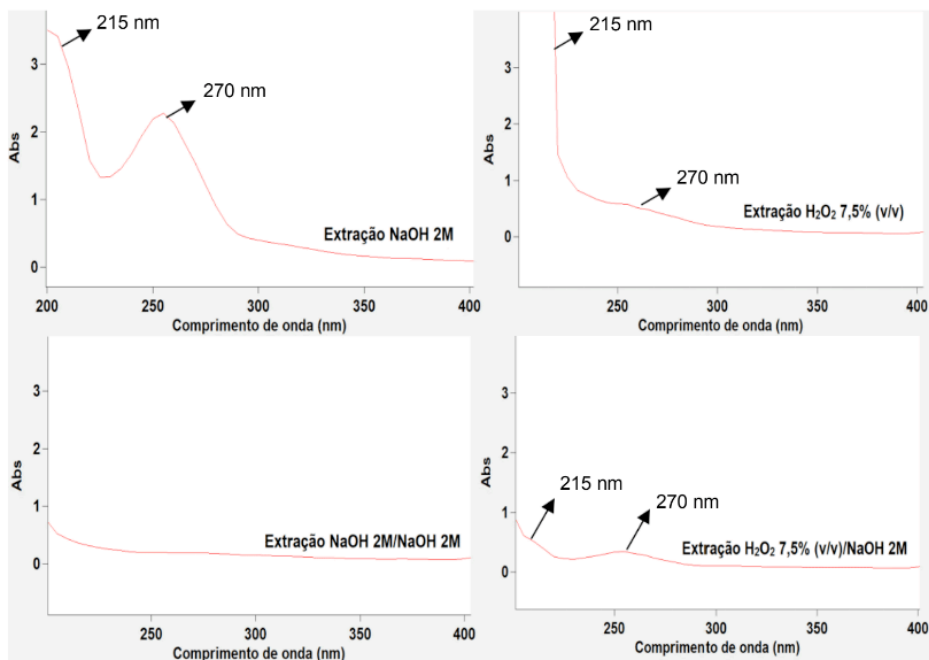


Figura 2. Espectrograma de UV-vis da lignina solúvel, sobrenadante do precipitado de lignina insolúvel, obtida a partir dos tratamentos, NaOH 2M, NaOH 2M + NaOH 2M, H₂O₂ 7,5% (v/v) e H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M, na fibra do mesocarpo do coco.

Os espectros mostrados na Figura 2 apresentaram duas regiões, a primeira, situada no comprimento de onda correspondente a 215 nm, indicando que a amostra possui lignina tipo S, e a segunda, em 270 nm, referente à absorção de unidades – CH=CHCOOH, indicando a presença de ácidos carboxílicos representativos de fenilpropanóides (XU *et al.*, 2008; GOLDSCHIMIDT, 1971). Nos pré-tratamentos NaOH 2M e H₂O₂ 7,5% (v/v), estas duas regiões estão mais evidenciadas indicando que parte da lignina extraída da fibra do mesocarpo do coco não foi precipitada e ainda está presente no licor. Quanto aos pré-tratamentos NaOH 2M + NaOH 2M e H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M, as regiões apresentaram pouca significância, evidenciando que a precipitação foi eficiente devido a ausência de lignina solúvel no licor sobrenadante do tratamento.

51 CONCLUSÕES

As ligninas obtidas nos pré-tratamentos realizados apresentaram similaridades em relação à lignina comercial. O pré-tratamento com NaOH 2M + NaOH 2M obteve maior solubilização da lignina, cerca de 51,57%. Contudo, a concentração de lignina presente no licor durante a segunda etapa foi, cerca de, 10,78 g/L, enquanto no primeiro tratamento foi de 9,83 g/L, representando um aumento de apenas 4,67% em massa da lignina precipitada.

Desse modo, torna-se necessário realizar um estudo sobre a produção de lignina em uma única etapa com um maior tempo de reação, a fim de verificar se é compensatória esta nova etapa, além de pesquisar as prováveis causas que justifiquem esta baixa taxa obtenção de lignina.

Os resultados obtidos a partir da Espectrometria UV/Vis confirmaram a presença da lignina solúvel no licor após a sua precipitação, além de identificar a presença da lignina tipo S nas amostras. Nos pré-tratamentos com NaOH 2M + NaOH 2M e H₂O₂ 7,5% (v/v) + NaOH 2M, não se observaram a presença da lignina solúvel no licor residual após a precipitação, indicando que toda a lignina extraída foi precipitada.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, C. K. C.; CAMPOS, A. A. O.; PADILHA, C. E. A.; SOUSA JÚNIOR, F. C.; NASCIMENTO, R. J. A.; MACEDO, G. R.; SANTOS, E. S. Enhancing enzymatic hydrolysis of coconut husk through *Pseudomonas aeruginosa* AP 029/GLVIIA rhamnolipid preparation. **Bioresource Technology**, 2017.

BANU, J.R.; KAVITHA, S.; KANNAH, R.Y.; DEVI, T.P.; GUNASEKARAN, M.; KIM, S.H.; KUMAR, G. A review on biopolymer production via lignin valorization, **Bioresour. Technol.**, 121790, 2019.

BES, K.; LEMÕES, J. S.; SILVA, C. F. L.; SILVA, S. D. A. Extração e caracterização da lignina proveniente do pré-tratamento de biomassa para produção de etanol de 2ª geração. **Eng Sanit Ambient**, v.24, n.1, 55-60, 2019.

BURUIANA, C.T.; VIZIREANU, C.; GARROTE, G.; PARAJÓ, J.C. Optimization of corn stover biorefinery for coproduction of oligomers and second-generation bioethanol using non-isothermal autohydrolysis. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 32– 39, 2014.

CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K. S.; ROCHA, M. S. R. S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; GOMES, M. A. Composição da fibra da casca do coco verde in natura e após pré-tratamentos química. **Engvista**, v. 19, n.1, p. 99, Janeiro, 2017.

COLARES, C. J. G.; PASTORELE, T. C. M.; CORADIN, V. T. R.; COMARGOS, J. A. A.; MOREIRA, A. C. O.; RUBIM, J. C.; BRAGA, J. W. B. Exploratory analysis of the distribution of lignin and cellulose in woods by Raman imaging and chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 6, p. 1297–1305, 2015.

CHEN, Z.; WAN, C. Ultrafast fractionation of lignocellulosic biomass by microwave- assisted deep eutectic solvent pretreatment. **Bioresource technology**, v. 250, p. 532- 537, 2018.

CHI, Z.; HAO, L.; DONG, H.; YU, HAN; LUI, H.; YU, HONGBING. The innovative application of organosolv lignin for nanomaterial modification to boost its heavy metal detoxification performance in the aquatic environment. **Chemical Engineering Journal**, 382, 122789, 2020.

CTBE – Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol. **Curso de Caracterização Química do Bagaço e Palha da Cana-De-Açúcar**. Campinas, SP, 2018.

GAO, W; FATEHI, P. Lignin for polymer and nanoparticle production: Current status and challenges. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 97, 2827–2842, 2019.

GOLDSCHMIDT, O. Ultraviolet Spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H, (Ed). **Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions**. Oxford: Wiley- Interscience, p. 241-266, 1971.

GONÇALVES, F. A; RUIZ, H. A; SANTOS, E. S; TEIXEIRA, J. A; MACEDO, G. R. Valorization, Comparison and Characterization of Coconuts Waste and Cactus in a Biorefinery Context Using $\text{NaClO}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ and Sequential $\text{NaClO}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ /Autohydrolysis Pretreatment. **Waste and Biomass Valorization**, 2018.

HOLLADAY, J. E; WHITE, J. F; BOZELL J. J; JOHNSON, D. **Top value-added chemicals from biomass**-Volume II—Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin, Pacific Northwest National Lab (PNNL), Richland, WA (United States), 2007.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório IBÁ 2019**. Pöyry Consultoria em Gestão e Negócios Ltda., 2019.

KIM, K. H.; DUTTA, T.; SUN, J.; SIMMONS, B.; SINGH, S. Biomass pretreatment using deep eutectic solvents from lignin derived phenols. **Green chemistry**, v. 20, n. 4, p. 809-815, 2018.

LAURICHESSE, S; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, 39, 1266-1290, 2014.

LAU, B. B. Y.; YEUNG, T.; PATTERSON, R. J.; ALDOUS, A. L. A Cation Study on Rice Husk Biomass Pretreatment with Aqueous Hydroxides: Cellulose Solubility Does Not Correlate with Improved Enzymatic Hydrolysis. **ACS Sustainable Chem. Eng.**, 5, 5320-5329, 2017.

NUNES, L. A.; SILVA, M. L. S.; GERBER, J. Z.; KALID, R. A. Waste green coconut shells: Diagnosis of the disposal and applications for use in other products. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, 2020.

OLIVEIRA, F. P. **Enriquecimento de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações da lignina kraft alcalina obtidas por fracionamento por solventes**. Dissertação de mestrado, UNICAMP, Campinas, 2020.

RABELO, S. C.; AMEZQUITA, N. A. F; ANDRADE, R. R; MACIEL FILHO, R; COSTA, A. C. Ethanol production from enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse pretreated with lime and alkaline hydrogen peroxide. **Biomass & Bioenergy**, 35, 7, 2600-2607, 2011.

RAMBO, M. K. D; MELO, P. M; FERREIRA, M. M. C; RAMBO, M. C. D; BERTOUL, D. A; MOTA, V. L. Optimization of Alkaline, Acidic, Ionic Liquid and Oxidative Pretreatments for Coconut Waste Conversion into Fermentable Sugars. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 31, No. 5, 904-915, 2020.

SHER, F.; IQBALB, S. Z.; LIUC, H.; IMRAND, M.; SNAPE, C. E. Thermal and kinetic analysis of diverse biomass fuels under different reaction environment: A way forward to renewable energy sources. **Energy Conversion and Management**, 2019.

THAKUR, V.K; THAKUR, M.K; RAGHAVAN, P; KESSLER, M.R. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review, **ACS Sustain. Chem. Eng.**, 2, 1072–1092, 2014.

THAKUR, V.K; THAKUR, M.K. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review, **Int. J. Biol. Macromol.**, 72, 834–847, 2015.

WANG, H; PU, Y; RAGAUSKAS, A; YANG, B. From lignin to valuable products- strategies, challenges, and prospects, **Bioresour. Technol.** 271, 449–461, 2019.

XU, F.; JIANG, J.X.; SUN, R.C.; TANG, J.N.; SUN, J.X.; SU, Y.Q. Fractional isolation and structural characterization of mild ball-milled lignin in high yield and purity from *Eucommia ulmoides* Oliv. **Wood Science Technology**, v. 48, p. 211-226, 2008.

YOO, C. G.; MENG, X.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: a comprehensive review. **Bioresource Technology**, p. 122784, 2020.

CAPÍTULO 7

EL TAMAÑO DE LA PARTÍCULA DE BAMBÚ ANGUSTIFOLIA “BAMBUSOIDEAE” FACTOR DETERMINANTE DEL PORCENTAJE DE CELULOSA EXTRAIDO

Data de aceite: 01/04/2021

Willam Esparza

Universidad Técnica del Norte, Facultad de
Ingeniería en Ciencias Aplicadas/Carrera de
Textiles
Ibarra - Ecuador

Luís Chamorro

Universidad Técnica del Norte, Facultad de
Ingeniería en Ciencias Aplicadas/Carrera de
Textiles
Ibarra - Ecuador

Wilson Herrera

Universidad Técnica del Norte, Facultad de
Ingeniería en Ciencias Aplicadas/Carrera de
Textiles
Ibarra - Ecuador

RESUMEN: El bambú angustifolia “Bambusoideae” es una gramínea utilizada en su mayor parte en la construcción por sus propiedades de resistencia y flexibilidad, el objetivo de esta investigación fue retirar la base de celulosa de bambú con la lignina de su estado natural, obteniendo base de celulosa necesaria como materia prima en la fabricación de fibra textil y papelería. El procedimiento empleado fue alcalino, mediante hidróxido de sodio, inicia con la trituración del bambú en el equipo escogido como molino que en su interior contiene dos platos circulares con dientes, posteriormente es introducido en un reactor de alta temperatura de 20 cm de longitud y 5 cm de diámetro con movimiento vertical, calentado exteriormente

en aceite térmico, con una temperatura de 150 y tiempo 6 horas, hidróxido de sodio 50% en relación al peso del bambú, relación de baño 1:10 y partículas de 20, 15, 5 y 0,05 mm. Concluyendo que el mejor resultado encontrado fue 44,84 % de base de celulosa de bambú utilizando una partícula de 15 mm y un residuo de lignina 56,80% en relación a las otras muestras, y a medida que disminuimos el tamaño de partícula a 0,05 mm disminuye el porcentaje de base de celulosa disminuye a 23,61% aumentando el porcentaje de lignina a 76,39%, se observa que los datos de las muestras tienen distribuciones normales, con una confiabilidad del 95% ($p>0.05$).

PALABRAS CLAVE: Celulosa, lignina, Bambú angustifolia “Bambusoideae”, hidróxido de sodio.

ABSTRACT: Bamboo angustifolia “Bambusoideae” is a grass used for the most part in construction due to its resistance and flexibility properties. The objective of this research was to remove the bamboo cellulose base with the lignin from its natural state, obtaining cellulose base Necessary as a raw material in the manufacture of textile fiber and stationery. The procedure used was alkaline, using sodium hydroxide, it begins with the crushing of the bamboo in the equipment chosen as a mill that contains two circular plates with teeth, later it is introduced into a high temperature reactor of 20 cm in length and 5 cm in diameter with vertical movement, externally heated in thermal oil, with a temperature of 150 °C and time 6 hours, sodium hydroxide 50% in relation to the weight of the bamboo, bath ratio 1:10 and particles of 20, 15, 5 and 0.05 mm. Concluding that the best result found was 44.84%

bamboo cellulose base using a 15 mm particle and a 56.80% lignin residue in relation to the other samples, and as we decrease the particle size to 0,05 mm decreases the percentage of cellulose base decreases to 23.61% increasing the percentage of lignin to 76.39%, it is observed that the data of the samples have normal distributions, with a reliability of 95% ($p > 0.05$).

KEYWORDS: Cellulose, lignin, Bamboo angustifolia “Bambusoideae”, sodium hydroxide.

1 | INTRODUCCIÓN

La fibra textil de bambú contiene alto derivado celulósico. Esto ha ocasionado un incremento de su uso en la industria textil por ser sostenible, amigable con el ambiente, antimicrobiano, anti rayos UV, entre otros. (Rosero, Rosero, Esparza y Esparza, 2017). El Bambú angustifolia “Bambusoideae”, es una gramínea no leñosa, crece en las regiones cálidas tropicales y subtropicales, es utilizado por sus cualidades que posee. La caña guadua angustifolia, se desarrolla muy bien desde el nivel del mar hasta los 1.600 msnm, pero también crece en buenas condiciones hasta los 2.000 msnm. Por encima de esta altura los rendimientos son más bajos. (INBAR, 2015).

Son fibras naturales que provienen de un proceso de biopolimerización de una materia prima celulósica, proceden de polímeros naturales modificados y pueden ser base de celulosa o proteínica (Lavado, 2013). Se ha desarrollado investigaciones como los resultados de las mediciones donde, Los resultados mostraron que las vigas de bambú laminadas con pegamento que tienen láminas de tipo curva son más fuertes, más rígidas y más dúctiles en comparación con las del tipo de láminas rectangulares (Mujiman, Priyosulistyo, Sulistyo, & Prayitno, 2014), además se encontró que el agua de la caña guadua en calidad es superior a la del río y se establece como agua apta para el consumo humano, además de que en invierno una hectárea obtuvo 20205,5 litros de agua y en verano 6827,5 litros de agua. (Davila, 2013). Con la guadua angustifolia como materia prima en la obtención de base de celulosa, es un polímero orgánico, consta de unidades anhidroglucosa unidas por un enlace de oxígeno formando cadenas moleculares largas, hidrolizada a D-glucosa unidas por enlaces glicosídicos B (1,4). El grado de polimerización es de 1000 para pulpa de madera, hasta 3000 para fibras de algodón Jiménez et al (2011). La composición esta por un 60-80 % de celulosa y hemicelulosa, un 5 – 20 % de lignina, hasta un 5 % de pectina y agua (Morán, Vazquez y Cyras, 2008). Mientras (Garcia Garcia, Bordado, Dopico y Cordero, 2013) utilizó bagazo integral fue sometido a un proceso de cocción a la soda, utilizando un 16 % de Na_2O sobre pulpa, en el mismo digestor utilizado anteriormente a una temperatura de 160 °C, tiempo de 45 minutos e hidromódulo de 1:6. Mientras (Da Silva, De Oliveira, Da Silva Neto, Pimentel, & Do Santos, 2015) concluye que las pulpas con mayores concentraciones de hemicelulosas forman papel con menor volumen, mayor resistencia al drenaje y mayor resistencia a la tracción.

2 | METODOLOGÍA

La metodología utilizada es científica experimental, apoyada con el método comparativo entre los diferentes tamaños de partículas utilizadas para la obtención de base de celulosa de bambú.

En el proceso realizado se tomó en cuenta el método aplicado por la investigación de (Rosero et al, 2017) en que indica para la obtención de base de celulosa de bambú se utilizó el método alcalino utilizando hidróxido de sodio en escamas utilizando normas y adaptaciones a nuestro medio. Los resultados obtenidos fueron analizados en el laboratorio de la carrera de textiles de la Universidad Técnica del Norte aplicando técnicas estadísticas de tendencia central, dispersión y confiabilidad.

Los equipos utilizados son: Molino triturador manual construcción nacional sin marca. Balanza de precisión 0,0001g marca Radwag. Equipo de secado Vacuum Drying oven, 220 Voltios y 15 amperios. Autoclave de tintura marca Renigal española N°194/1369, Modelo ST tipo D 220 voltios, 22 KW, 10 amperios, 43/86 Lnm/min. Vasos de precipitación de 100 y 150 MI y Una cernidora de nylon. Los materiales utilizados son: Hidróxido de sodio en escamas 99,99% de concentración.

El proceso de obtención, de base de celulosa de bambú angustifolia “Bambusoideae”, inicia con la materia prima, proveniente del sector de lita, Provincia de Imbabura. Con las características, longitud 9 m, diámetro 10 cm, secado al ambiente de color amarillo, se cortó en tirillas angostas de 50 cm y utilizando pinza manual se corta en pequeños fragmentos de 1,5 cm, para alimentarse al molino, en su interior, contiene un tornillo sin fin, que traslada a los fragmentos hacia adelante, donde se encuentran dos discos con dientes en su interior regulados entre sí que giran en forma circular produciendo partículas más pequeñas de 20 x 20 mm, 15 x 1mm, 5 x 1mm, 0,05 x 0,05mm indicados en la figura 1.



Figura 1. Proceso de obtención de bambú triturado

A continuación, se colocaron las partículas en el equipo autoclave, que contiene reactores cilíndricos para alta temperatura de longitud 20 cm y diámetro 5 cm, en su interior contiene una canastilla con movimiento vertical de acero inoxidable, además se coloca agua, con una relación de baño 1:10 y un porcentaje de 50% de hidróxido de sodio en escamas, en relación al peso del material bambú, una vez sellado el reactor, se coloca en el interior del autoclave, que contiene aceite térmico y se calienta con corriente eléctrica 220 V, Una vez introducido se deja con movimiento durante 6h y se retiran los reactores donde se observa la lignina disuelta con el agua de color café pardo y se procede a filtrar, en un cernidero de nylon plástico reteniendo la celulosa, se lava, en una corriente de agua y se seca en el equipo vacuun oven a 115 durante una hora, luego se extrae las muestras y se deja en reposo a un ambiente a 19 y 71 % HR. Para conocer el porcentaje de lignina extraído se coloca en los frascos de precipitación la solución color pardo extraída, se evapora utilizando una cocineta eléctrica a 110 V, durante 120 minutos a baño María, para pesar en la balanza digital; los porcentajes de base de celulosa fueron obtenidos aplicando la ecuación 1.

$$\% = \frac{\text{peso obtenido}}{\text{peso inicial}} \times 100 \quad \text{Ecuación 1.}$$

En la figura 2. Se demuestra la metodología implementada, del proceso desde la

trituration del bambú, canastilla de almacenamiento, autoclave de calentamiento, lignina obtenida, base de celulosa separada y lavada, mufla de secado para celulosa, cocineta eléctrica para separar la lignina del agua y los cuatro tipos de celulosa obtenidos, indicados en la figura 2.



Figura 2. Proceso de obtención de base de celulosa de bambú, en relación al tamaño de partícula

Los datos encontrados se analizaron utilizando el programa estadístico Past 3 para encontrar la confiabilidad de sus datos

3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del proceso obtenido con todos sus parámetros se detallan en la tabla

1. Donde se observa, que al utilizar 50% de hidróxido de sodio, tiempo 6 h, con una relación de baño 1:10, en relación al peso del material de bambú y variando el tamaño de partícula, tiene una variación en sus porcentajes, porque, mientras más pequeñas las partículas, se desintegra más la lignina de su alrededor, la que mantiene unido las microfibras de celulosa y otorga resistencia al bambú.

Peso de bambú (g)	Tamaño de la partícula (mm)	Hidróxido de sodio (g)	Relación de baño 1:10 (mL)	Tiempo (h)	Base de celulosa (g)	Lignina e hidróxido de sodio (g)	Base de celulosa (%)	Lignina (%)
10,130	20	50	100	6	4,376	10,921	43,198	56,802
10,010	15	50	100	6	4,489	10,991	44,845	55,155
10,921	5	50	100	6	3,670	18,321	33,605	66,395
10,991	0,05	50	100	6	2,595	15,567	23,610	76,390

Tabla 1. Diseño experimental y resultados de Porcentajes de base de celulosa de bambú y lignina en relación al tamaño de la partícula

Para confirmar el pronóstico, se ejecutó mediante el software Past 3 y se realizó la validación de los datos en, peso de bambú, tamaño de partícula, base de celulosa, lignina e hidróxido de sodio. Ejecutando el análisis test de normalidad y análisis de variación para conocer la confiabilidad de los datos, observando que las tomas de las muestras son distribuciones normales que se encuentran dentro de lo normal, con una confiabilidad del 95% ($p > 0.05$) detallada en la tabla 2.

Análisis	Peso de bambú (g)	Tamaño de partícula (mm)	Base de celulosa (g)	Lignina e hidróxido de sodio (g)
N	4	4	4	4
Shapiro-Wilk W	0,8171	0,9493	0,8855	0,8622
p(normal)	0,1365	0,7115	0,3628	0,2681
Anderson-Darling A	0,428	0,22	0,3194	0,352
p(normal)	0,1407	0,6058	0,3181	0,2505
p(Monte Carlo)	0,1546	0,7576	0,3847	0,3048
Jarque-Bera JB	0,6352	0,4493	0,5109	0,5004
p(normal)	0,7279	0,7988	0,7746	0,7786
p(Monte Carlo)	0,1932	0,5834	0,4007	0,4229

Tabla 2. Normalidad y confiabilidad de los resultados

Al analizar el coeficiente de variación de los datos, mediante el método blox plot, se encuentra que la base de celulosa y la lignina e hidróxido de sodio tienen una desviación alta inferior y superior respectivamente, seguramente se debe por el aumento de residuo obtenido luego de la separación de la celulosa entre 10,921 hasta 18,321 g mientras las partículas en el orden de 0,05 a 20 mm se encuentran en proporción normal y la variación en relación al peso de bambú y base de celulosa obtenida, se encuentran dentro de lo normal por los pesos utilizados de bambú entre 10, 991 y 10,010 g y la celulosa obtenida entre 2,595 hasta 4,489 g demostrado en la figura 3.

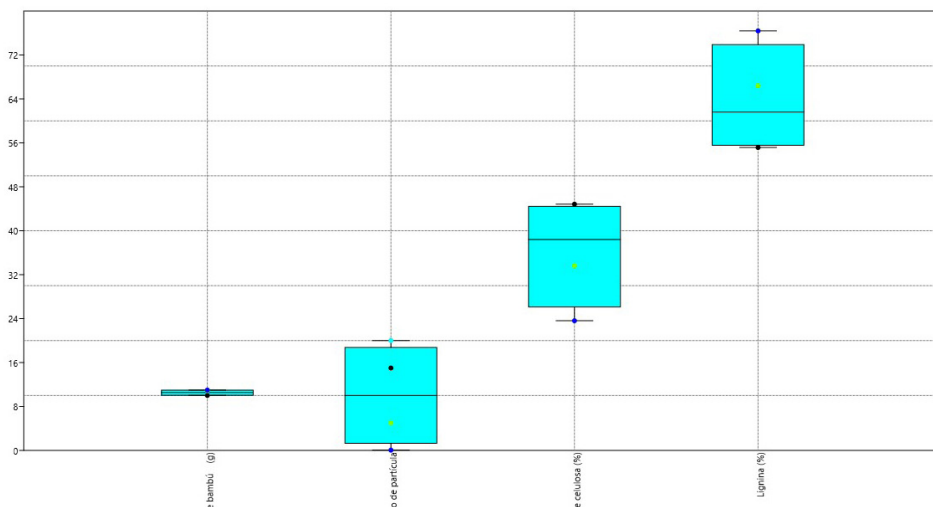


Figura 3. Análisis de la varianza de los datos utilizando el método bar chat / plot

Analizando por método Matrix, con un tamaño de partícula de 20 mm detallado de (color rojo), tiene relación en mayor separación de la lignina e hidróxido de sodio en el orden de 10,921 g (color tomate), a medida que disminuye la partícula en 0,05 mm detallado de (color azul eléctrico) disminuye la celulosa obtenida en 2,595 g (color azul eléctrico), manteniendo una relación directa demostrado en la figura 4.

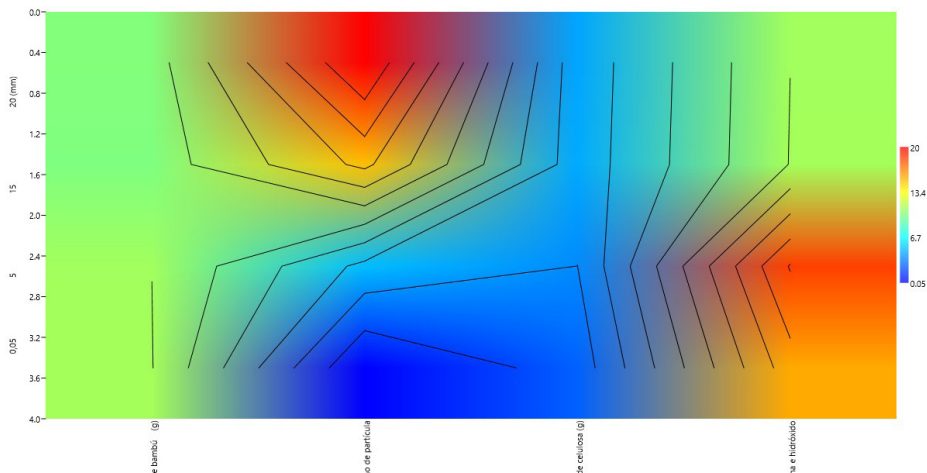


Figura 4. Similitud y relación entre los datos de las muestras

La tendencia, cómo evoluciona la base de celulosa y la separación de lignina, en relación al tamaño de la partícula, indica que al disminuir el tamaño de la partícula de 20 a 0,05 mm también disminuye la base de celulosa de 4,376 a 2,595 g, es decir son directamente proporcionales entre ellos, caso contrario sucede con la lignina separada de la base de celulosa aumentando de 10,921 a 15,567 g respectivamente, siendo indirectamente proporcional a la celulosa y al tamaño de la partícula como se indica en la figura 5.

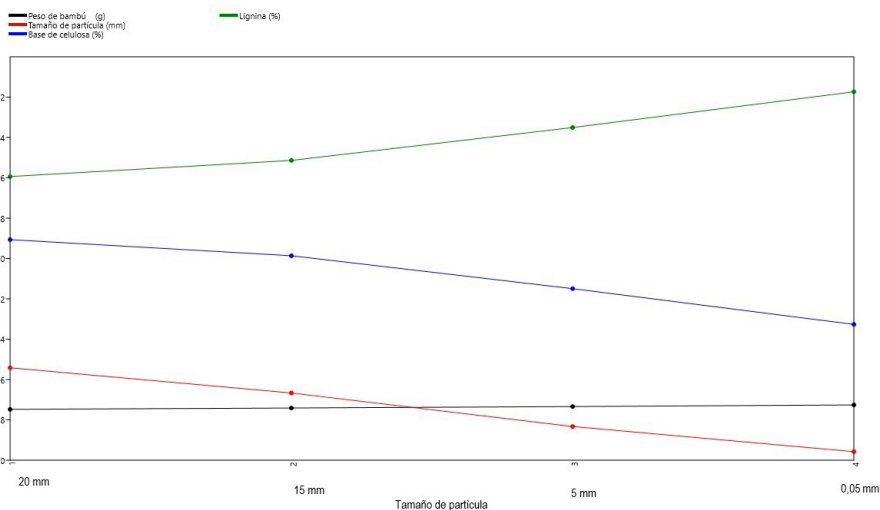


Figura 5. Evolución de la base de celulosa y lignina

Según la investigación de (Larrotta, 2015). Con el contenido de celulosa obtenido del bagazo de la caña de azúcar en un porcentaje de 42%. Cotejando con los obtenidos en esta investigación es muy similar a los porcentajes de base de celulosa de bambú con respecto al tamaño de la partícula y lignina, indicando que existe una tendencia a disminuir la celulosa de 43,19 a 23,61% mientras se disminuye el tamaño de la partícula de 20 a 0,05 mm. Caso contrario ocurre con el residuo de lignina aumentando de 56,80 a 76,39%. Esto posiblemente sucede, porque mientras más grande la partícula de bambú a procesar tiene mayor resistencia a la solución de hidróxido de sodio utilizada con 50g no permitiendo el ingreso a los espacios intermoleculares, mientras la partícula pequeña es desintegrada en mayor proporción. Por esta razón se consigue un mayor porcentaje de celulosa como se demuestra en la figura 6.

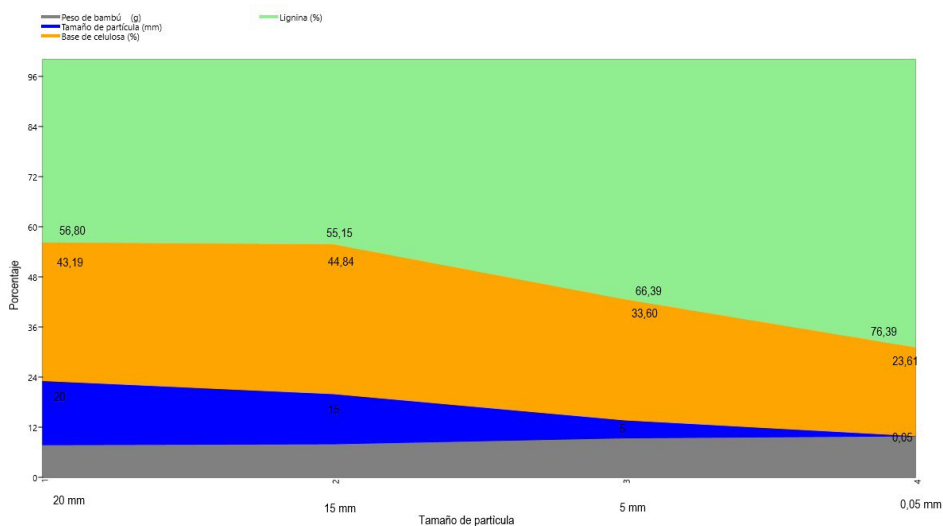


Figura 6. Porcentaje de base de celulosa y lignina en relación al tamaño de partícula

4 | CONCLUSIONES

- Al desarrollar la investigación se obtuvo resultados indicando que el porcentaje de base de celulosa máximo alcanzado es 44,84% utilizando un tamaño de partícula de 15 mm comparando con las demás muestras 20, 5 y 0,05 mm, demostrando que mientras disminuye la partícula a 0,05 mm se consigue menos celulosa llegando al 23,61% y aumentando el porcentaje del residuo de lignina desprendido del bambú a 76,39%, probablemente se debe a la dureza del bambú que lo recubre y concentración de hidróxido de sodio de 50% en relación a su peso utilizado que destruye la base de celulosa obteniendo porcentajes bajos.

REFERENCIAS

Da Silva, J., De Oliveira, R., Da Silva Neto, A., Pimentel, V. C., & Do Santos, A. D. (2015). Extraction, Addition and Characterization of Hemicelluloses from. *Procedia Materials Science*, 8, 793-801. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.137>

Davila, P. R. (2013). Percepciones locales versus evidencia científica sobre la relación entre el bambú y el agua en el Cantón Bucay, Provincia del Guayas, Ecuador. *Tesis de Maestría no publicada*. Cuenca, Azuay, Ecuador: Universidad de Cuenca. Recuperado el 24 de 12 de 2018

García García, L., Bordado, L. E., Dopico, R. D., & Cordero, F. D. (Enero-abril de 2013). Obtención de celulosa microcristalina a partir del bagazo de la caña de azúcar. *ICIDGA. Sobre los derivados de la caña de azúcar*, 47(1), 57-63. Recuperado el 25 de 12 de 2018, de <https://www.redalyc.org/pdf/2231/223126409008.pdf>

INBAR. (Abril de 2015). Estudio de la cadena desde la producción al consumo del bambú en Ecuador con énfasis en la especie *Guadua angustifolia*. 4-196. (A. Soria, Ed.) Quito, Pichincha, Ecuador: Red internacional de bambú y ratán, INBAR. Recuperado el 24 de 12 de 2018, de <https://www.industrias.gob.ec/wp-content/uploads/2017/06/GABAR-Cadena-Bambu-Ecuador.pdf>

Jiménez, G., & et al. (Diciembre de 2011). Obtención de carboximetil celulosa usando leña como materia prima. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 12(6). Recuperado el 25 de Mayo de 2017, de <http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/DIC11/genire.pdf>

Larrotta, A. F. (2015). Obtención de nonofibras de celulosa catiónica a partir del bagazo de la caña de azúcar y teñidas con colorante reactivo aniónico para la aplicación textil. 1-61. Tunja, Colombia: Universidad Pedagógica y tecnológica de Colombia. Recuperado el 24 de 12 de 2018, de <https://repositorio.uptc.edu.co/handle/001/1421>

Lavado, F. E. (2013). *La industria textil y su control de calidad* (Vol. II). Creative Commons. Recuperado el 06 de 07 de 2017, de https://books.google.com.ec/books?id=a19HRXxdx6kC&pg=PA87&dq=fibra+textil+regenera&hl=es-419&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=fibra%20textil%20regenera&f=false

Morán, J., Vazquez, A., & Cyras, V. P. (16-17 de Octubre de 2008). Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal - caracterización. *Asociación Argentina de Materiales*, 1-6. Recuperado el 06 de 04 de 2017, de http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/jovenesSAM08/Trabajos_completos/14.Materiales%20Nanoestructurados/14067MoranJ.pdf

Mujiman, Priyosulistyo, H., Sulistyo, D., & Prayitno, T. (2014). Influencia de la forma y las dimensiones de la lámina en la resistencia al corte y a la flexión de la viga de bambú laminada con pegamento vertical. *Procedia Engineering*, 95, 22-30. Recuperado el 07 de 03 de 2021, de <https://www.sciencedirect.com/journal/procedia-engineering/vol/95/suppl/C>

Rosero, E., Rosero, P., Esparza, W., & Esparza, D. (2017). II Jornadas de Investigación Científica. En U. T. Norte, & UTN (Ed.). Ibarra, Imbabura, Ecuador: UTN. Recuperado el 24 de 12 de 2018, de <https://issuu.com/utnuniversity/docs/ebook-ii-jornadas-internacionales-u>

OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÊNIO AMONÍACAL POR LIGNINA

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 15/01/2021

Lenice Campos

Faculdades Integradas de Aracruz - FAACZ
Aracruz – ES
<http://lattes.cnpq.br/3040752580713922>

Bárbara Leticia Peroni

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
São Carlos - SP
<http://lattes.cnpq.br/7251228820206292>

João Batista dos Santos Magalhães de Almeida

Faculdades Integradas de Aracruz - FAACZ
Aracruz – ES
<http://lattes.cnpq.br/1843725881675263>

Pedro Roberto Araújo Santos Filho

Faculdades Integradas de Aracruz - FAACZ
Aracruz – ES
<http://lattes.cnpq.br/3148149974277695>

Mario Sérgio da Rocha Gomes

Faculdades Integradas de Aracruz - FAACZ
Aracruz – ES
<http://lattes.cnpq.br/3294484867398346>

RESUMO: Tendo em vista a potencialidade da substituição dos floculantes químicos pelos naturais nos processos de tratamentos eficientes para alcançar os níveis estabelecidos pela legislação ambiental para descarte. Neste contexto, o presente trabalho visa a otimização, por meio do delineamento composto central

rotacional (DCCR), da remoção dos nutrientes fósforo e nitrogênio amoniacal utilizando o subproduto lignina das indústrias de papel e celulose, como floculante no tratamento de efluentes. Para a otimização, foi estudado as variáveis independentes: pH e concentração de lignina e a variável dependente: porcentagem de remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal. Os resultados demonstraram que a lignina avaliada se apresentou como um floculante promissor para o tratamento de soluções aquosas. Com uma remoção máxima de fósforo de aproximadamente 93,3097% e de nitrogênio amoniacal de 90,2379%.

PALAVRAS-CHAVE: Coagulação, floculação, nutrientes, Lignina.

OPTIMIZATION OF PHOSPHORUS AND AMMONIACAL NITROGEN REMOVAL BY LIGNIN

ABSTRACT: In view of the potential of replacing chemical flocculants by natural in efficient treatment processes to reach the levels established by environmental legislation for disposal. In this context, the present study aims at optimization, through the Central Composite Rotational Design (CCRD) the removal of nutrients phosphorus and ammoniacal nitrogen using the lignin byproduct of the paper and cellulose industries, as a flocculant in the treatment of effluents. For optimization, the independent variables were studied: pH and lignin concentration and the dependent variable: percentage of phosphorus and ammoniacal nitrogen removal. The results showed that the evaluated lignin presented itself as a promising

floculant for the treatment of aqueous solutions. With a maximum phosphorus removal of approximately 93.3097% and ammoniacal nitrogen of 90.2379%.

KEYWORDS: Coagulation, flocculation, nutrients, Lignin.

1 | INTRODUÇÃO

Segundo Gomes & Cechinel (2019), o fósforo e o nitrogênio são elementos indispensáveis ao crescimento dos organismos vivos. Entretanto, em altas concentrações causam danos irreparáveis aos corpos receptores. Sendo assim, é necessário um tratamento complementar para obter o valor permitido pelas Resoluções nº 430 de 2011 e 357 de 2005 do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) (BRASIL, 2011).

Os valores de lançamento e enquadramento em classe são apresentados na Tabela 1.

	Resolução N° 430, De 13 de Maio de 2011	Resolução Conama N° 357, de 17 de Março de 2005		
	Padrões de lançamento de efluentes	Água doce Classe 1	Água doce Classe 2	Água doce Classe 3
Nitrogênio Amoniacal	20,0 mg/L N	0,5 mg/L N a 3,7 mg/L N	-	1,0 mg/L N a 13,3 mg/L N
Fósforo	-	0,020 mg/L P a 0,1 mg/L P	-	0,05 mg/L P a 0,15 mg/L P
pH	5,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0

Fonte: CONAMA, 2005 e 2011.

Tabela 1 - Valores de descarte de efluentes.

Fonte: CONAMA, 2005 e 2011.

Segundo Guimes Filho *et al.* (2008) polímeros são bons agentes auxiliares de coagulação/floculação durante o tratamento de água e efluentes. Além disso, os polímeros usados no tratamento de água e efluentes são normalmente sintéticos e solúveis em água (KURITZA, 2012).

Por este motivo, a lignina vem sendo estudada como um produto alternativo para o tratamento de água e efluentes industriais, pois, atua na função de floculante. Essa lignina é um polímero complexo derivado de unidades fenilpropanoides repetidas de formas irregulares interligadas por diferentes tipos de ligações e está presente na parede celular lamela média dos vegetais (JESUS *et al.*, 2015).

Uma forma de avaliar quais são os fatores que influenciam um determinado processo, assim como suas interações, é a otimização. Essa técnica permite a otimização simultânea

dos fatores, diminuindo o número total de ensaios necessários (PADOVANI, 2014). Então, segundo Mendonça (2012) para definir os parâmetros ótimos que determinadas variáveis têm sobre uma resposta de interesse, uma ferramenta estatística tem sido amplamente utilizada, sendo ela o planejamento estatístico do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

A partir do contexto exposto, a presente pesquisa tem como objetivo de otimizar as influências das variáveis experimentais de interesse (também chamadas variáveis independentes ou fatores) e os efeitos de interação nas respostas a utilização do polímero natural biodegradável lignina, como floculante no processo de tratamento de soluções aquosas.

2 | METODOLOGIA

Com o intuito de atender os objetivos geral e específicos propostos neste trabalho, a metodologia foi separada em 4 etapas principais, sendo elas demonstradas na Figura 3.

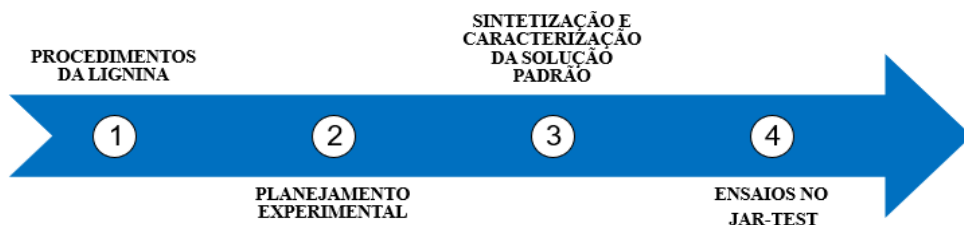


Figura 3 - Etapas principais da metodologia adotada.

Fonte: Arquivo pessoal, 2018.

Foram realizados ensaios no laboratório de Pesquisa do Departamento de Engenharia Química das Faculdades Integradas de Aracruz (FAACZ) utilizando a lignina coletada na empresa privada localizada no município de Aracruz-ES, sendo obtida pelo processo Kraft em meio básico. Em seguida, foi feita a avaliação do pH e densidade para traçar um estudo do desempenho de floculação em solução padrão.

2.1 Avaliação do Floculante Natural

Foi necessário realizar algumas análises na lignina, com intuito de medir os seguintes parâmetros: pH e densidade. Sendo realizadas segundo os protocolos e métodos descritos no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA *et al.*, 2012), ANVISA (2010) e Alves *et al.* (2018).

2.1.1 Análise do pH

Para obtenção do valor de pH foi usado o pHmetro da marca PoliControl, modelo PH-250, que passou por calibração antes de cada análise. Em um béquer de 100 mL se adicionou 50 mL de lignina, onde o eletrodo foi imerso medindo a diferença de potencial elétrico entre um eletrodo de referência e um eletrodo de trabalho.

2.1.2 Análise de densidade

Para o cálculo de densidade, utilizou-se a relação entre massa e o volume do coagulante, usando um picnômetro para obtenção do parâmetro necessário. O cálculo da densidade é obtido através da equação 01.

$$\rho = \frac{m_s}{V_s} \quad (01)$$

Onde:

m_s = Massa do sólido, em gramas (g);

V_s = Volume do sólido, em litros (L).

2.2 Preparo e Caracterização da Solução Padrão

As soluções padrões utilizadas no experimento foram do tipo sintético, preparada em laboratório com base nos valores de nutrientes presente no esgoto recebido pela ETE de Piranema, cedidos pelo SAAE de Aracruz, como apresenta a tabela 2.

Parâmetro	fev/18	mar/18	abr/18	mai/18	ago/18	set/18	nov/18	dez/18	fev/19	Média
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	56,8	52	17,00	89	180	0,48	11,52	18,6	31,84	50,8
Fósforo total (mg/L)	10,3	11,62	1,735	5,445	11,17	9,33	13,81	28,54	28,69	13,4

Tabela 2 – Caracterização das soluções padrões.

Fonte: SAAE Aracruz, 2019.

Então, de posse dos valores médios de concentração apresentados na Tabela 2 os ensaios de floculação utilizaram-se 50,8 mg/L para preparo da solução de nitrogênio amoniacal e 13,4 mg/L no preparo da solução de fósforo. Após o preparo, a solução passou pelos processos apresentados na figura 4.

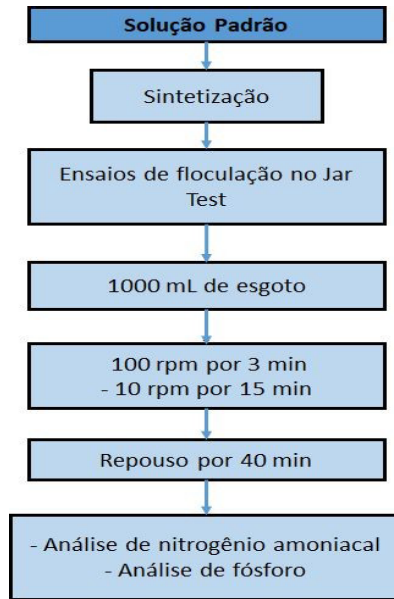


Figura 4 - Fluxograma de etapas da metodologia adotada.

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

2.3 Ensaio no Jar Test

Foram realizados ensaios em batelada de variações de dosagens de concentração e pH em escala laboratorial que simula as condições ótimas de dosagem do biofloculante que acontece numa estação de tratamento real. Utilizando o equipamento Jar Test, da marca Milan, modelo JT 102, contendo seis jarros de capacidade de 2 L cada, além de conter o controle digital da velocidade de agitação das pás.

Para as condições do ensaio em 1000 mL de solução padrão foi determinada uma velocidade inicial intensa de 100 rpm por 3 minutos que proporcionou uma mistura rápida entre os reagentes para acelerar o início de formação dos flocos, após esse tempo, reduziu-se a rotação para melhorar a constituição dos flocos e o agrupamento das impurezas, equivalente a 10 rpm por 15 minutos. Finalmente, a rotação foi desligada e deixada em repouso por 40 minutos. Após realizar esse ensaio de floculação no Jar test, mediu-se novamente os parâmetros descritos na figura 9 (SIQUEIRA *et al.*, 2018).

2.3.1 Concentração e pH Ótimos

A dosagem foi combinada à uma faixa de valores de pH que varia de acordo com uma escala de extremos, partindo de 4,5 a 8,0 (PELEGRINO, 2011).

De acordo com Landim (2013), as correções de pH nas soluções padrões e no efluente bruto foi feita com a adição de HCl 1M e 0,1M, e NaOH 1M e 0,1M para atingir os

valores de teste calculados via DCCR. A partir desses testes, foi avaliada a faixa de pH que pode apresentar coagulação e, se o pH do efluente precisa ser ajustado antes de adicionar o floculante.

A faixa de concentração de lignina utilizada no DCCR, teve como valor máximo recomendado por Rong *et al.* (2013) de 1 g/L, mas para uma melhor avaliação, foi adotado uma variação de 0,5 a 3 g/L.

2.3.2 Método de Análise Estatística

As análises dos parâmetros operacionais ótimos foram realizadas por meio do programa Statistica 11, os quais foram obtidos por meio do método estatístico de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), sendo que o resultado nos forneceram uma análise comparativa dos dados além do uso de análise de gráficos de superfície. Os valores codificados ($\pm 1,414214$, 0 e ± 1) utilizados são valores definidos pela literatura para um DCCR de 2 variáveis independentes (concentração de lignina (g/L) e o pH), e 1 dependente (porcentagem de remoção). Esse código $\pm 1,414214$ é utilizado para representar a condição mínima e máxima dos fatores avaliados. Sendo, o valor mínimo (-1,414214), médio (0) e máximo (+1,414214) das variáveis, assim como a interpolação linear entre eles (+1 e -1) são apresentados.

A Tabela 3 apresenta a combinação dos pontos definidos na metodologia proposta.

Ensaio	VALORES CODIFICADOS		VALORES REAIS	
	pH	Concentração da Lignina (mg/L)	pH	Concentração da Lignina (mg/L)
1	-1,0000	-1,0000	2,0502	0,8661
2	-1,0000	1,0000	2,0502	2,6339
3	1,0000	-1,0000	11,9498	0,8661
4	1,0000	1,0000	11,9498	2,6339
5	-1,4142	0,0000	0,0000	1,7500
6	1,4142	0,0000	14,0000	1,7500
7	0,0000	0,0000	7,0000	1,7500
8	0,0000	-1,4142	7,0000	0,5000
9	0,0000	1,4142	7,0000	3,0000

Tabela 3 - Valores codificados e reais de pH e Lignina

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

2.4 Métodos de Análise Química

2.4.1 Determinação do Nitrogênio Amoniacal

A determinação do nitrogênio amoniacal seguiu a metodologia proposta por Fonseca (2017). Para o preparo das soluções utilizadas experimentalmente, foram necessários:

2.4.1.1 Solução Alcoólica de Fenol

Misturou-se 1g de fenol, de pureza $\geq 89\%$, com álcool etílico a 95% até completar 100 mL medidos em balão volumétrico (FONSECA, 2017).

2.4.1.2 Solução de Nitroprussiato de Sódio

Dissolveu-se 0,5 g de nitroprussiato de sódio em água destilada, até completar 100 mL em balão volumétrico. A solução foi guardada em frasco escuro e possui estabilidade de um mês (FONSECA, 2017).

2.4.1.3 Solução Oxidante

Misturou-se 2 g de Citrato de sódio, 1 g de hidróxido de sódio e 2,5 mL de hipoclorito de sódio e completou-se a solução com água destilada até 100 mL em balão volumétrico (FONSECA, 2017).

2.4.1.4 Preparação da Curva de Calibração de Nitrogênio Amoniacal

Para a curva de calibração, preparou-se padrões com concentrações de 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 4,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a partir da solução de cloreto de amônio e a preparação do branco foi feito substituindo a solução padrão de amônio, mais os reagentes, sendo eles: solução alcoólica de fenol, solução de nitroprussiato de sódio e solução oxidante (FONSECA, 2017).

2.4.1.5 Procedimento

Em balões volumétricos de 100 mL, a temperatura ambiente, preparou-se padrões de concentrações 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 4,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrogênio amoniacal. Em seguida, acrescentaram-se os reagentes na ordem para desenvolver a cor azul do indofenol, sendo: 2 mL de solução alcoólica de fenol, 2 mL de solução de nitroprussiato de sódio e 5 mL de solução oxidante. O volume de cada padrão foi completado com água destilada até o volume de 100 mL (FONSECA, 2017). Mediu-se a amostra antes de completar 30 minutos com comprimento de onda 685 nm, determinada pela varredura espectrofotométrica.

2.4.2 Determinação do Fósforo

A determinação do fósforo se deu no laboratório segundo a metodologia proposta pelo Standard Methods 4500 – P I *In-line UV/Persulfate Digestion and Flow Injection Analysis for Total Phosphorus*.

2.4.2.1 Solução reativa de cor

Misturou-se 50 mL de Ácido Sulfúrico 5N, 5 mL de tartarato de antimônio e potássio 2,74g/L, 15 mL de molibdato de amônio 40 g/L, e 30 mL de ácido ascórbico 0,1 M (FONSECA,2017).

2.4.2.2 Curva de calibração

Para curva de calibração, adaptado de Fonseca (2017), preparou-se padrões de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 4,0 mg/L a partir da solução padrão de fósforo de 1000 mg/L. Em seguida, foi transferido 50 mL de cada um dos padrões para Erlenmeyer de 150 mL e procedeu registrando as respectivas absorbâncias.

2.4.2.3 Procedimento

Transferiu-se 50 mL da amostra para um Erlenmeyer de aproximadamente 150 mL e adicionou-se 10 mL da solução de persulfato de potássio 50 g/L e conduziu a ebulição em constante agitação. Reduzindo o volume para aproximadamente 10 mL. Após, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e neutralizada com NaOH 1 N até aparecer uma tonalidade rosa, em seguida descoloriu-se com H₂SO₄ e transferiu-se a solução para balão volumétrico de 50 mL. Completou-se o volume do balão com água, homogeneizando. Transferiu-se a solução contida no balão para Erlenmeyer de 150 mL, adicionando 8 mL da solução reativa de cor, homogeneizou-se e foi deixada em repouso por 10 minutos. Mediu-se a amostra antes de completar 30 minutos com comprimento de onda 875 nm, determinada pela varredura espectrofotométrica.

3 | RESULTADOS

3.1 Avaliação do Biofloculante

Para se conhecer a lignina as mesmas análises de pH e densidade foram realizadas a fim de caracterizá-la, visando obter o maior conhecimento sobre esse polímero natural proveniente do processo kraft, objetivando a máxima eficiência na associação da lignina. Sendo esses valores apresentados na Tabela 4.

Análises	Experimental	Teórico	Fonte
pH	11,1200	12,1900	Lopes, 2018
Densidade	1,0040	1,0620	Lopes, 2018
Cor	Castanho	Castanho	Lopes, 2018

Tabela 4 - Valores experimentais e teóricos das análises da Lignina

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Através da tabela 4 é possível perceber que os valores de pH e densidade da lignina encontrada são próximos a literatura de acordo com a expectativa comprovando que a lignina que nos foi doada, foi obtida pelo processo kraft em meio básico.

3.2 Análise dos Ensaios em Jar Test e Análise Estatística

Para verificar se a proposta pelo trabalho é viável, foram realizadas análises utilizando os parâmetros determinados para o biofloculante. Os dados obtidos estão dispostos na tabela 5.

pH	Concentração da Lignina (g/L)	Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	Remoção (%)	Fósforo (mg/L)	Remoção (%)
2,0502	0,8661	21,8430	56,3140	0,9732	92,7376
2,0502	2,6339	15,9402	68,1194	1,0256	92,3459
11,9498	0,8661	9,9967	80,0065	0,9753	92,7215
11,9498	2,6339	18,2551	63,4898	1,0472	92,1850
0,0000	1,7500	7,0454	85,9092	1,0019	92,5228
14,0000	1,7500	7,0755	85,8491	1,0480	92,1793
7,0000	1,7500	5,3695	89,2611	1,0778	91,9564
7,0000	0,5000	9,9157	80,1685	0,8965	93,3097
7,0000	3,0000	4,8810	90,2379	0,9191	93,1408

Tabela 5 - Porcentagem de remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal utilizando a lignina.

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Observando os dados obtidos na tabela 5 é possível analisar que para as condições de pH 7 e concentração de lignina 0,5 g/L, houve remoção de 93,3097% de fósforo e para o nitrogênio amoniacal o melhor valor foi de 90,2379% em pH 7 e concentração de lignina 3 g/L.

Segundo a Resolução 430 de 13 de maio de 2011 determina que os padrões de lançamento do efluente contendo nitrogênio amoniacal é 20 mg/L, sendo assim analisa-se que exceto no primeiro ensaio que obteve concentração de nitrogênio amoniacal 21,84 mg/L ao final da análise com as condições de pH 2,052 e concentração de Lignina 0,866

g/L ultrapassou esse valor permitido. Já para o fósforo não se tem o valor na Legislação para termos de comparação.

Os padrões de lançamento de efluentes relacionado de pH torna-se próprio para descarte de 5 a 9, sendo assim o valor obtido após o tratamento utilizando a lignina foi de aproximadamente 7, tornando-se legal conforme a legislação.

A representatividade de cada variável na remoção do nitrogênio amoniacal e fósforo utilizando a Lignina pode ser vista no diagrama de Pareto (Figura 6), ao nível de 5 % de significância, para ambos os coagulantes estudados separadamente.

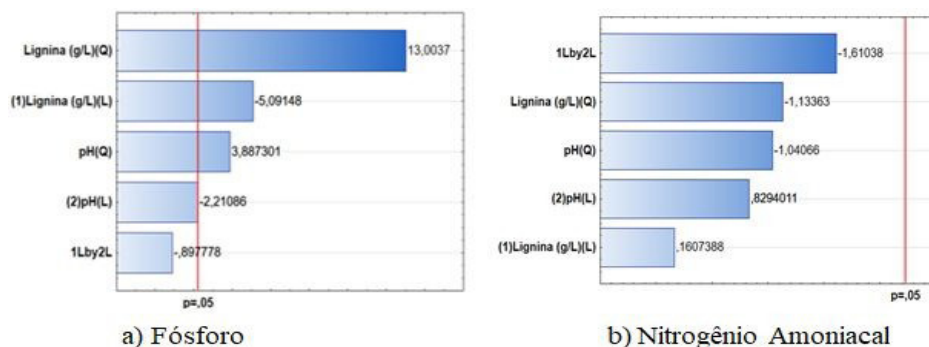


Figura 5 - Gráficos de Pareto. a) Fósforo, b) Nitrogênio amoniacal.

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Para remoção de fósforo, na figura 5 (a), verifica que os efeitos lineares (L) e quadrático (Q) da concentração de lignina (g/L) e os efeitos linear (L) e quadrático (Q) do pH foram considerados significativos na redução de fósforo.

Já na remoção de nitrogênio amoniacal, figura 5 (b), verificou-se que todas as variáveis são insignificantes na remoção do nitrogênio amoniacal.

Figura 6 apresenta os valores de remoção do nitrogênio amoniacal em função das variáveis independentes.

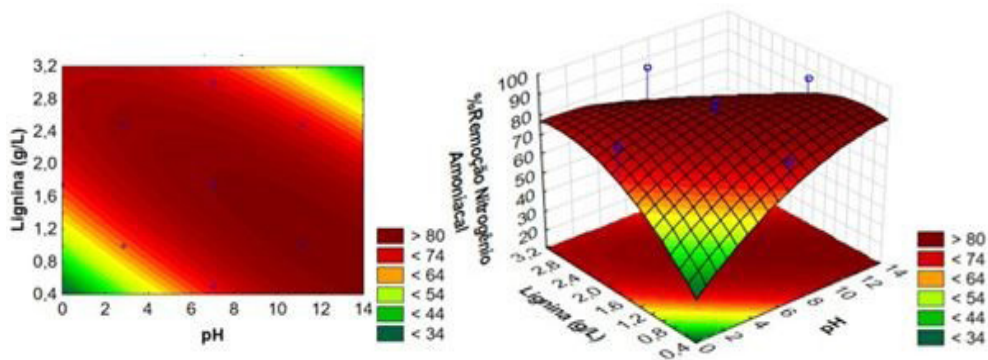


Figura 6 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Nitrogênio com Lignina em função das variáveis independentes Lignina e pH.

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

Conforme a Figura 6, não é indicado o aumento ou diminuição extrema de ambas variáveis, a concentração da Lignina e do pH, pois ocorre uma menor remoção de nitrogênio amoniaco.

A figura 7 mostra o gráfico de superfície e plano da remoção de fósforo.

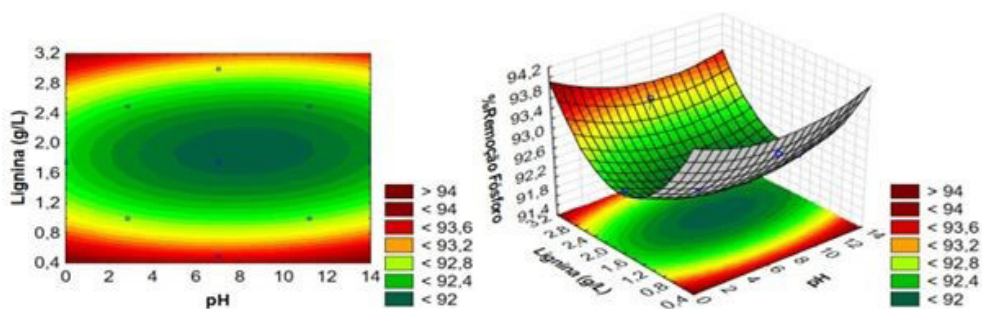


Figura 7 - Plano e superfície de resposta para a remoção de Fósforo com Lignina em função das variáveis independentes Lignina e pH.

Fonte: Arquivo pessoal, 2019.

A superfície de contorno na figura 7, observa-se um efeito de crescimento da remoção de fósforo quando se utiliza valores de concentração muito baixos e muito altos para qualquer pH.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos dados analisados observou-se uma remoção máxima de fósforo de aproximadamente 93,3097% e de nitrogênio amoniacal de 90,2379%, mostrando-se ser uma solução sustentável para a substituição de floculantes químicos utilizados no tratamento convencional.

Além disso, foi possível obter uma remoção relevante sem a necessidade de fazer muitas correções de pH no efluente antes e após o seu tratamento. Também, após o término do tratamento percebeu-se que o pH estava neutro, mesmo utilizando a solução em meio ácido.

Com a análise dos gráficos de resposta foi possível estimar dosagens de concentração de lignina e pH para atingir os melhores valores de remoção desses nutrientes. Onde essas dosagens devem ser analisadas em laboratório.

REFERÊNCIAS

ALVES, G. de B., SILVA, P. L. R., OLIVEIRA, M. G. de., OLIVEIRA, C. C. de., GONÇALVES, G. T. **“Casca do coco verde: fonte de tanino para controle de coliformes”**. São Paulo, 2018.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Farmacopeia Brasileira, v. 2. 5ª Ed. Brasília. 2010.

APHA. **“Standard methods for the examination of water and wastewater”**. 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **“Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011”**. Dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a **“Resolução nº 357, de 17 de março de 2005”**. Brasília, 2011.

FONSECA, A. L. **“Determinação do índice de nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal na água da lagoa de extremoz/RN”**. Graduação em engenharia química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2017.

GOMES, D. V., CECHINEL M. A. P. **“Remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes de indústrias de pescados por processo adsorptivo utilizando carvão ativado”**. 2019.

GUIMES-FILHO, R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. de; MARQUES, F. C. A.; CORRENTE, N. G.; MEIRELES, C.S.da. **“Síntese de Poliestireno Sulfonado para Aplicações no Tratamento de Água Produzido a Partir de Copos e Bandejas descartáveis de Poliestireno”**. Quim. Nova, Vol. 31, No. 8. Minas Gerais, 2008.

JESUS, R. A., OLIVEIRA, G. K. C., SANTOS, T. T., SILVA, D. P., & RUZENE, D. S. **“Aplicabilidade da lignina no tratamento de resíduos aquosos”**. Anais do VII SIMPROD, 2015.

KURITZA, J. C. **“Aplicação da coagulação, floculação e sedimentação como pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose.”** Irati, PR: Unicentro 147, 2012.

LANDIM, A. S. **“Investigação da utilização dos polímeros reciclados quimicamente poliestireno sulfonado, de copos plásticos, e hemicelulose catiônica, de palha de milho, como auxiliares de coagulação no tratamento do esgoto industrial”**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

MENDONÇA, L. A. **“Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação”**. 68 f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada e Biometria da Universidade Federal de Viçosa, MG, 2012.

PADOVANI, C. R. **“Delineamento de experimentos”**. Cultura Acadêmica Editora. São Paulo, 128 f, 2014.

PELEGRINO, E. C. F. **“Emprego de coagulante à base de tanino em sistema de pós-tratamento de efluente de reator uasb por flotação”**. 2011. 155 f. Tese (Doutorado) - Curso de programa de pós-graduação em hidráulica e saneamento, Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos - SP, 2011.

RONG, H., GAO, B., ZHAO, Y., SUN, S., YANG, Z., WANG, Y., YUE, Q., LI, Q. **“Advanced lignin-acrylamide water treatment agent by pulp and paper industrial sludge: Synthesis, properties and application”**. Journal of Environmental Sciences, China, 2013.

SIQUEIRA, A. P. S., SILVA, C. N., REZENDE, L. C. S. H., MILANI, R. G., YAMAGUCHI, N. U. **“Análise da Performance dos Coagulantes Naturais Moringa Oleifera e Tanino como Alternativa ao Sulfato de Alumínio para o Tratamento de Água”**. Maringá, 2018.

HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DA PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR: ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM SEMI-MECANÍSTICA

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 15/03/2021

Gustavo Batista

Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
São Carlos, SP
<http://lattes.cnpq.br/8836630048612519>

Renata Beraldo Alencar de Souza

Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
São Carlos, SP
<http://lattes.cnpq.br/8409898535548523>

Antonio José Gonçalves Cruz

Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
São Carlos, SP
<http://lattes.cnpq.br/1812806190521028>

RESUMO: Diferentes cargas de enzimas foram utilizadas para a hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar pré-tratada hidrotermicamente. Os experimentos foram realizados em frascos de Erlenmeyers (volume de 250 ml) mantidos a 50 °C e alíquotas de 1 mL foram coletadas nos tempos experimentais de 1, 2, 6, 12, 24, 48 e 72 h. As cinéticas de hidrólise enzimática foram modeladas empregando-se os modelos semi-mecanísticos de Michaelis-Menten, Michaelis-Menten Modificado e Chrastil. Os resultados mostraram que os modelos de Michaelis-Menten e Michaelis-Menten Modificado não representaram bem os dados experimentais

quando do uso de cargas enzimáticas iniciais elevadas. Os efeitos inibitórios pelo produto (glicose) foram parametrizados, e a inibição foi mais significativa em altas cargas de enzimas devido à maior formação de ligações não-produtivas. Foi notável a presença de elevada resistência difusiva estrutural em todos os casos avaliados. Pode-se afirmar que a utilização de modelos cinéticos semi-mecanísticos simples obteve bons resultados para a modelagem da hidrólise enzimática nas condições avaliadas.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrólise Enzimática, Palha de Cana-de-Açúcar, Modelagem Semi-Mecanística, Cinética de Hidrólise.

ENZYMATIC HYDROLYSIS OF SUGARCANE STRAW: KINETIC STUDY AND SEMI-MECHANISTIC MODELING

ABSTRACT: Enzymatic hydrolysis of hydrothermally pretreated sugarcane straw with different enzyme loads were conducted. The experiments were carried out in Erlenmeyers flasks (250 ml volume) kept at 50 °C. 1 ml aliquots were collected at the experimental times of 1, 2, 6, 12, 24, 48 and 72 h. Enzymatic hydrolysis kinetics were modeled using the semi-mechanistic models of Michaelis-Menten, Modified Michaelis-Menten and Chrastil. The results showed that the Michaelis-Menten and Modified Michaelis-Menten models did not represent well the experimental data when using high initial enzyme loads. The inhibitory effects of the product (glucose) were parameterized. Inhibition was more significant at high enzyme loads due to a higher number of non-productive bonds. The presence of high structural diffusive

resistance was notable in all evaluated cases. One can affirm that the use of simple semi-mechanistic kinetic models generated suitable results for the modeling of enzymatic hydrolysis under the evaluated conditions.

KEYWORDS: Enzymatic Hydrolysis, Sugarcane Straw, Semi-Mechanistic Modeling, Hydrolysis Kinetics.

1 | INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um dos maiores produtores mundiais de etanol. O estado de São Paulo, na região sudeste, é responsável por mais de 60% da produção nacional do biocombustível (Unica, 2018). O bagaço e a palha de cana-de-açúcar são dois dos principais subprodutos do cultivo da cana. Atualmente, em grande parte das usinas, a palha é deixada no campo como forma de cobertura e fertilizante para o solo, enquanto que o bagaço é queimado em caldeiras para a geração de energia térmica e elétrica. O bagaço e a palha são chamados de matrizes “lignocelulósicas” porque as suas paredes celulares são compostas por três componentes majoritários: a celulose, um polímero composto por agrupamentos de moléculas de glicose e de celobiose e que possui regiões cristalinas (ou seja, de alto grau de organização e de difícil desmembramento) e regiões amorfas; a lignina, que consiste em estrutura rígida que confere bastante resistência à matriz; e a hemicelulose, um polímero amorfo que atua como uma espécie de “ligante” entre os outros dois componentes (Leal *et al.*, 2013). Em um conceito de biorrefinaria, a palha e o bagaço podem ser melhor aproveitados como matérias-primas para a produção de etanol de segunda geração (E2G) (Longati *et al.*, 2018). Porém, como a estrutura lignocelulósica é altamente recalcitrante, faz-se necessário introduzir etapas adicionais de processamento no processo produtivo, e a mais importante delas é a hidrólise enzimática.

O processo de produção de E2G se inicia com a moagem e a retirada de impurezas do bagaço e/ou da palha de cana-de-açúcar. Segue-se então com o pré-tratamento da biomassa. Esta etapa tem por objetivo reduzir a cristalinidade da fração celulósica e também a retirada de quantidades de hemicelulose e lignina, que posteriormente poderiam reduzir a acessibilidade do ataque enzimático à matriz polimérica, reduzindo o rendimento do processo. A biomassa pré-tratada segue então para a etapa de hidrólise, que pode ocorrer tipicamente pelas vias ácida ou enzimática. Esta etapa tem por objetivo o fracionamento das estruturas de celulose em açúcares monoméricos passíveis de fermentação, sendo o principal deles a glicose. O rendimento da hidrólise da biomassa é dependente de diversos fatores de processo, como temperatura, atividade das enzimas, concentração de sólidos, entre outros. Após a hidrólise, os processos de etanol de primeira e de segunda geração compartilham as instalações da biorrefinaria para a fermentação e purificação do biocombustível (Furlan *et al.*, 2015).

O uso de matérias-primas lignocelulósicas na produção de E2G tornou-se uma alternativa que poderá possibilitar o aumento da produção do biocombustível, ao mesmo

tempo em que se reduziriam os impactos ambientais do uso de combustíveis derivados do petróleo. Contudo, estudos para melhoria das viabilidades técnica, econômica e ambiental desta tecnologia ainda são necessários, pois há “gargalos” no processo produtivo que ainda não foram solucionados e que impedem a adoção em massa desta tecnologia pelas usinas do setor sucroenergético. Um dos principais “gargalos” consiste nos baixos rendimentos obtidos na etapa de hidrólise enzimática, que envolve parte significativa dos custos de produção devido ao uso de coquetéis enzimáticos específicos (Longati *et al.*, 2016).

A modelagem da etapa de hidrólise enzimática de materiais lignocelulósicos é um tópico desafiador. Isso se deve ao mecanismo de ação das enzimas, à complexidade das estruturas dos substratos, e à interação entre estes fatores. Contudo, o esforço para geração de modelos fenomenológicos mais detalhados não se justificaria para simular processos cujo produto é uma *commodity* de baixo custo como o etanol (Carvalho *et al.* 2013). Assim, o uso de modelos semi-mecanísticos clássicos para modelagem do processo enzimático é largamente proposto na literatura (Carvalho *et al.*, 2013; Angarita *et al.*, 2015; Pratto *et al.*, 2016). O objetivo deste trabalho foi modelar a cinética de produção de glicose a partir da hidrólise da celulose da palha de cana-de-açúcar em diferentes cargas enzimáticas. Também foi verificada a aderência de três modelos cinéticos clássicos aos dados experimentais obtidos.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada baseou-se na utilização de palha de cana-de-açúcar gentilmente doada pela Usina Itapira, localizada em Catanduva (SP). O coquetel enzimático empregado foi o *Cellic Ctec-2* doado gentilmente pela empresa Novozymes® (Araucária, PR). A atividade enzimática deste coquetel enzimático foi determinada experimentalmente empregando-se a metodologia de Ghose (1987), sendo obtido o valor de 216 unidades de papel-filtro (FPU) por mL.

Palha de cana-de-açúcar foi seca à temperatura ambiente e moída em moinho de facas até a granulometria de 3/8 mesh. Em seguida, conduziu-se pré-tratamento hidrotérmico em reator de alta pressão de 1,5 gal (*Parr Instruments*®) equipado com agitador do tipo hélice, controlador de temperatura e manta de aquecimento, em um volume de mistura de operação de 2 L. A razão entre a fração de biomassa e de água foi fixada em 1:10 (massa de palha por volume de água). O pré-tratamento foi realizado na temperatura de 195 °C por 10 minutos com agitação a 200 rpm. Ao final, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente, e a fração de sólidos pré-tratados resultante foi lavada com água corrente e filtrada até pH neutro, a fim de retirar os compostos solúveis formados e os resíduos de hemicelulose e lignina que foram solubilizados. As caracterizações químicas da biomassa *in natura* e da biomassa pré-tratada foram realizadas seguindo a metodologia proposta por Rocha *et al.* (1997) e validada por Gouveia *et al.* (2009).

A biomassa sólida pré-tratada foi então submetida ao processo de hidrólise em Erlenmeyers de 250 mL mantidos em shaker pré-aquecido por 30 minutos a 50 °C e a 250 rpm. Foram realizados ensaios de hidrólise em duplicata, um ensaio de controle de substrato e outro de controle de enzima. Diferentes cargas de enzima foram empregadas, mantida fixa a carga de sólidos em 15% ($m_{\text{palha seca}} / \text{volume de meio reacional}$). Alíquotas de 1 mL foram coletadas nos tempos experimentais de 1, 2, 6, 12, 24, 48 e 72 h. Ao final foram conduzidas centrifugação e inativação das enzimas no sobrenadante com NaOH 0,2 M. A quantificação dos açúcares formados foi feita a partir de CLAE, sendo que a concentração de açúcares fermentescíveis formados foi determinada a partir do método da glicose equivalente, que considera as concentrações obtidas para celulose e celobiose (Souza, 2016).

Os resultados obtidos experimentalmente foram aplicados à modelagem do tipo semi-mecanística. Esta contempla a interação enzima-substrato e se utiliza de poucos parâmetros para caracterizar o sistema, sendo teoricamente superior a modelos não-mecanísticos (úteis apenas para representar experimentais em condições determinadas), mas não chegando à complexidade dos modelos funcionais, que se utilizam de parâmetros de interação molecular. Considera-se que modelos semi-mecanísticos possuem complexidade suficiente para representação de sistemas de hidrólise com relativa acurácia.

O primeiro modelo cinético avaliado foi o de Michaelis-Menten com inibição competitiva pelo produto (MI) (Equação 1). Neste, v representa a velocidade instantânea de hidrólise da celulose, $V_{\text{máx}}$ é a velocidade máxima de reação para uma dada carga enzimática ($k_2 \cdot Ce_0$), S é a concentração de substrato (celulose), P é a concentração de produto (glicose), K_m é a constante de Michaelis-Menten, e K_{ic} é a constante de inibição competitiva pelo produto.

$$v = \frac{V_{\text{máx}} \cdot S}{K_m \left(1 + \frac{P}{K_{ic}}\right) + S} \quad (1)$$

Outro modelo cinético avaliado foi o de Michaelis-Menten Modificado com inibição competitiva pelo produto (MI_{mod}) (Equação 2), em que a velocidade inicial de hidrólise é função das concentrações iniciais de enzima Ce_0 . Neste modelo, $V_{\text{emáx}}$ é a velocidade máxima para a concentração inicial de sítios de adsorção no substrato ($k \cdot S_0$), K_e é a constante de meia-saturação, e K_{ic} é a constante de inibição competitiva pelo produto. Quanto menor o valor de K_{ic} , maior se torna o valor do denominador e, portanto, maiores são os efeitos inibitórios indicados pelo modelo.

$$v = \frac{V_{\text{emáx}} \cdot Ce_0}{K_e \left(1 + \frac{P}{K_{ic}}\right) + Ce_0} \quad (2)$$

Um terceiro modelo utilizado foi o de Chrastil. Neste, P indica a concentração de produtos que se difundem no tempo, P_{∞} é a concentração de produtos que se difundem no equilíbrio, k' é a constante de velocidade proporcional ao coeficiente de difusão definido

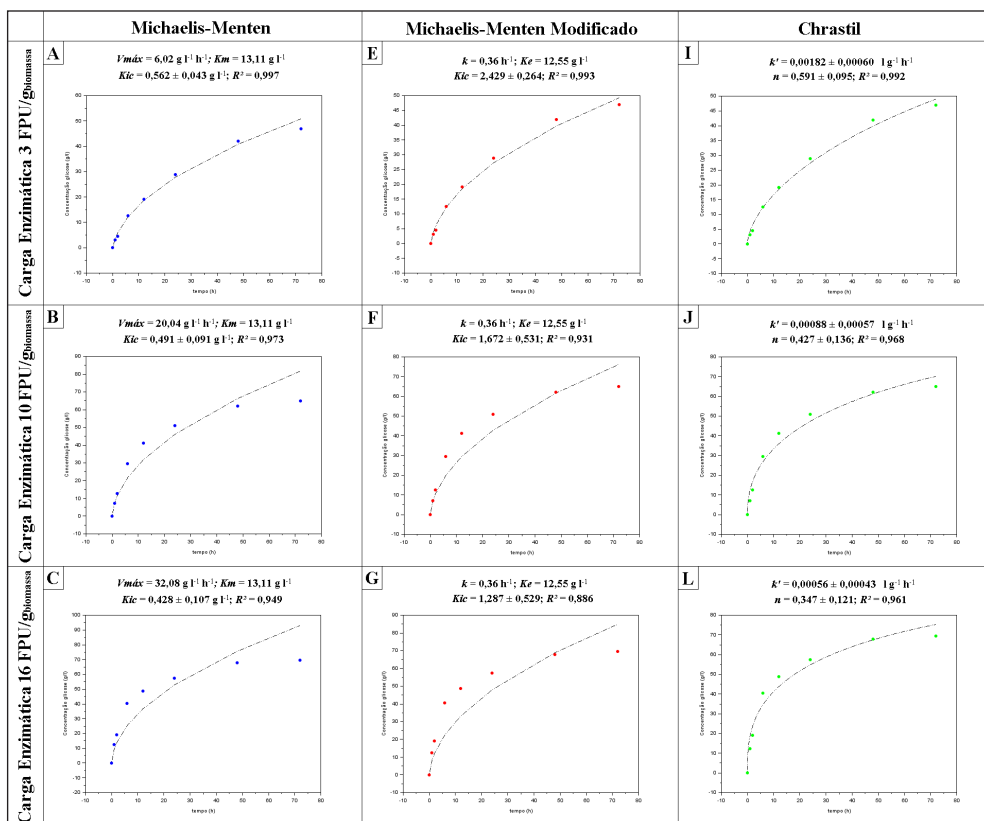
pela Lei de Fick, e n é a constante estrutural de resistência difusional, que quanto menor e mais distante de 1, indicará a presença de maiores resistências difusivas no sistema.

$$P = P_{\infty} [1 - \exp(-k' * Ce0 * t)]^n \quad (3)$$

A estimativa de parâmetros foi feita no software *EMSO*[®], um ambiente para modelagem, simulação e otimização primariamente voltado às equações. A obtenção dos parâmetros de inibição K_{ic} de MI e MI_{mod} e k' e n da Equação de Chrastil se deu através da aplicação do algoritmo IPOPT, ou *Interior Point Optimizer*. Os parâmetros $V_{m\acute{a}x}$ e K_m do modelo de MI e k e K_e do modelo de MI_{Mod} foram obtidos em trabalho que empregou o método das velocidades iniciais em condições experimentais semelhantes (Pratto *et al.*, 2016).

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais para a cinética de hidrólise enzimática (pontos) e os resultados simulados através dos modelos cinéticos (curvas tracejadas) estão representados na Figura 1 para as diferentes cargas enzimáticas avaliadas.



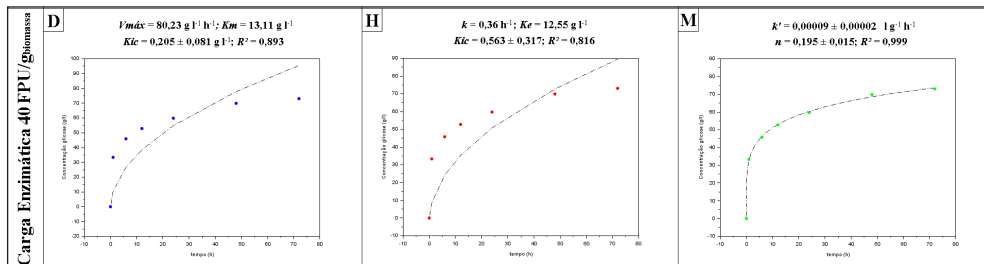


Figura 1 – Resultados simulados (curvas tracejadas) e experimentais (pontos) para os experimentos de hidrólise com cargas enzimáticas respectivas de 3, 10, 16 e 40 FPU/g biomassa. Figuras A, B, C e D para o modelo de MI; figuras E, F, G e H para o modelo de MI_{mod}; e figuras I, J, L e M para modelo de Chrastil. O nível de confiança estatística para os parâmetros K_{ic} , k' e n é de 95%.

Diferentemente do modelo de Chrastil, os modelos de MI e MI_{Mod} não tiveram boa aderência ($R^2 < 0,9$) aos dados experimentais obtidos com ensaios envolvendo cargas enzimáticas mais elevadas. Deve-se ressaltar que uma das hipóteses adotadas para a dedução do modelo de Michaelis-Menten é a de que a concentração de substrato é altamente superior à concentração das enzimas. Ademais, os valores de K_{ic} apresentam queda expressiva com o aumento da carga enzimática adicionada inicialmente à hidrólise de acordo com os modelos de MI e MI_{mod}, indicando a presença de efeitos inibitórios significativos. Pode-se afirmar que a adição de maiores quantidades de *Cellic® CTec-2* ao início elevou as probabilidades de se ocorrerem ligações entre a glicose (que no caso seria o inibidor) e a enzima. Isso diminuiu a quantidade de sítios ativos disponíveis para a formação do complexo enzima-substrato ao longo do tempo de hidrólise.

O modelo de Chrastil apresentou alta aderência aos dados experimentais, superior aos modelos de MI e MI_{mod}, sendo o mais recomendado entre os modelos avaliados para aplicações futuras de simulação e análise. Tal modelo também pode ser utilizado para se analisar o efeito inibitório da glicose na hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar. Há uma tendência de diminuição dos valores do parâmetro n com a adição de maiores *Ce0*. Altas velocidades de hidrólise enzimática foram obtidas para os tempos iniciais de análise. Todavia, a formação de teores de glicose facilitou a formação de ligações não-produtivas. A queda na taxa de hidrólise observada para $Ce0 = 40$ FPU/g biomassa entre 2 e 12 h, por exemplo, apresenta evidências para um excesso de ligações não-produtivas em maiores tempos de reação, e este ocorreu especialmente nos casos de maior concentração inicial do coquetel enzimático. Reduziu-se a quantidade de enzimas biodisponíveis para ligações efetivas e também se gerou limitações advindas do aumento da resistência à difusão interna.

É notável a indicação de elevada resistência difusiva estrutural em todos os casos avaliados. Esta última está diretamente ligada à queda do parâmetro k' da Equação de

Chrastil e à redução do rendimento da hidrólise (Carvalho *et al.*, 2013). Isso indica que o pré-tratamento hidrotérmico, bastante efetivo na emissão de hemicelulose, não foi capaz de expor toda a celulose ao ataque enzimático, caracterizando a palha de cana-de-açúcar como uma biomassa recalcitrante, isto é, que é resistente à grandes variações na sua estrutura ainda que depois de pré-tratamento com elevado grau de severidade (Batista *et al.*, 2019).

Este trabalho assimila informações da cinética de hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração, uma tecnologia em desenvolvimento e cuja utilização é ainda incipiente. A utilização de modelos cinéticos semi-mecanísticos simples obteve bons resultados para a modelagem da hidrólise enzimática nas condições avaliadas, sobretudo considerando que na literatura há modelos relativamente mais complexos que possuem a mesma finalidade (Angarita *et al.*, 2015). Resultados obtidos neste estudo poderão ser empregados em projetos de pesquisa e desenvolvimento, análise econômica, *scale-up*, entre outros, uma vez que o custo do coquetel enzimático é ainda um dos principais entraves para a produção do etanol celulósico (Longati *et al.*, 2018).

4 | CONCLUSÕES

O modelo de Chrastil ajustou-se satisfatoriamente a todos os casos analisados neste trabalho. Por outro lado, os modelos de MI e MI_{Mod} apresentaram menor aderência aos dados experimentais quando se utilizaram altas cargas enzimáticas iniciais. A inibição pelo produto da hidrólise enzimática (glicose) causou queda nos valores dos parâmetros K_{ic} , k' e n para maiores valores de $Ce0$. Isso se deve ao aumento no número de ligações não-produtivas entre inibidor e enzima e também ao conseqüente aumento da resistência à difusão interna ao longo do tempo. Os resultados indicam que a carga enzimática para a hidrólise da palha de cana-de-açúcar é uma variável de processo a ser otimizada em estudos futuros, uma vez que o aumento da concentração das enzimas presentes no meio não representa necessariamente o aumento proporcional da quantidade de glicose a ser obtida para posterior fermentação em E2G.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Processo 140761/2017-9) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

ANGARITA, J.D., SOUZA, R.B.A., CRUZ, A.J.G., BISCAIA, E.C., Secchi, A.R. **Kinetic modeling for enzymatic hydrolysis of pretreated sugarcane straw**. *Biochemical Engineering Journal*, v. 104, p. 10-19, 2015.

BATISTA, G., SOUZA, R.B.A., PRATTO, B., SANTOS-ROCHA, M.S.R., CRUZ, A.J.G. **Effect of severity factor on the hydrothermal pretreatment of sugarcane straw**. *Bioresource Technology*, v. 275, p. 321–327. 2019.

CARVALHO, M.L., SOUSA JR., R., RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, U.F., SUAREZ, C.A.G., RODRIGUES, D.S., GIORDANO, R.C., GIORDANO, R.L.C. **Kinetic Study of the Enzymatic Hydrolysis of Sugarcane Bagasse**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, nº 03, p. 437-447, 2013.

FURLAN, F. F. GIORDANO, R. C. COSTA, B. B. C. SECCHI, A. R. WOODLEY, J. M. **Process alternatives for second generation ethanol production from sugarcane bagasse**. *12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Copenhagen, Dinamarca. Elsevier. 2015.

GHOSE, T.K. **Measurement of Cellulase Activity**. *Pure and Applied Chemistry*, v. 59, p. 257–268, 1987.

PRATTO, B., SOUZA, R.B.A., SOUSA JR., R., CRUZ, A.J.G. **Enzymatic Hydrolysis of Pretreated Sugarcane Straw: Kinetic Study and Semi-Mechanistic Modeling**. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 178, nº 7, p. 1430-44, 2016.

GOUVEIA, E.R., NASCIMENTO, R.T., SOUTO-MAIOR, A.M., **Validation of methodology for the chemical characterization of sugarcane bagasse**. *Química Nova*, v. 32, p. 1500–1503. 2009.

LEAL, M.R.L.V., GALDOS, M.V., SCAPARE, F.V., SEABRA, J.E.A., WALTER, A., OLIVEIRA, C.O.F. **Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: a literature review**. *Biomass and Bioenergy*, v. 53, p. 11–19. 2013.

LONGATI, A.A., LINO, A.R.A., GIORDANO, R.C., FURLAN, F. F., CRUZ, A.J.G. **Defining research & development process targets through retro-techno-economic analysis: The sugarcane biorefinery case**. *Bioresource Technology*, v. 263, p. 1-9, 2018.

ROCHA, G.J.M., SILVA, F.T., ARAÚJO, G.T., CURVELO, A.A.S. **A Fast and Accurate Method for Determination of Cellulose and Polyoses by HPLC**. *5th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components*, 1997.

SOUZA, R.B.A. **Estudo do Pré-Tratamento Hidrotérmico e Hidrólise Enzimática da Palha de Cana-De-Açúcar**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, 2016.

UNICA. **União da Indústria de Cana-de-Açúcar**. São Paulo, Brasil. <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>>. Acesso em 21 de outubro de 2020. 2020.

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 15/03/2021

Camila Daniely Costa

Centro Universitário de Belo Horizonte - UNIBH
Belo Horizonte - MG
<http://lattes.cnpq.br/4571856942610231>

Daylaine Aguiar Santos

Centro Universitário de Belo Horizonte - UNIBH
Barão de Cocais - MG
<http://lattes.cnpq.br/1171672911913072>

Manfredo Frederico Felipe Hoppe

Centro Federal de Educação e Tecnologia de
Minas Gerais
Belo Horizonte - MG
<http://lattes.cnpq.br/1964961104813698>

RESUMO: O presente trabalho visa analisar o sistema wetlands, verificar sua real eficácia; constatar sua viabilidade de utilização; analisar seu método de implantação e se os benefícios com relação ao meio ambiente são satisfatórios promovendo assim um sistema prático, econômico e ao mesmo tempo esteticamente atraente devido ao uso da vegetação através de plantas aquáticas. A proposta deste projeto é o estudo para a aplicação do Wetlands na construção civil possibilitando o tratamento de efluentes para seu reaproveitamento destinado à lavagem de calçadas, garagens, irrigação de jardins e descargas. Para isso, apresentaremos um protótipo da Wetlands e os resultados das análises da condição da água tratada para

uso não potável conforme os parâmetros de qualidade.

PALAVRAS-CHAVE: Wetlands, Sustentabilidade, Vegetação, Plantas Aquáticas.

APPLICATION OF WETLANDS IN CIVIL CONSTRUCTION

ABSTRACT: The present work aims at analyzing the wetlands system, verifying its real effectiveness; verify its feasibility of use; analyze its implantation method and if the benefits with respect to the environment are satisfactory thus promoting a practical, economical and at the same time aesthetically attractive system due to the use of vegetation through aquatic plants. The proposal of this project is the study for the application of the Wetlands in the construction industry allowing the treatment of effluents for its reutilization for the washing of sidewalks, garages, irrigation of gardens and discharges. For this, we will present a prototype of the Wetlands and the results of the analysis of the condition of the water treated for non-potable use according to the quality parameters.

KEYWORDS: Wetlands, Sustainability, Vegetation, Aquatic Plants.

1 | INTRODUÇÃO

Sustentabilidade é um tema muito debatido atualmente na área da construção civil. A ideia é conseguir agregar valor a uma obra sem degradar o meio ambiente ou fazendo-o no mínimo possível. O sistema wetlands consegue

trazer esses benefícios para seu local de implantação com muita eficácia. Devido a seu funcionamento, os sistemas wetlands construídos consistem em uma tecnologia para tratamento de águas e efluentes por mecanismos puramente naturais, que apresentam elevada eficiência, simplicidade construtiva, operacional, beleza estética e paisagismo (WETLANDS, s.d.).

Estas características o tornam extremamente vantajoso economicamente, pois o uso da vegetação aquática aumenta a sua eficiência e permite a construção de um espaço esteticamente atraente, utilizando de processos químicos, biológicos e físicos para o tratamento da água e efluentes de maneira natural, efetiva e com baixos custos.

Além disso, o uso de vegetação garante uma estética muito atraente para o conjunto, e, não coincidentemente, é o principal componente do sistema. A vegetação garante os processos físicos (filtração, sedimentação e volatilização), químicos (adsorção, oxidação, redução, precipitação, quelação) e biológicos (degradação e absorção pelos microrganismos, decaimento de patógenos, extração pelas plantas e etc), não somente isso, a vegetação apresenta a biodiversidade para o local, criam um sistema ambiental rico, aumentam a área de filtragem entre outros. Esse é um processo constante e simultâneo nos wetlands construídos e é isto que concede tamanha importância, robustez e eficiência a este sistema de tratamento de águas cinzas, o que o torna consistente e abrangente a nível sustentável pois pode ser inserido em pequenos ambientes, realizando um tratamento individual preliminar para o reuso das águas em pequenas residências (WETLANDS, s.d.).

Há diversos sistemas possíveis de wetlands que podem ser construídos. Para saber ao certo qual utilizar, é preciso ter clareza sobre qual melhor se adapta ao projeto que será implantado e quais seus custos para se verificar se o orçamento disponível para a obra está dentro do planejado, sendo que há uma variação de valores correspondentes para cada tipo de wetlands. O sistema pode ser: Plantas aquáticas flutuantes e Plantas aquáticas emergentes. Em ambos os casos, as plantas vão agir para reduzir a poluição e melhorar os parâmetros que caracterizam os recursos hídricos (CONSTRUCT, 2016).

A eficiência do projeto, baseado em planta aquática flutuante, na remoção de sólidos em suspensão, possui alta capacidade de resistir a águas altamente poluídas com grandes variações de nutrientes, pH, substâncias tóxicas, metais pesados e variações de temperatura, grande parte dos sólidos em suspensão são removidos por sedimentação ou absorção no sistema radicular da planta. Sendo as plantas aquáticas flutuantes utilizadas pronominalmente em projetos com canais relativamente rasos, pois podem conter apenas uma espécie de planta ou uma combinação de espécies (CONSTRUCT, 2016).

O sistema de plantas aquáticas emergentes ou macrófitas emergentes, é radicular preso ao sedimento e representam a forma dominante das wetlands naturais. Desenvolvendo-se em situações onde o nível do lençol freático está 50 centímetros abaixo do nível do solo, ou até onde as quais o nível da água está a 150 centímetros acima do nível do solo. Sendo assim divididas em três esquemas básicos: macrófitas emergentes com

fluxo superficial; macrófitas emergentes com fluxo subsuperficial horizontal e macrófitas emergentes com fluxo vertical (BRASIL, 2007).

É perfeitamente possível a utilização em conjunto destes dois modelos de sistemas, porém, a aplicação depende das seguintes variáveis: efluente a ser tratado, eficiência final desejada na remoção dos poluentes e contaminantes, área disponível, interesse na utilização da biomassa produzida e objetivo paisagístico.

“Wetlands são banhados construídos, tratamento por zonas de raízes, leitos filtrantes plantados”, cita o professor da USP Marcelo Nolasco, especialista no tratamento de águas residuárias. O sistema é geralmente estruturado em tanque escavado no solo, longo e em geral retangular, que é preenchido com determinado material (pedra brita, pedra de jardim ou areia grossa). Sobre esse material são colocadas plantas tolerantes ao esgoto que se busca tratar. O líquido entra no tanque por um lado e deve necessariamente passar por todo o seu comprimento, pondo-se em contato com as raízes. “O processo de atravessar lentamente o canal com pedras e plantas é o que acaba resultando num bom tratamento. A água vai sair do outro lado, praticamente limpa”, afirma Nolasco (BRASIL, 2007).

O ambiente favorece o aparecimento de bactérias habituadas a consumir substâncias do esgoto, mas para que essas bactérias sejam aeróbias, o wetland não deve ultrapassar 1 m de profundidade. Em uma profundidade maior entram em cena as bactérias anaeróbias, que atuam na ausência de oxigênio e liberam gás metano. Com bons resultados no tratamento de esgoto doméstico, de efluente agrícola, de runoff urbano, de barreiras de retenção, no tratamento de grandes volumes de água de rios e na recuperação de áreas alagadas. As principais vantagens no uso da solução são o baixo custo de implantação e de operação, com eficiência alta na melhoria dos parâmetros de qualidade de recursos hídricos, além da criação de local de refúgio e nidificação para a fauna e potencial produção de biomassa para uso na produção de ração animal, energia, bio-fertilizantes entre outros (BRASIL, 2007).

A ideia é conseguir aplicar o sistema Wetlands em uma residência para reduzir seus gastos com água, uma vez que o tratamento tornaria parte da água própria para ser reutilizada, onde iríamos privilegiar o reuso para descargas sanitárias, lavagem da residência e manutenção de hortas e jardins residenciais.

O objetivo deste trabalho visa analisar o sistema wetlands, verificar sua real eficácia; constatar sua viabilidade de utilização; analisar seu método de implantação e se os benefícios com relação ao meio ambiente são satisfatórios. A relevância desse estudo se justifica pela contribuição que o mesmo apresenta ao fornecer informações que viabilizam incorporar um projeto mais sustentável em relação aos sistemas convencionais.

1.1 Wetlands naturais

Wetlands naturais são áreas de transição entre um sistema terrestre e um aquático, são conhecidos como terras úmidas, brejos, várzeas, pântanos, manguezais ou lagos

rasos. Esse sistema se destaca entre os processos de autodepuração por serem áreas inundadas constantes ou intermitentes, que desenvolveram uma vegetação adaptada à vida em solos alagados. Neles a água, o solo e os vegetais formam um ecossistema equilibrado, degradando a matéria orgânica, reciclando os nutrientes e assim melhorando a qualidade da água (ANJOS, 2003).



Figura 1 – Wetlands Natural.

Fonte – BUENO, 2013.

1.2 Wetlands construídas

As wetlands construídas, por sua vez, são ecossistemas artificiais que reproduzem as características de wetlands naturais, utilizando plantas aquáticas e substratos (brita, areia, bambu, casca de arroz, entre outros). São construídas de forma específica, com o objetivo de tratar efluentes, combinando processos químicos, físicos e biológicos (ANJOS, 2003).



Figura 2 – Wetlands Construída.

Fonte – BUENO, 2013.

1.2.1 Classificação das wetlands construídas

As wetlands construídas são classificadas de acordo com o tipo de fluxo adotado. Os tipos básicos são: wetlands construídas de fluxo superficial, wetlands construídas de fluxo subsuperficial e wetlands construídas de fluxo vertical (VYMAZAL, 2005; PROSAB, 2009).

1.2.2 Fluxo superficial

Os sistemas de fluxo superficial ou lâmina livre apresentam um fluxo sobre a superfície, com uma altura de lâmina d'água tipicamente menor que 0,4 m, passando através da vegetação composta por macrófitas aquáticas emergentes, flutuantes ou submersas (KADLEC E KNIGHT, 1996).

As wetlands de fluxo superficial possuem melhor eficiência para remoção de matéria orgânica e de sólidos suspensos, pois tem maior tempo de retenção hidráulica (USEPA, 2000). Os wetlands superficiais são o único tipo em que é possível ver a água na superfície, apresentam baixo custo de implantação e operação, porém requerem uma grande extensão de área para funcionamento. O sistema é composto pela lâmina de água que incorpora e recria um ecossistema aquático com a diversidade das plantas aquáticas. Deve-se ter um cuidado especial, devido a essa configuração, com a proliferação de vetores.

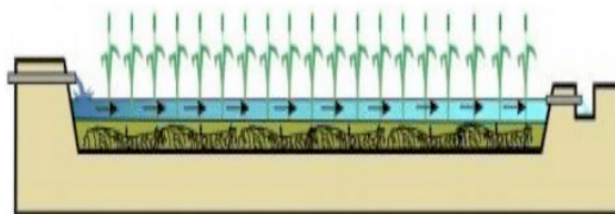


Figura 3 – Wetlands de Fluxo Superficial.

Fonte – SALATI, 1998.

1.2.3 Fluxo subsuperficial

No sistema de fluxo subsuperficial não há uma coluna d'água sobre a superfície do terreno, são essencialmente filtros lentos horizontais preenchidos com brita ou areia como meio suporte e onde as raízes das plantas se desenvolvem. O efluente passa pelo substrato (brita ou areia), onde entra em contato com uma mistura de bactérias facultativas associadas com o substrato e com as raízes das plantas. A altura do substrato é tipicamente menor que 0,6 m. Este tipo de processo demonstra ter maior eficiência para remoção de nitrogênio e fósforo e de metais pesados, devido à grande variedade de reações que ocorrem dentro do solo (USEPA, 2004).

O Wetlands de Fluxo Subsuperficial apresenta maior eficiência no tratamento do efluente, uma vez que os poros do substrato ampliam a área de contato, e evitam problemáticas em relação ao odor e acesso ao público, uma vez que o efluente não está exposto na superfície. Entretanto, a estrutura envolve maiores custos de implantação e operacionais (EPA, 1993 - 2000).

As wetlands de fluxo subsuperficial não oferecem condições para o desenvolvimento e proliferação de mosquitos e para o contato de pessoas e animais com a lâmina d'água. São muito utilizados no tratamento secundário de efluentes de pequenas comunidades, tanto nos Estados Unidos, Austrália e África do Sul quanto na Europa (KNIGHT e WALLACE, 2004).

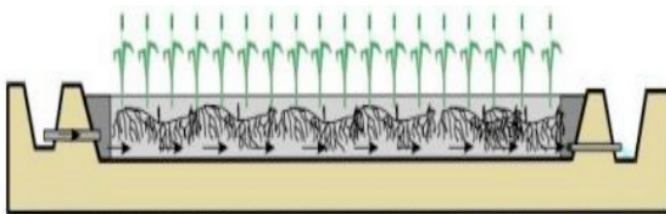


Figura 4 – Wetlands de Fluxo Subsuperficial.

Fonte – SALATI, 1998.

1.2.4 Fluxo vertical

As wetlands construídas de fluxo vertical são constituídas de filtros de escoamento vertical intermitente, preenchidas com brita ou areia e nível d'água abaixo do meio suporte (subsUPERFICIAL), impedindo o contato direto de pessoas e animais (VYMAZAL, 2005).

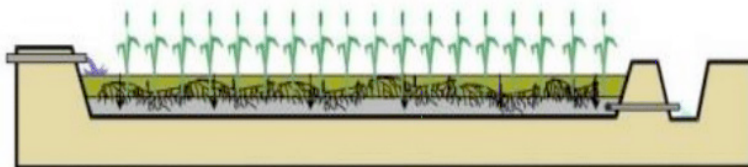


Figura 5 – Wetlands de Fluxo Vertical.

Fonte – SALATI, 1998.

Os wetlands de fluxo vertical são mais eficientes para remoção de amônia (NH_4^+) devido às elevadas concentrações de oxigênio que alcançam e por isso conseguem lidar com efluentes mais concentrados ou com maiores demandas de oxigênio em uma área

mais compacta.

Normalmente, utilizam-se mais de uma wetland em paralelo, sendo que um deles recebe a batelada e os outros estão em repouso, o que permite a ocorrência da digestão e secagem do lodo na superfície e a manutenção das condições aeróbias da wetland (PROSAB, 2009).

1.3 Plantas aquáticas

Existem muitas espécies vegetais adaptadas para viver no ambiente aquático, tanto dulcícola quanto marinho. Essas plantas aquáticas, ou hidrófitas, podem ocorrer submersas ou na superfície da água e apresentam uma série de modificações morfológicas em relação às plantas terrestres (DEXTRO, 2015).

A diversificação de plantas aquáticas está diretamente interligada com o surgimento das angiospermas. Registros fósseis indicam a presença de espécies de lírios d'água no final do Cretáceo, período em que a radiação e ocupação dos mais variados nichos por plantas com flores deve ter acontecido. As flores dos fósseis são muito similares morfológicamente às flores do lírio d'água gigante da Amazônia, porém com tamanho reduzido. Esta semelhança pode apontar a ocorrência das primeiras relações de polinização com insetos já sendo estabelecidas há mais de 90 milhões de anos (DEXTRO, 2015).

As plantas aquáticas podem ser classificadas como:

- Plantas submersas – são aquelas em que toda a planta fica debaixo d'água. Elas ficam fixas ao fundo através das raízes e todo o caule e folhas ficam submersos. As estruturas reprodutivas são a única parte da planta que aparece acima da superfície da água;
- Plantas parcialmente submersas (ou helófitas) – são aquelas em que a raiz se fixa no fundo, porém parte do caule e as folhas ficam rigidamente expostos acima da linha d'água, como observado em *Lysichiton americanus*. Algumas plantas, como a família das *Nymphaeaceae*, apresentam raiz fixadora no fundo, mas suas folhas flutuam livremente na superfície, acompanhando o fluxo da água.
- Plantas flutuantes – são aquelas que não possuem fixação e se movem juntamente com o fluxo da água. Sua porção submersa é pequena, e suas folhas e caules possuem uma grande quantidade de aerênquima, permitindo a flutuação. A alface d'água (*Pistiastratiotes*) comum nos rios brasileiros, usada para fins religiosos (DEXTRO, 2015).

1.4 Macrófitas

As plantas cultivadas no sistema de wetlands construídas são chamadas de hidrófitas, macrófitas aquáticas, hidrófitas vasculares, plantas aquáticas ou plantas aquáticas vasculares. O termo macrófitas é o mais utilizado nas wetlands construídas. As macrófitas são plantas que crescem em ambientes de transição entre sistemas aquáticos

e terrestres e produzem quantidades expressivas de matéria seca, com elevado teor de nutrientes (GUNTENSPERGEN et al., 1988).

1.4.1 *Eichorniacrassipes (aguapé)*

A *Eichorniacrassipes* conhecida como aguapé possui uma série de raízes subaquáticas, com até um metro de comprimento, repletas de pelos e rizomas, que se alimenta de resíduos orgânicos. Sua folha encontrada acima da superfície da água, geralmente apresenta um formato arredondado. Devido a sua facilidade de proliferação, a orientação de biólogos é que seja feito o controle constante e preventivo de seu crescimento, para evitar uma infestação.

1.4.2 *Pistiastratiotes (alface d'água)*

Pistiastratiotes é uma planta aquática, pantropical, flutuante, estolonífera, conhecida vulgarmente como: “alface-de-água, erva-de-Santa Luzia, golfo, lentilha-da-água, mururé-pajé” no Amazonas; “pajé”, no Marajó e “pasta”, no Ceará (PIO CORREA, 1931).

Apresenta crescimento rápido, de 15-20 cm de altura e 10 cm de diâmetro, apresenta raízes espessas, extremamente ramificadas e pendentes com folhas grossas no formato de roseta, verde-claras, com as veias paralelas, sulcadas, margens onduladas e cobertas de pelos curtos que formam bolhas de ar, aumentando a flutuabilidade da planta.

1.4.3 *Salvinia auriculata (orelha de onça)*

A *Salvinia auriculata* é uma macrófita livre e flutuante, muito comum em água doce, sendo, sob condições favoráveis, rapidamente disseminada por propagação vegetativa; ela coloniza extensas superfícies de água em um tempo reduzido e apresenta ampla distribuição geográfica. Pode ser, por isso, considerada planta daninha, por proliferar de forma indesejada em diversos ecossistemas aquáticos (HENRY SILVA et al., 2006).

2 | METODOLOGIA

Inicialmente, realizou-se uma pesquisa para conhecer e estudar a eficiência da ação de limpeza das plantas aquáticas em sistemas de wetlands. A partir desse estudo, levantaram-se as principais condições sob qual seria o modelo ideal a ser utilizado para a elaboração de um protótipo. Após a coleta das informações, desenvolveu-se então o modelo de wetlands de fluxo subsuperficial.

Utilizou-se três tipos de macrófitas: a *Salvinia auriculata* (Orelha de onça), *Eichorniacrassipes* (Aguapé) e *Pistiastratiotes* (alface d'água), que foram doadas pelo Jardim Zoológico e Botânico Monet de Belo Horizonte onde obteve-se acesso e conhecimento sobre as espécies, incluindo seu cultivo.

A princípio a montagem do protótipo estabeleceu-se na fabricação de uma caixa retangular de vidro planejada de acordo com as necessidades de entrada e saída de água, então perfurou-se nas laterais para a instalação de conexões e torneira de diâmetro de ½ polegada. Após a caixa ser construída, colocou-se as plantas. A partir de um filtro externo composto por areia e brita responsável pela filtragem primária da água cinza, permitiu-se a passagem da mesma através de uma mangueira de acesso ao registro para controle manual do escoamento e entrada de água cinza para o contato com as raízes das plantas.

O protótipo constituiu-se então na adição de efluentes domésticos ao filtro para realizar a decantação eliminando inicialmente partículas de sujeiras e logo após este processo o efluente destinou-se a caixa onde as plantas aquáticas finalizaram a limpeza para que pudesse realizar as coletas de amostras de água nas quais serão submetidas à análises laboratoriais para diagnosticar os níveis de turbidez e o PH destas amostras, a fim de se obter resultados satisfatórios quanto às condições de uma água propriamente pronta para sua utilização conforme o propósito deste projeto.

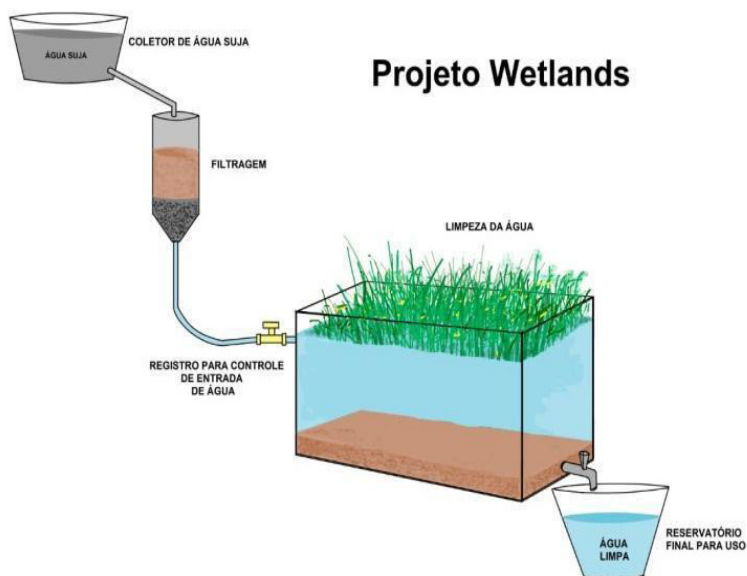


Figura 6 – Esquema do Protótipo do Sistema Wetlands.

Fonte – Próprios autores.

Após as análises e a coleta de dados referentes à água do sistema de wetlands fez-se uma comparação correlacionada aos períodos durante todo o procedimento e a sua eficácia quanto a qualidade resultada. Seguiu-se a partir da concepção do protótipo realizado um novo estudo onde estimulou-se a implantação de um sistema Wetlands em um projeto de um edifício de 4 pavimentos com capacidade habitacional de 32 pessoas.

Na instalação do sistema de tratamento foi necessário desenvolver um novo projeto de captação das águas cinzas no edifício, adaptando o projeto de esgotamento original das residências.

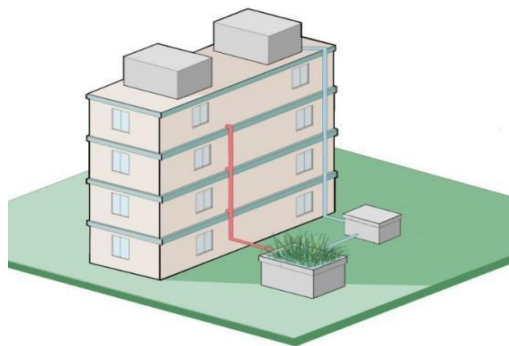


Figura 7 – Implantação do Sistema Wetlands no Edifício.

Fonte – Próprios autores.

O esgotamento sanitário tem seu destino original a rede coletora e tratamento de esgoto, juntamente com o extravaso do tanque que regula a vazão para o tratamento. No edifício a rede de esgotamento cinza interliga as águas de chuveiro e tanque podendo ter opção de captar também o efluente da pia, mas esta captação se faz necessária a instalação de caixas desengorduradoras mais eficientes, neste caso inviabilizando o projeto.

Após a captação o efluente segue por gravidade por um tubo principal de 100mm até o reservatório de regulação de vazão onde em horário de pico no complexo residencial o efluente é armazenado. É por sistemas de registros sifonados que o efluente é liberado por bateladas para sistema de tratamento. Em seguida a filtragem do efluente e retirada dos nutrientes realizado pelas plantas aquáticas o efluente segue para o reservatório subterrâneo de água de reuso onde recebe desinfecção por cloração.

A reserva de 4.800 litros corresponde a um total de 60% do consumo de água potável diária, tendo capacidade para reservar até 10 metros cúbicos no reservatório subterrâneo. O sistema de armazenamento conta com uma estação elevatória por adução que efetua o armazenamento do uso diário no andar superior do edifício com capacidade de 5 metros cúbicos para os afazeres de uso doméstico não potável com pressão nas saídas de água para lavagem de calçadas, veículos e regar plantas.

Ao longo de um ano faz-se uma economia viável ao investimento inicial, pois considerando que 60% da água não é potável tem-se uma redução considerável na conta de água mensal. Para fazer um breve resumo do valor economizado ao longo de um ano, faz-se este cálculo: considerando uma margem de 5 metros cúbicos potáveis diários da

concessionária, estarei economizando em média mensal 150 metros cúbicos que ao longo de um ano soma-se 1826 metros cúbicos, ao considerar que o metro cúbico custa em média R\$8,00 tem-se uma economia de recursos estimado em R\$14.400,00. O custo médio segundo pesquisas relacionadas a materiais, equipamentos e instalação dos mesmos pode chegar até R\$40.000,00 podendo o sistema gerar retorno após 33 meses com as devidas manutenções necessárias para o funcionamento do mesmo, tendo um tempo de vida útil em média de 15 a 20 anos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O projeto de reaproveitamento de água cinza acarreta benefícios ambientais e financeiros, pois substitui volumes de água potável onde esta não é necessária. No entanto, é fundamental que as águas cinzas atendam a alguns requisitos básicos de qualidade. Isso porque, quando estão fora dos padrões desejados, as águas tratadas podem causar problemas de odor e de saúde pública, comprometendo todo um conceito de reuso.

Quanto aos aspectos físicos, turbidez, cor, temperatura e concentração de sólidos dissolvidos são os mais importantes a serem considerados. A temperatura contribui para o desenvolvimento de microrganismos, enquanto a turbidez e a concentração de sólidos dão pautas importantes para possíveis entupimentos nas tubulações que transportam os efluentes.

O costume de urinar durante o banho impacta em níveis mais altos de compostos nitrogenados no efluente a ser considerado no tratamento. Quanto aos compostos de enxofre, cabe destacar a ocorrência de gás sulfídrico, gerador de maus odores. A alcalinidade e a dureza podem, assim como a turbidez e a concentração de sólidos dissolvidos, dar indicações sobre possíveis problemas com entupimentos das tubulações.

As águas cinzas normalmente contêm organismos patogênicos, dentre eles, bactérias, vírus e parasitas, em concentrações menos elevadas do que em esgotos domésticos convencionais, mas elevadas o suficiente para causar riscos à saúde.

Dessa forma, foi necessário a realização dos testes para verificação da possibilidade de utilização dessa água para lavagens de carros, calçadas, descargas e irrigação de jardins. Os testes foram realizados no laboratório de química do Centro Universitário de Belo Horizonte – Campus Cristiano Machado. Foram coletadas um total de 4 amostras com períodos de 5 em 5 dias, desde a implantação do Sistema Wetlands. Os mesmos foram feitos de acordo com o Manual Prático de Análise da Água da Fundação Nacional de Saúde (Funasa) e a norma ABNT NBR 13.969/97.

Embora seja necessária a realização de demais testes para que se tenha uma resposta concreta da qualidade da água analisada, os mesmos não foram feitos devido à indisponibilidade de alguns reagentes no laboratório. Após a realização dos testes, obteve-se os seguintes resultados:

AMOSTRA	TURBIDEZ (NTU)	pH
1	4	5,47
2	2,13	6,42
3	2,68	6,43
4	4,19	6,32

Tabela 1 – Teste de análise de qualidade da água.

Fonte – Ensaio em Laboratório.

De acordo com a norma, a água cinza para ser reutilizada deve apresentar:

CLASSE	USO PREVISTO	TURBIDEZ	pH
1	Lavagens de carros e outros que requerem contato direto do usuário com a água.	Inferior a 5	Entre 6 e 8
2	Lavagem de pisos, calçadas e irrigação de jardins.	Inferior a 5	-
3	Reuso em descargas de vasos sanitários.	Inferior a 10	-

Tabela 2 – Parâmetros qualitativos para reuso de águas cinzas.

Fonte – ABNT NBR 13.969/97.

Portanto, todas as amostras verificadas estão de acordo com os padrões de turbidez exigidos a partir do tipo de reuso. Somente as amostras 2, 3 e 4 estão aptas, de acordo com os padrões envolvendo o pH, a serem utilizadas para as devidas ações de reuso. No entanto, a norma ainda exige outros testes e padrões qualitativos das águas cinzas, além do pH e turbidez. Segue abaixo, os demais testes a serem feitos para que se possa confirmar e recomendar totalmente o reuso da água examinada.

CLASSE	COLIFORMES FECAIS (NMP/100 ml)	SÓLIDOS DISSOLVIDOS TOTAIS (mg/l)	CLORO RESIDUAL (mg/l)
1	Inferior a 200	Inferior a 200	Entre 0,5 e 1,5
2	Inferior a 500	-	Superior a 0,5
3	Inferior a 500	-	-

Tabela 3 – Parâmetros qualitativos para reuso de águas cinzas.

Fonte – ABNT NBR 13.969/97.

4 | CONCLUSÕES

O desperdício de água é uma realidade no dia a dia das pessoas atualmente. Enormes quantidades desse bem hídrico são jogadas fora todos os dias sem terem um reaproveitamento adequado. Indo de encontro a esse pensamento, propôs-se o reaproveitamento de água por meio de sistemas wetlands. Essa ideia de substituir volumes de água potável onde não é necessária demonstrou ser, a princípio, uma ideia muito benéfica. Através do tratamento de águas cinzas pelas wetlands, uma grande quantidade de água potável seria conservada para usos próprios, além disso, a água tratada seria destinada a atividades devidas para seu uso e o desperdício seria minimizado.

Após a realização dos testes em laboratório, conclui-se que a água tratada pelas wetlands corresponde aos parâmetros de potabilidade da água para turbidez e pH, salvo para o pH em que requer contato direto do usuário, porém somente ocorreu isso para a amostra 1, devido ao curto período de tratamento para a primeira coleta. Além disso, ainda são necessários outros testes a serem feitos sobre a questão da qualidade da água que não puderam ser realizados devido à indisponibilidade de alguns dos reagentes no laboratório, impossibilitando demais análises qualitativas das amostras segundo a norma ABNT NBR 13.969/97. Ou seja, a continuidade da pesquisa fica para trabalhos futuros que contemplem todos os parâmetros qualitativos para reuso de águas cinzas.

Outro fator importante ergue-se no fato de que além da diminuição de desperdício e redução de custos através do reaproveitamento, os sistemas wetlands construídos apresentam elevada eficiência, simplicidade construtiva e operacional e beleza estética e paisagística. Podem ser concebidos como obras de arte de paisagismo.

A aplicação do projeto proposto no edifício representa um diferencial, pois suas atribuições econômicas, paisagísticas e sustentáveis estariam diretamente aplicadas e os benefícios do sistema retornariam para todo o conjunto de pessoas que nele habitam, de maneira simples e objetiva.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 13969. **Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos** - Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro: 1997.

ANJOS, J. A. S. A. **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: O caso Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA**. Tese de doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2003. p.328.

BRASIL. Lei n. 11.445, de 5 de janeiro de 2007. **Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, v. 1, p. 3. 8 de janeiro de 2007, seção 1, pt. 1.

BUENO, F. B. **Aplicação de wetlands construídos como sistemas descentralizados de esgoto**. Capítulo Nacional da AIDIS. ABES, SP. 2013. Disponível em: <<http://www.abes-sp.org.br/arquivos/evento210613/02.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2020.

CONSTRUCT. **Wetlands construídos: uma alternativa sustentável.** Publicado em: 22 ago. 2016. Disponível em: <<https://constructapp.io/pt/wetlands-construidas-uma-alternativa-sustentavel/>>. Acesso em: 15 set. 2020.

DEXTRO, Rafael Barty. Bacharel em Ciências Biológicas (UNIFESP, 2015). **Plantas Aquáticas. Infoescola.** Disponível em: <<https://www.infoescola.com/biologia/plantas-aquaticas/>>. Acesso em: 11 mar. 2021.

EPA - **United States Environmental Protection Agency. Constructed Wetlands Handbooks** (Volumes 1-5): A Guide to Creating Wetlands for Agricultural Wastewater, Domestic Wastewater, Coal Mine Drainage and Stormwater in the MidAtlantic Region. 1993-2000.

FLORES E FOLHAGENS. **Alface d'água – Pistiastratiotes.** Disponível em: <<https://www.floresefolhagens.com.br/alface-dagua-pistia-stratiotes/>>. Acesso em: 11 mar. 2021.

GUNTENSPERGEN, G. R., STEARNS, F. e KADLEC, J. A. **Wetland vegetation. Anais: 1ª International Conference on Constructed Wetlands for Wastewater Treatment.** Chattanooga – Tennessee/USA, v. 1, n. 5, pp. 73-88, jun. 1988.

HENRY SILVA, G. G.; CAMARGO, A. F. M. **Composição química de macrófitas aquáticas flutuantes utilizadas no tratamento de efluentes de aquíicultura.** Planta Daninha, v. 24, n. 1, p. 21-28, 2006.

KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. **Treatment wetlands.** Boca raton: lewisPublishers, 1996. 893 p. 2ªed. ISBN 978-1-56 670-526-4.

PAPA AGUAPÉ. **O que é aguapé.** Disponível em: <<http://www.papaaguape.com.br/o-que-e-aguape/>>. Acesso em: 13 mar. 2021.

PIO CORREA. M. 1931 - **Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas.** Rio de Janeiro. Ministério da Agricultura, Serviço de Informação Agrícola. v. 3 p. 234-236.

POÇAS, Cristiane Dias. **Utilização da tecnologia de wetlands para tratamento terciário: controle de nutrientes.** Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6139/tde-23112015-122556/publico/CristianeDiasPocas.pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2021.

PROSAB – PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção.** Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/prosab5_tema_2.pdf>. Acesso em: 20 out. 2020.

SALATI, E. **Controle de qualidade das águas através de sistemas de wetlands construídos.** Rio de Janeiro: FBDS. 1998. Disponível em: <<https://tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2016/03/Controle-de-qualidade-de-%C3%A1gua-atrav%C3%A9s-de-sistemas-Wetlands-constru%C3%ADdos.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2020.

USEPA – UNITES STATES ENVIROMENT PROGRAMME. **Integrated Watershed Management – ecohydrology&Phytotechnology** – Manual. 2004. Disponível em: <<http://ecohydrology-ihp.org/demosites/resources/arquivos/existingpublications/2004-UNESCO-EH-GUIDELINES.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2020.

VIDA DE BIÓLOGO. **Salviniaauriculata**. Disponível em: <[https://vida-de-biologo.webnode.com/taxonomia-de-macrofitas-aquaticas/salvinia-auriculata/->](https://vida-de-biologo.webnode.com/taxonomia-de-macrofitas-aquaticas/salvinia-auriculata/). Acesso em: 05 mar. 2021. VYMAZAL, J. **Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment**. *Ecological Engineering*, v. 25, n. 5, p. 478-490, Dec. 2005.

WALLACE, S.; KNIGHT, R. Water Environmental Research Fundation (WERF) small scale treatment wetland database. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON WASTE STABILIZATION PONDS, 6.; INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS, 9.**, Avignon, 2004. Communications of common interest...Antony cedexcemagref, 2004. P. 229-235.

WETLANDS CONSTRUÍDOS. **A tecnologia dos wetlands construídos**. Disponível em: <<https://www.wetlands.com.br/tecnologia-wetlands>>. Acesso em: 30 set. 2020

AVALIAÇÃO MICROBIOLÓGICA DE BISCOITOS E EMPANADOS PROCESSADOS COM E SEM GLÚTEN A PARTIR DE FILÉ DE CARPA HÚNGARA (*CYPRINUS CARPIO*)

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 07/03/2021

Arthur Mateus Schreiber

Universidade Regional do Noroeste do Estado
do Rio Grande do Sul (UNIJUÍ)
Ijuí –RS
<http://lattes.cnpq.br/3982498307578821>

Alessandro Hermann

Universidade Regional do Noroeste do Estado
do Rio Grande do Sul (UNIJUÍ)
Ijuí – RS
<http://lattes.cnpq.br/7689734526802182>

RESUMO: O trabalho objetivou avaliar a presença ou ausência de microrganismos do grupo Coliformes, da espécie *Staphylococcus* coagulase positiva e do gênero *Salmonella* spp em empanados e biscoitos processados com e sem glúten elaborados no laboratório de nutrição da UNIJUÍ. Verificou-se a ausência de todos os patógenos analisados, confirmando a qualidade dos produtos.

PALAVRAS-CHAVE: Microbiologia. Alimentos. Glúten.

MICROBIOLOGICAL EVALUATION
OF BISCUITS AND EMPANATES
PROCESSED WITH AND WITHOUT
GLUTEN FROM HUNGARIAN CARPIAN
FILET (*CYPRINUS CARPIO*)

ABSTRACT: The work aimed to evaluate the presence or absence of microorganisms of the

Coliform group, of the species coagulase positive *Staphylococcus* and of the genus *Salmonella* spp in empanates and biscuits processed with and without gluten elaborated in the nutrition laboratory of UNIJUÍ. The absence of all pathogens was verified, confirming the quality of the products.

KEYWORDS: Microbiology. Foods. Gluten.

1 | INTRODUÇÃO

O pescado é um alimento que se destaca pelo valor nutricional, pela quantidade e qualidade das suas proteínas, bem como pela presença de vitaminas e minerais e, principalmente, por ser fonte de ácidos graxos essenciais (SARTORI & AMÂNCIO, 2012). De acordo com MACIEL (2012), o interesse pelo pescado está vinculado ao seu valor nutricional e seus benefícios à saúde, como a redução dos níveis de colesterol, assim como menores incidências de acidentes vasculares cerebrais e de doenças cardíacas.

Uma forma de incentivo ao consumo é a elaboração de alimentos diferenciados à base da carne de peixe, especialmente carpas, uma vez que o Rio Grande do Sul produz em torno de 17 mil toneladas por ano da espécie (IBGE, 2015). Nos produtos processados à base de pescado há a necessidade de atender a legislação vigente (BRASIL, 2001) e não colocar em risco a saúde dos usuários com a veiculação de microrganismos patogênicos. Para isto deve

ser realizada a análise microbiológica, a fim de avaliar a presença de microrganismos, bem como as condições de higiene envolvendo a etapa de manipulação em que o alimento foi preparado (FRANCO & LANDGRAFF, 1996).

A *Salmonella* spp é uma das principais bactérias envolvidas em surtos de doenças de origem alimentar, como a febre tifóide entérica e enterocolites (SHINOHARAI, N. K. S. et al, 2008). *Staphylococcus* coagulase positiva é uma bactéria gram-positiva, apresentando-se na forma de cocos, que faz parte da microbiota humana, mas que pode provocar doenças infecciosas consideradas simples, como espinhas e furúnculos, até as mais graves, como pneumonia, meningite, endocardite, entre outras (SANTOS et al, 2007). A ingestão de alimentos contaminados com bactérias do grupo dos coliformes pode originar infecções do trato digestivo. Os sinais característicos de infecção por esta bactéria intestinal incluem diarreia, cólicas estomacais, náuseas e vômitos (SAÚDE E FITNESS, 2017).

Um problema que também afeta a saúde pública é a doença celíaca, caracterizada pela intolerância permanente ao glúten e conseqüentemente a má absorção de nutrientes (SDEPANIAN, 2001).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade dos produtos elaborados, através da análise microbiológica, avaliando a presença de coliformes totais e termotolerantes, *Staphylococcus* coagulase positiva e *Salmonella* spp em biscoitos e empanados processados com e sem glúten a partir de filé de Carpa Húngara.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras da espécie Carpa Húngara foram fornecidas por cooperados associados à Cooperativa dos Produtores de Ajuricaba e Nova Ramada (COPRANA). Os filés foram triturados e armazenados sob refrigeração a -18 °C. A partir dos filés foram preparados os biscoitos e empanados, com e sem glúten pelo grupo de bolsistas e pesquisadores do curso de nutrição no laboratório de nutrição da UNIJUÍ. Os produtos produzidos foram estocados em recipientes adequados, sob refrigeração, para posterior realização das análises no laboratório de análises microbiológicas da Central Analítica - UNIJUÍ, seguindo a metodologia descrita na instrução normativa 62 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, que dispõe sobre os métodos analíticos oficiais para análises microbiológicas para controle de produtos de origem animal (BRASIL, 2003).

2.1 Preparo das amostras de empanados e biscoitos para a análise microbiológica

De cada recipiente foram escolhidos assepticamente aproximadamente 25 g de empanado e biscoito com e sem glúten, transferidos cada qual para um saco estéril com 225 mL de água peptonada 1 %_(v/v) estéril e homogeneizado com auxílio de BAGMIXER®. O mesmo procedimento foi repetido utilizando-se água peptonada estéril 0,1 %_(v/v). Estas

diluições correspondem a uma proporção 1:10 ou 10^{-1} .

2.2 Determinação de Coliformes

Para a determinação de coliformes totais (CT) e termotolerantes (CF) foi utilizada a técnica de tubos múltiplos pelo número mais provável (NMP/g) a partir da diluição 10^{-1} . Para a diluição 10^{-2} foi retirado 1 mL da diluição inicial e colocado em 9 mL do diluente. Para a diluição 10^{-3} foi pipetado uma alíquota de 1 mL da diluição 10^{-2} e colocado em 9 mL do diluente. Para todas as diluições utilizou-se água peptonada na concentração 0,1%_(v/v) como diluente. Para as análises foram adicionados 10 mL da diluição 10^{-1} em três tubos contendo o caldo lauril sulfato de sódio estéril na concentração dupla e 1 mL da diluição 10^{-1} e de cada diluição posterior em 3 tubos de ensaio contendo o caldo lauril sulfato de sódio na concentração simples. As amostras foram incubadas a 36 °C durante 24 e 48 horas.

A determinação de coliformes totais foi efetuada utilizando-se o caldo verde brilhante bile 2% e para os coliformes termotolerantes utilizando-se o caldo *Escherichia coli* (EC broth). Após a semeadura nos dois caldos, incubou-se a 36 °C as amostras com o caldo verde brilhante bile e as amostras repicadas no caldo EC broth foram colocadas em banho maria sob agitação mecânica a 45 °C. Ambas as amostras permaneceram por 24 e 48 horas nessas condições. A partir da leitura da combinação entre os tubos positivos (com crescimento e produção de gás nos tubos de Durham) foi determinado o NMP/g para coliformes totais e coliformes termotolerantes.

2.3 Determinação de *Staphylococcus coagulase positiva*

Utilizando-se a diluição 10^{-1} com água peptonada estéril 0,1%_(v/v), 100 μ L foram adicionados nas placas de Petri contendo o ágar Baird Parker. Com auxílio da alça de Drigalski a amostra foi espalhada de forma homogênea sobre a superfície do substrato. As placas foram incubadas invertidas a temperatura de 36 °C por 24 horas.

2.4 Determinação de *Salmonella spp*

A diluição 10^{-1} preparada com água peptonada estéril 1%_(v/v) foi pré-enriquecida em incubadora por 24 horas a temperatura de 36 °C. Em seguida 1 mL da diluição pré-enriquecida foi colocado em tubos contendo o caldo de enriquecimento seletivo Selenito Cistina e 100 μ L da mesma diluição em tubos contendo o caldo Rappaport-Vassiliadis. Os tubos foram mantidos em banho maria sob agitação mecânica a 45 °C. Após 24 horas de enriquecimento, cada caldo seletivo foi estriado, com auxílio de uma alça de platina, em duas placas de Petri, uma contendo o caldo Ágar Xilose Lisina Desoxicolato (XLD) e a outra o caldo Ágar verde brilhante vermelho de fenol lactose sacarose (BPLS) buscando dessa maneira obter colônias isoladas.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram avaliados segundo a legislação vigente ANVISA RDC N° 12 de 02/01/2001 (BRASIL, 2001), que estabelece a referência para os microrganismos investigados. Todas as análises foram realizadas em duplicatas.

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises microbiológicas em biscoitos e empanados com e sem glúten.

Produto	Parâmetro	Unidade	Resultado	Referência
				ANVISA; RDC N° 12 de 02/01/2001
Biscoito com glúten	Coliformes Totais	NMP/g	< 3,0	10
	Coliformes Termotolerantes	NMP/g	< 3,0	10
	<i>Salmonella</i> spp/25g	-	Ausência	Ausência
	<i>Staphylococcus</i> coagulase positiva	UFC/g	< 1,0 x 10 ²	5,0 x 10 ²
Biscoito sem glúten	Coliformes Totais	NMP/g	< 3,0	10
	Coliformes Termotolerantes	NMP/g	< 3,0	10
	<i>Salmonella</i> spp/25g	-	Ausência	Ausência
	<i>Staphylococcus</i> coagulase positiva	UFC/g	< 1,0 x 10 ²	5,0 x 10 ²
Empanado com glúten	Coliformes Totais	NMP/g	< 3,0	10
	Coliformes Termotolerantes	NMP/g	< 3,0	10
	<i>Salmonella</i> spp/25g	-	Ausência	Ausência
	<i>Staphylococcus</i> coagulase positiva	UFC/g	< 1,0 x 10 ²	5,0 x 10 ²
Empanado sem glúten	Coliformes Totais	NMP/g	< 3,0	10
	Coliformes Termotolerantes	NMP/g	< 3,0	10
	<i>Salmonella</i> spp/25g	-	Ausência	Ausência
	<i>Staphylococcus</i> coagulase positiva	UFC/g	< 1,0 x 10 ²	5,0 x 10 ²

Tabela 1. Resultados das análises microbiológicas realizadas.

A Figura 1 demonstra alguns tubos de ensaio contendo o caldo verde brilhante (tubos à direita) e o caldo EC broth (tubos à esquerda) acrescidos de amostra após incubação.

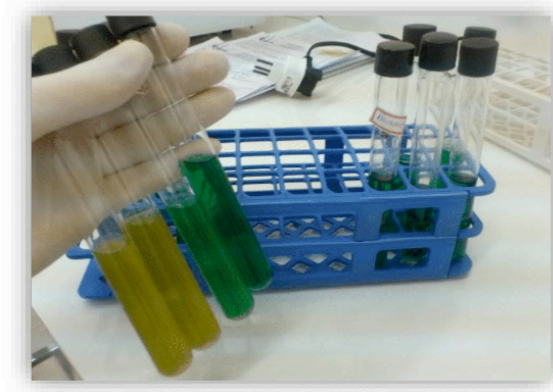


Figura 1. Amostras de biscoito e empanado em caldo verde brilhante e caldo EC broth para determinação de coliformes.

A ausência de gás no interior dos tubos Durham nos caldos verde brilhante e EC evidenciam a ausência de coliformes totais e termotolerantes.

As colônias típicas de *Staphylococcus* coagulase positiva são negras brilhantes apresentando anel opaco, rodeado por um halo bem claro transparente. A Figura 2 demonstra algumas placas de Petri contendo Ágar Baird Parker acrescidos de amostra, nas quais não foram identificadas colônias que caracterizem sua presença nas amostras analisadas.



Figura 2. Amostras de biscoito e empanado em Ágar Baird Parker para determinação de *Staphylococcus* coagulase positiva.

As colônias típicas de *Salmonella* spp em Ágar BPLS apresentam-se incolores ou de cor rosada, de translúcidas a ligeiramente opacas. No substrato Ágar XLD as colônias apresentam-se com a mesma cor do meio, com ou sem centro escuro. A Figura 3 apresenta

alguns resultados dos ensaios para a avaliação de *Salmonella* spp nos dois meios de cultura utilizados. É perceptível a ausência de características que evidenciam presença de *Salmonella* spp nas amostras analisadas.

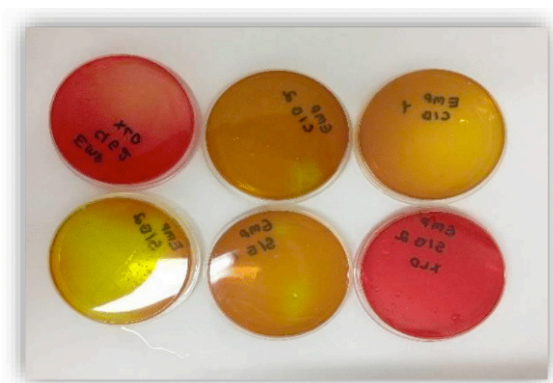


Figura 3. Amostras de biscoito e empanado em Ágar BPLS e XLD para pesquisa de *Salmonella* spp.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da avaliação dos resultados obtidos para as análises dos biscoitos e empanados com e sem glúten, é possível indicar que todos os produtos testados atendem as recomendações estipuladas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

REFERÊNCIAS

- [1]. BRASIL. **Ministério Da Agricultura, Pecuária E Abastecimento**. Instrução Normativa nº 62, de 26 de agosto de 2003. Diário Oficial da União, Brasília, 26 de agosto de 2003.
- [2]. BRASIL. **Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução RDC nº 12, de 02 de Janeiro de 2001. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 10 jan. 2001
- [3].FRANCO, B. D. G. M.; LANDGRAF, M. **Microbiologia dos alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1996.
- [4]. IBGE. **Produção da pecuária municipal 2015**. Disponível em: <http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2015_v43_br.pdf>. Acesso em: 04 set. 2017.
- [5]. MACIEL, E. S.; GALVÃO, J. A.; OETTERER, M. **A complexa avaliação do consumo de pescado. Mercado e consumo**, Recife/PE, n. 11, p. 148-149, 2012.
- [6]. SAÚDE E FITNESS . **Os sintomas da infecção pelas bactérias coliformes**. Disponível em: <<http://saude-info.info/os-sintomas-da-infeccao-coliformes.html>>. Acesso em: 04 set. 2017.

[7].SANTOS, A. L.; et al. Staphylococcus aureus: visitando uma cepa de importância hospitalar . **Bras Patol Med Lab** , v. 43, n. 6 p. 413-423, 2007.

[8]. SARTORI ,A. G. O.; AMÂNCIO, R. D. **Pescado: importância nutricional e consumo no Brasil. Segurança Alimentar e Nutricional**, v.19, n. 2, p.83-93, 2012.

[9].SDEPANIAN, V. L.; . **Doença celíaca: características clínicas e métodos utilizados no diagnóstico de pacientes cadastrados na Associação dos Celíacos do Brasil.** *Jornal de Pediatria*, Rio de Janeiro/RJ, v. 77, n. 2, p. 131-138, 2001.

[10].SHINOHARAI, N. K. S. et al. Salmonella spp., importante agente patogênico veiculado em alimentos. **Ciênc. saúde coletiva** , rio de janeiro, v. 13, n. 5, p.111-222, out. 2008.

CAPÍTULO 12

DIMENSIONAMENTO E ANÁLISE DE CONDENSADOR DE AMÔNIA DO TIPO PLACA EM ESPIRAL

Data de aceite: 01/04/2021

Maria Clara de Carvalho Aguiar

Senai-Cetiqt - Centro de tecnologia da indústria química e têxtil
<http://lattes.cnpq.br/8718246498232051>

Alex Vazzoler

Senai-Cetiqt - Centro de tecnologia da indústria química e têxtil
<http://lattes.cnpq.br/9540544293913068>

RESUMO: Trocadores de calor do tipo placa em espiral são amplamente utilizados na indústria química para troca de calor em sistemas onde são necessários trocadores de calor mais leves e compactos do que os trocadores convencionais, casco e tubos. O dimensionamento e análise de sensibilidade destes equipamentos, será ilustrada neste trabalho para um condensador de amônia, utilizado em sistemas de refrigeração.

PALAVRAS-CHAVE: Trocadores de calor, condensador, amônia.

ABSTRACT: Spiral plate heat exchangers are widely used in the chemical industry in heat exchange systems where lighter and more compact heat exchangers instead of conventional shell and tube heat exchangers. A refrigeration system's ammonia condenser's sizing and sensitivity analysis will be illustrated in this work.

KEYWORDS: Heat exchanger, condenser, ammonia.

1 | INTRODUÇÃO

A transferência de calor é uma operação unitária presente nos processos químicos em sua quase totalidade. Trocadores de calor são os equipamentos utilizados para esta tarefa, e os principais tipos são os tubulares (Casco e tubos e bitubulares) e de placas (de pratos e em espiral). mas mais genericamente, o termo refere-se a um par de superfícies planas que são espiraladas de forma a formar os dois canais em um arranjo de fluxo, principalmente, contracorrente. Cada um dos dois canais tem dois longos trajetos curvos. Um par de entradas de fluido são conectados tangencialmente a outros braços da espiral, e as entradas axiais são comuns, mas opcionais (SERTH e LESTINA, 2014).

Os trocadores de calor, do tipo espiral, têm ganhado importância em aplicações que envolvam trocadores de calor de menor peso e alto grau de compactação (alta razão entre área de troca térmica e o volume do trocador de calor). Sua geometria permite que facilmente sejam dispostos conjuntamente, operando em estágios, como frequentemente é feito no caso de operações de condensação (SERTH e LESTINA, 2014).

Estes trocadores são frequentemente usados no aquecimento de fluidos que contenham sólidos e, portanto, tem uma tendência a incrustação no interior do trocador

de calor. A baixa queda de pressão fornece capacidade de lidar com incrustações mais facilmente gerando um mecanismo de “autolimpeza”, pelo qual as superfícies sujas causam um aumento localizado da velocidade do fluido, aumentando assim a arraste (ou atrito fluido) sobre a superfície incrustada, contribuindo assim para retirar o bloqueio e manter limpo o trocador de calor.

O projeto de trocadores de calor do tipo espiral é um procedimento iterativo que depende da queda de pressão admissível (adotada como 50 kPa), da sua vazão e dos limites de suas dimensões (Espaçamento, 0,012 a 0,12 m, largura de canal, 0,05 a 2 m, largura das placas, 0,102 e 1,778 m e diâmetro da espiral entre 0,813 e 1,473 m). O procedimento de dimensionamento será abordado com mais detalhes no próximo item (URGUT e ÇOBAN, 2016).

2 | PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO

2.1 Dimensionamento dos trocadores de calor

A metodologia proposta para estimativa da geometria de um trocador espiral procura aproveitar ao máximo os limites de queda de pressão permitidos para cada uma das correntes. Assim como, a respectiva quantidade de calor transferida necessária.

Pela metodologia proposta por PICÓN-NÚÑEZ *et al.* (2009) apenas uma destas três variáveis deve ser fixada para o dimensionamento final do trocador de calor: espaçamento para as correntes quente (b_h) e fria (b_c) e a largura do prato (H). As duas dimensões remanescentes podem ser estimadas pelo algoritmo proposto. No estudo de caso proposto foi fixado o espaçamento para a passagem da água de resfriamento (corrente fria).

O condensador do tipo espiral (Figura 1) consiste em um canal totalmente aberto onde o vapor circula transversalmente (com queda de pressão desprezível) e o refrigerante (água) circula em um canal espiral fechado (postos em série até um limite de 3000 m²) (URGUT e ÇOBAN, 2016).

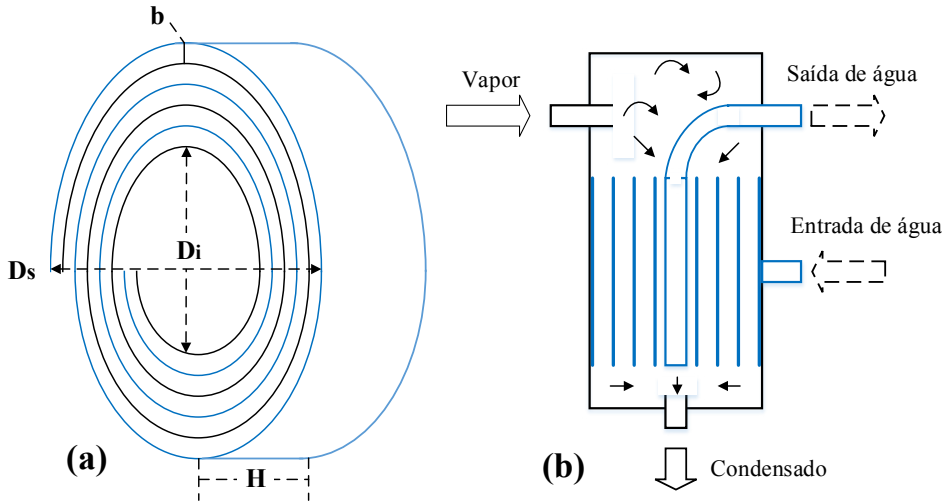


Figura 1. Representação das dimensões e do funcionamento de um condensador em espiral.

Atribuindo-se valores para a largura da placa (H) e para os espaçamentos dos canais (b que representa b_h e b_c) pode-se calcular o número de Reynolds conforme a Equação 1. Entretanto, as demais correlações dependem da estimativa do Reynolds crítico (Re_c), que ainda não pode ser estimado devido a falta do diâmetro da espiral (D_s) (MINTON, 1970).

$$D_h = \frac{2bH}{(b + H)} \quad (1)$$

$$Re = \frac{GD_h}{\mu} \quad (2)$$

$$Re_c = 2.10^4 \left(\frac{D_h}{D_s} \right)^{0,32} \quad (3)$$

O comprimento da espiral é calculado a partir da queda de pressão (ΔP) admissível para ambas as correntes conforme as Equações 3 e 4 (MINTON, 1970).

$$\Delta P = 0,001 \frac{L}{s} \left(\frac{\dot{m}}{bH} \right)^2 \left[\frac{1,3\mu^{1/3}}{(b + 0,125)} \left(\frac{H}{\dot{m}} \right)^{1/3} + 1,5 + \frac{16}{L} \right] \quad p/Re > Re_c \quad (4)$$

$$\Delta P = 0,001 \frac{L}{s} \left(\frac{\dot{m}}{bH} \right) \left[\frac{1,035\mu^{1/2}}{(b + 0,125)} \left(\frac{\mu_w}{\mu_b} \right)^{0,17} \left(\frac{H}{\dot{m}} \right)^{1/2} + 1,5 + \frac{16}{L} \right] \quad p/100 < Re < Re_c \quad (5)$$

Será estimado o comprimento dos pratos necessário para a transferência da quantidade de calor necessária (q) para atingir-se o perfil de temperatura desejado.

Os coeficientes de transmissão de calor do fluido de refrigeração (h_c) escoando no interior da espiral, são estimados pelas Equações 5 e 6, conforme o respectivo valor do número de Reynolds. No lado de fora da espiral, no vaso, para a condensação de amônia,

para Reynolds menor do que 2100 utiliza-se a Equação 7 (MINTON, 1970). O coeficiente global de transmissão de calor (U) é estimado pela Equação 8 (PICÓN-NÚÑEZ *et al.*, 2009).

$$h_c = \left(1 + 3,54 \frac{D_h}{D_s}\right) 0,023 C_p V_f Re^{-0,2} Pr^{2/3} \quad p/Re > Re_c \quad (5)$$

$$h_c = 1,86 C_f V_f Re^{-2/3} Pr^{-2/3} \left(\frac{L}{D_h}\right)^{-1/3} \left(\frac{\mu_w}{\mu_b}\right)^{-0,14} \quad p/100 < Re < Re_c \quad (6)$$

$$h_h = 0,76k \left(\frac{g\rho_h}{\mu_H}\right)^{1/3} \quad (7)$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_H} + \frac{\tau}{k_p} \quad (8)$$

Na primeira iteração assume-se o fator de temperatura como unitário, e é executado o procedimento de cálculo expresso pelas Equações 9 a 12 (PICÓN-NÚÑEZ, 2011).

$$A = \frac{q}{U F_T \Delta T_{LM}} \quad (9)$$

$$NUT = \frac{UA}{(\dot{m}c_p)_{min}} \quad (10)$$

$$CN = 2[(NUT_c)(NUT_h)]^{1/2} [(\pi H b/A)^{1/2}] \quad (11)$$

$$F_T = \frac{\ln(1 + CN^2)}{CN^2} \quad (12)$$

A Equação 9 fornecerá o valor da área necessária e será utilizada a Equação 13 para calcular o comprimento das placas (*comprimento térmico*). Então, os comprimentos hidráulico e térmico serão comparados. A largura do prato é ajustada. Se o comprimento hidráulico exceder o térmico a largura do prato é aumentada, caso contrário é reduzida. Prontamente, estima-se o número de voltas da espiral (*n*) e o diâmetro da espiral (*D_s*) a partir do diâmetro interno (*D_i*), da largura (*H*) e do comprimento da placa (*L*) (PICÓN-NÚÑEZ, 2011).

$$L = \frac{A}{2H} \quad (13)$$

$$n = \frac{-(D_i - \tau/2) + [(D_i - \tau/2)^2 + 4\tau L/\pi]^{1/2}}{\tau} \quad (14)$$

$$D_s = \sqrt{1,28\pi H + D_i^2} \quad (15)$$

Para comparação, para as mesmas condições previamente descritas, foi

dimensionado um trocador de calor do tipo casco e tubos através do Método Bell-Delaware, descrito em detalhes por SERTH e LESTINA, 2014 no Capítulo 6, com passo triangular de 1" e tubulações de 3/4".

2.2 Análise de sensibilidade

Após o dimensionamento do trocador de calor será realizada uma análise de sensibilidade ao variar-se a vazão a vazão de 1700 a 2300 kg.s⁻¹ fixando-se as temperaturas de entrada das correntes, para construção de dois gráficos. O primeiro gráfico consiste na vazão mássica como abscissa e a queda de pressão como sua ordenada, cujo objetivo é avaliar o intervalo de queda de pressão na água de resfriamento observada. Já o segundo, tem como ordenada a temperatura de saída da água de resfriamento, para a avaliação do perfil de temperaturas da utilidade (água de resfriamento) nesta aplicação.

3 | ESTUDO DE CASO

3.1 Dimensionamento dos trocadores de calor

Uma corrente de topo de uma coluna de destilação, com vazão de 1944 kg.s⁻¹, de com amônia (a 2200 kPa) entra a 120 °C e sai a 26 °C é refrigerada por um circuito de água de resfriamento (a 1600 kPa) que entra a 25 °C e tem uma temperatura máxima de retorno de 37 °C.

Os dados do dimensionamento são apresentados na Tabela 1. Como cada condensador de placas e possui um limite de área de 3000 m², foram necessários dois condensadores operando em paralelo no topo da coluna (URGUT e ÇOBAN, 2016).

Conforme os dados apresentados pela Tabela 1, os condensadores com placas em espiral apresentam menor área ao serem comparados com o condensador do tipo casco e tubos para esta mesma aplicação. Não obstante, apresenta maior fator de temperatura, menor peso e dimensões.

Com custos potencialmente menores tanto na aquisição quanto na sua manutenção. Trocadores com placas em espiral são equipamentos mais leves e compactos e podem ser vicinais a unidades como colunas de destilação e sistemas de refrigeração por compressão, e posicionados em esteiras próximas ao tambor de refluxo. Diferentemente do casco e tubos, habitualmente posicionado na periferia do processo pela necessidade das rotinas de manutenção e de espaço (FLYNN *et al.*, 2019).

Variáveis	Dimensões do condensador	
	Placas em espiral	Casco e tubos (tipo U)
Área de cada trocador de calor, A (m ²)	4377,6 (2 trocadores de 2188,8)	5322,5
Queda de pressão na espiral (kPa)	430	480
Diâmetro interno, D_i (m)	1,67	3,8
Número de voltas da espiral, n	44	-
Número de tubos	-	704
Largura das placas, H (m)	1,88	-
Comprimento do trocador, L (m)	-	2,8
Diâmetro da espiral, D_s (m)	4,25	-
Fator de temperatura	0,98	0,89
Peso (kgf)	500 (250 por unidade)	2450

Tabela 1. Dados para cada trocador de calor (série de 2 trocadores em paralelo).

No próximo item será feita a análise de sensibilidade em função da vazão mássica de escoamento para o trocador em espiral para a queda de pressão e a temperatura de saída da água de resfriamento.

3.2 Análise de sensibilidade do trocador de calor

A análise de sensibilidade visa avaliar e procurar os resultados gerados através de uma determinada variável de entrada sobre variáveis de saída do seu equipamento. Portanto, são testados cenários para os equipamentos para verificar efeitos ou escolher variáveis chaves para procedimentos posteriores, em especial otimização (FLYNN *et al.*, 2019)..

Para o estudo de caso em particular, um condensador de amônia de placas em espiral, foi escolhida como variável de entrada a vazão de água de resfriamento, pelo fato de que a vazão de amônia é uma demanda fixada pelo processo. As variáveis de saída selecionadas foram a queda de pressão de água de resfriamento, uma variável importante no dimensionamento do trocador de calor, e a temperatura de saída de água de resfriamento. A primeira variável impacta nos custos operacionais com bombeamento e a segunda depende da capacidade de refrigeração da torre de resfriamento. Os resultados são apresentados como os gráficos das Figuras 2 e 3.

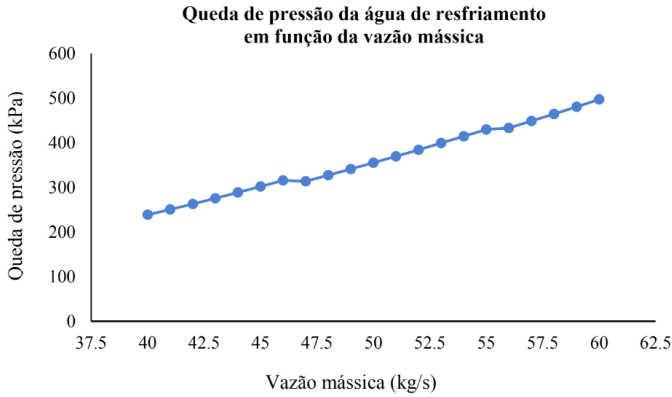


Figura 2. Variação da queda de pressão em função da vazão da água de resfriamento.

A queda de pressão da água de resfriamento aumenta em uma relação aproximadamente quadrática com a vazão mássica. Esta variável, após as temperaturas das correntes de amônia e água de resfriamento, é a variável mais crítica no projeto do trocador de calor. A faixa de vazão do projeto inicialmente proposta está na faixa limite de pressão admissível (cerca de 500 kPa), e o gráfico ilustra que o trocador de calor tem dimensões ajustadas a faixa de 50 a 55 kg/s.

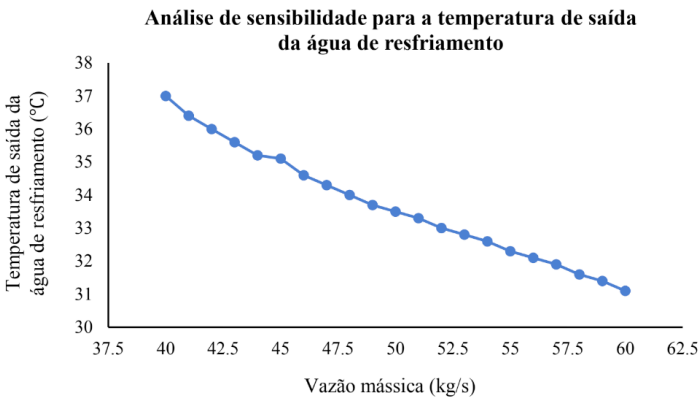


Figura 3. Variação da temperatura de água de resfriamento em função da vazão da água de resfriamento.

4 | CONCLUSÕES

Trocadores de calor com placas em espiral são equipamentos promissores na substituição de trocadores do tipo casco e tubos em especial em aplicações envolvendo trocas de calor do tipo líquido-vapor ou líquido-líquido por serem equipamentos mais leves e compactos e não terem problemas de vazamento como trocadores de placas

planas gaxetadas.

O método de dimensionamento utilizado apresentado é relativamente simples, foi atingido um dimensionamento para o trocador de placas em espiral comparativamente vantajoso em relação ao seu concorrente convencional em termos de área, fator de temperatura, peso e dimensões. Não obstante, a análise de sensibilidade evidenciou que o dimensionamento está bem ajustado as condições, e maiores vazões superam os limites de perda de carga admissíveis.

5 | NOMENCLATURA

Símbolo	Variável	Unidade
A	Área de transferência de calor	m ²
b	Espaçamento do canal	m
D	Diâmetro	m
G	Taxa de vazão mássica	kg m ⁻² s ⁻¹
h	Coefficiente de transferência de calor ou de filme	kg m ⁻² °C ⁻¹
H	Largura da placa	m
LMTD	Diferença de temperatura média logarítmica	°C
m	Vazão mássica	kg s ⁻¹
P	Pressão absoluta	N m ⁻²
k	Condutividade térmica	kW m ⁻¹ °C ⁻¹
q	Carga térmica	kW
Re	Adimensional de Reynolds	
T	Temperatura	°C
U	Coefficiente global de transferência de calor	kW m ⁻² °C ⁻¹
Símbolos gregos		
μ	Viscosidade	kg m ⁻¹ s ⁻¹
τ	Espessura das placas	m

REFERÊNCIAS

ALFA LAVAL. Spiral Heat Exchanger Manual: Problem solvers for tough applications. Acessado em 21/02/2021.

FLYNN, A. N., AKASHIGE, T. THEODORE, L. *Kern's Process Heat Transfer* (Segunda edição), Wiley, ISBN: 978-1-11-936483-2, 2019.

MINTON, P. E. *Designing Spiral-Plate Heat Exchanger*. **Chemical Engineering**, May, 1970.

PICÓN-NÚÑEZ, M. *Chapter 4 - Thermal design of compact heat exchangers. Heat Exchangers*, Nova Science Publishers, ISBN: 978-1-61761-308-1, 2011.

PICÓN-NÚÑEZ M., CANIZALEZ-DÁVALOS L, MEDINA-FLORES J M, *Alternative Sizing Methodology for Compact Heat Exchangers of the Spiral Type*, **Heat Transfer Engineering**, v 30 (9), pp. 744–750, 2009.

SERTH, R. W., LESTINA, T. *Process heat transfer: Principles, Applications and Rules of Thumb* (Segunda edição), Elsevier, ISBN: 978-0-12-397195-1, 2014.

URGUT, O. E., ÇOBAN M T, *Thermal design of spiral heat exchangers and heat pipes through global best algorithm*. **Heat and Mass Transfer**, volume 53, pp. 899–916, 2017.

ANÁLISE COMPARATIVA DO USO DOS REATORES CSTR E PFR PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 08/03/2021

Gabriella Santos Soares

Centro Universitário UniFBV | Wyden
Recife – Pernambuco
<http://lattes.cnpq.br/5856055030534458>

Sabrina Rodrigues da Silva

Centro Universitário UniFBV | Wyden
Recife – Pernambuco
<http://lattes.cnpq.br/5238436742116338>

RESUMO: Visando a redução dos impactos ambientais pelo uso de combustíveis fósseis, o biodiesel, mistura de monoésteres metílicos ou etílicos tendo obtenção a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, surge como uma alternativa promissora tendo em vista suas vantagens em comparação ao diesel obtido do petróleo. Para a síntese do biodiesel, a reação mais comumente utilizada é a transesterificação. Este trabalho tem como objetivo a realização de uma análise comparativa do uso dos reatores contínuos, CSTR e PFR, para a produção do biodiesel com base em 6 artigos selecionados, avaliando parâmetros que caracterizam o uso de cada um. Constatou-se que o PFR foi abordado na maioria dos artigos como melhor desempenho para tal produção, pois além de permitir fácil controle em elevadas pressões e temperaturas, para uma mesma conversão dos reagentes apresenta menor tamanho em relação ao CSTR. Tal estudo é de extrema importância para o

entendimento de parâmetros que devem ser levados em consideração na escolha do uso do reator adequado ao sistema reacional, no caso da produção do biodiesel, visando condições ótimas de operação.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel. Reatores CSTR e PFR. Reatores contínuos. Reação de Transesterificação.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE USE OF CSTR AND PFR REACTORS FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL

ABSTRACT: Aiming at reducing environmental impacts through the use of fossil fuels, biodiesel, a mixture of methyl or ethyl monoesters obtained from vegetable oils or animal fats, appears as a promising alternative in view of its advantages in comparison to diesel obtained from petroleum. For the synthesis of biodiesel, the most commonly used reaction is transesterification. This work aims to carry out a comparative analysis of the use of continuous reactors, CSTR and PFR, for the production of biodiesel based on 6 selected articles, evaluating parameters that characterize the use of each one. It was found that PFR was approached in most articles as the best performance for such production, because in addition to allowing easy control at high pressures and temperatures, for the same conversion of the reagents it is smaller in size compared to CSTR. Such a study is extremely important for the understanding of parameters that must be taken into consideration when choosing the use of the appropriate reactor for the reaction system, in the case of biodiesel production, aiming at optimal operating conditions.

KEYWORDS: Biodiesel. CSTR and PFR reactors. Continuous reactors. Transesterification reaction.

1 | INTRODUÇÃO

A necessidade e interesse por combustíveis oriundos de fontes renováveis cresce em todo o mundo devido a uma crescente instabilidade no mercado internacional de petróleo e, principalmente, devido a poluição causada por combustíveis fósseis, aumentando significativamente o efeito estufa provocado pelo aquecimento global. O Brasil está em uma posição de grande destaque quanto ao cenário de todo o mundo por conta do grande potencial de produção de etanol e possui uma grande diversidade de produção de possíveis substâncias oleaginosas que são a matéria prima de biocombustíveis. Esse processo foi impulsionado pela aplicação do biodiesel no diesel. O novo desafio para as indústrias é fazer o uso de tecnologias capazes de aperfeiçoar a produção.

Os óleos vegetais aparecem como uma fonte alternativa de combustível e o seu uso direto em motores de combustão interna não constitui uma inovação recente. Rudolf Diesel (1858 - 1913), inventor do motor do ciclo diesel, em 1900 utilizou óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em Paris (RABELO, 2001 e DEMIRBAS, 2003). As principais matérias-primas para a síntese de biodiesel são os óleos vegetais e os álcoois. As vantagens do óleo vegetal como combustível em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, baixo conteúdo aromático e biodegradável (FANGRUI et al., 1999).

No Brasil, devido à grande diversidade de espécies oleaginosas, pode-se produzir biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais como soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma (Ferrari e cols., 2005). Além disso, esse biocombustível pode ser produzido a partir de óleos de frituras e de sebo bovino, diminuindo, assim, os riscos de poluição ambiental causados por esses materiais (Suarez e cols., 2007; Costa Neto e cols., 2000). Porém, a escolha de uma oleaginosa deve levar em consideração o teor de óleo na planta, características físico-químicas, rendimento agrícola e a disponibilidade de colheita em cada região.

O processo mais utilizado nas plantas industriais, no momento, é a obtenção de biodiesel por transesterificação, pois apresenta cinética mais diferenciada em função do tipo de catalisador utilizado, sendo os básicos homogêneos aqueles que fornecem maior velocidade de reação e os mais utilizados industrialmente (CARVALHO et al., 2007). A transesterificação de triglicerídeos com álcool de baixa massa molar utilizando catalisadores homogêneos básicos apresenta algumas vantagens, como o baixo custo a etapa de reação, as condições reacionais brandas e a simplicidade dos equipamentos (MA e HANNA, 1999). Segundo Ma e Hanna (1999) e Van Gerpen (2005), uma série de inconvenientes acompanha tal tecnologia, como a necessidade de especificação da matéria

prima, possibilidade de saponificação e dificuldades na separação pós-reação, sendo, portanto, necessário o desenvolvimento de processos alternativos que possam resolver estes problemas.

A maior influência sobre a qualidade de um produto é na escolha adequada do reator químico, equipamento que mistura e gera reações através das substâncias presentes em seu interior. Devido à diversidade de reações químicas e suas complexas relações, os tipos e modos de operação dos reatores são geralmente muito diferentes. Uma classificação fixa de reatores é, portanto, apenas condicionalmente possível. Habitualmente é feita uma distinção entre reatores descontínuos (bateladas) e reatores contínuos (a batelada perfeitamente agitada e o reator tubular).

Os reatores batelada são aplicados em processos de pequena escala. Já os reatores contínuos, são geralmente utilizados em processo de grande escala em que a demanda de produção é maior (FELIPPE, 2018). Cada reator opera de uma forma característica, os reatores de batelada, por exemplo, não são alimentados continuamente, os reagentes são adicionados, e só após um determinado tempo, em que a conversão é atingida, que o produto é retirado. Entretanto, nos reatores contínuos como o próprio nome já diz, os reagentes são alimentados e os produtos retirados do reator continuamente sem realizar pausa. Os reatores semi bateladas, são utilizados em processos que há variação da composição com o tempo (GONÇALVES, 2016).

Com base no parágrafo acima, neste estudo trataremos de uma comparação dos dois principais reatores contínuos abordados no ensino de cinética e cálculo de reatores especificamente na produção de biodiesel. O primeiro é o PFR que opera continuamente e em estado estacionário, por isso, é ideal para produção em larga escala quando a taxa de reação é razoavelmente ou extremamente alta. Este reator é modelado em função de uma diferencial de volume. O segundo, por fim, o CSTR. Este é um reator agitado que opera continuamente em estado estacionário, seu conteúdo é considerado perfeitamente misturado. Consequentemente, entende-se que a temperatura, a concentração e a velocidade da reação dentro de um CSTR independem do tempo, quando atingido o regime estacionário, ou da posição espacial das partículas da mistura (FOGLER, 2009).

O reator batelada, que é um reator simples e requer poucos acessórios, não será mencionado neste estudo, pois é ideal para a produção em pequena escala, pode ser empregado para experimentos de cinética das reações, para a fabricação de produtos caros e nos processos difíceis de ser convertido em operações contínuas. Como em todo processo descontínuo e semi-contínuo, o reator batelada opera em regime transiente por natureza.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biodiesel – Uma visão geral

Conforme o artigo 4º da Lei nº 11.097 de janeiro de 2005, o biodiesel pode ser definido como sendo um biocombustível para utilização em motores com base em combustão interna, com ignição por compressão ou, que possa substituir total ou parcialmente combustíveis provenientes de origem fóssil, sendo o mesmo um derivado de biomassa renovável. Além disso, é possível usar produtos gerados em processos de craqueamento, esterificação e transesterificação, como biodiesel, pelo fato de não existir restrições na questão de rota tecnológica (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007).

Segundo Portal Biodiesel BR 2008, por ter caráter renovável, o biodiesel surge como uma alternativa aos combustíveis minerais, obtidos a partir do petróleo, sendo uma fonte de geração de energia crucial em longo prazo.

O biodiesel, como produto, apresenta-se com teor de oxigênio em média 11%, tendo viscosidade e ponto de fulgor maior quando comparado ao diesel convencional, e número de cetano equivalente, também em comparação ao diesel, além de apresentar nicho de mercado direcionado, associado à atividades agrícolas, e ser isento de aromáticos e compostos de enxofre, contribuindo à redução da poluição ambiental (DANTAS, 2006).

Conforme explanado por Gonçalves 2007, usar diretamente óleos vegetais como combustíveis para motores, ocasiona problemas, pois em razão do processo de oxidação pode haver a formação de goma na combustão direta, bem como a formação de substância tóxica, como a acroleína, proveniente da decomposição do glicerol e polimerização durante a combustão e armazenagem. Além disso, a quantidade de ácidos graxos livres e outras características que também podem ser causadas, juntas levam a geração de falhas e atraso na ignição, e a partida do motor a frio também se torna comprometida.

As reações químicas podem contornar os problemas ocorrentes no uso direto dos óleos vegetais por meio da modificação de sua estrutura, bem como para outras matérias primas, a exemplo os resíduos graxos, transformando os mesmos em biodiesel. Usam-se para essa adaptação, reações como a transesterificação, pirólise, hidroesterificação, craqueamento catalítico, microemulsificação e decomposição térmica, transformando as moléculas do óleo quimicamente de modo a facilitar seu uso para a fabricação dos combustíveis (SRIVASTAVA & PRASSAD, 2000). Segundo Gonçalves 2007, as novas moléculas obtidas através destas reações químicas, devem apresentar características físico-químicas e termodinâmicas ainda melhores, ou no mínimo, equivalentes ao diesel.

Para a produção do biodiesel, as matérias primas graxas típicas são os óleos vegetais e a gordura animal, podendo ainda afirmar-se que as principais oleaginosas para tal produção, são: girassol, soja, algodão, amendoim, mamona, canola, pinhão manso e dendê. Segundo Oliveira 2010, para a escolha da oleaginosa adequada, deve-se atentar para o teor de óleo contido na planta, a disponibilidade da colheita conforme a região e o

rendimento agrícola. Consideram-se também como matéria prima para produzir biodiesel, as gorduras animais, tais como, óleos de peixes e mocotó, sebo bovino, óleos e gorduras residuais de processamentos domésticos, industrial e comercial e banha de porco (WUST, 2004; NETO E ROSSI, 2000).

Os álcoois mais empregados na produção de biodiesel são os de cadeia curta, entre eles, metanol, etanol, propanol e butanol, onde segundo Holanda 2004, o metanol por sua menor cadeia e maior polaridade, apresenta maiores vantagens do que o etanol, facilitando a separação entre a glicerina e os ésteres obtidos da transesterificação, enquanto o etanol apresenta vantagens na questão ambiental, por ser menos tóxico e por ser renovável, porém, precisando também conter menor quantidade de água para separar a glicerina, o que implica em custos maiores.

2.2 Processos de produção do biodiesel

A matéria prima selecionada para o processo para produção biodiesel define o método mais adequado a ser utilizado. Existe diversos meios reacionais que o biodiesel pode ser obtido e processado por diversos meios reacionais, dentre eles a transesterificação ou alcoólise, o craqueamento térmico ou pirólise, a microemulsificação (mistura co-solvente) e a hidroesterificação.

2.2.1 Transesterificação

A transesterificação ou alcoólise é o processo químico empregado mundialmente para a produção de biodiesel, na qual uma gordura animal ou óleo vegetal reage com um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador para formar, ésteres (biodiesel) e glicerol (RANESES et al., 1999; ZHANG et al., 2003).

A transesterificação de óleos vegetais a biodiesel com metanol pode ser conduzida usando catalisadores homogêneos (ácidos ou bases) e heterogêneos (ácido, básico e enzimático) (HUAPING et. al., 2006).

A reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação (ZAGONEL,2000; CANAKSI e VAN GERPEN, 1999; HANNA et. al., 1996). O tempo de duração da reação afeta a produção de biodiesel realizada por bateladas; no entanto, deixa de ser uma variável em instalações mais sofisticadas onde o biodiesel é produzido com fluxo contínuo (DROWN, COX e WOOD, 1995).

A catálise homogênea é a mais utilizada na produção de biodiesel não só no Brasil como no exterior. A mesma pode ser básica (seus principais catalisadores são o Hidróxido de Potássio (KOH) e o Hidróxido de Sódio (NaOH) ou ácida, sendo que seus principais catalisadores são Ácido Clorídrico (HCl) e o Ácido Sulfúrico (H₂SO₄).

2.2.2 Pirólise

Pirólise é a conversão de uma substância em outra através de aquecimento com ou sem adição de catalisador. Envolve aquecimento na ausência de ar ou oxigênio e quebra de ligações químicas para produção de moléculas menores. O material a ser pirolisado pode ser óleo vegetal, gordura animal, ácidos graxos naturais e ésteres metílicos de ácidos graxos (FUKUDA, et al., 2001; KOH e MOHD GHAZI, 2011; BALAT e BALAT, 2010).

A vantagem é que os produtos gerados pela pirólise podem ter outras aplicações, como solvente, matérias-primas de plásticos, etc. No entanto, é um processo ainda caro (AGROONLINE, 2006).

Diferentemente de mistura direta, gorduras podem ser objeto de pirólise para a produção de compostos de menores cadeias. A pirólise de gorduras tem sido investigada há mais de 100 anos, especialmente em países com pequenas reservas de petróleo. (LIMA, 2005)

2.2.3 Microemulsificação

O processo de microemulsificação é definido como uma dispersão coloidal formada normalmente por dois líquidos imiscíveis: álcool e triglicérides. Este processo é empregado para resolver problemas de alta viscosidade dos óleos vegetais puros, reduzindo a viscosidade do óleo com solventes, tais como alcoóis simples (KOH e MOHD GHAZI, 2011; SINGH e SINGH, 2010).

2.2.4 Hidroesterificação

A partir de reações mais frequentemente observadas entre os alcoóis e ácidos carboxílicos os ésteres são formados. Essas reações são denominadas de “esterificação”.

A esterificação é uma das técnicas utilizadas para obtenção de biodiesel e consiste na reação entre os ácidos carboxílicos, encontrados nos óleos vegetais, com metanol ou etanol para formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água. Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico (BOOCOCK et al., 2003).

O uso de solventes orgânicos na síntese de biodiesel por esterificação pode ser importante, visto que estes são solventes hidrofóbicos (fobia a água), ou seja, aumentam a solubilidade dos ácidos graxos e evitam a presença de água no processo da reação e com isso favorece o aumento da conversão. A presença de água no meio reacional ainda pode hidrolisar os ésteres formados e inativar a maioria dos catalisadores heterogêneos por inibição da taxa de reação. No entanto, alguns heteropoliácidos exibem elevadas atividades em várias reações, pois possuem elevada acidez e alta área superficial. Estes heteropoliácidos são classificados como ácidos de Brønsted fortes (VIEIRA, 2005).

Para aumentar o rendimento da reação de esterificação, outra opção, como o

excesso na quantidade de reagentes, pode ser utilizada ou a água produzida pode ser retirada (por secagem ou por um processo de separação como adição no meio reacional de peneira molecular) (LIMA et al, 1995). Adsorventes como alumina, sílica gel e zeólitas são efetivos na remoção de água de solventes orgânicos. Como a reação de esterificação é reversível, esse excesso de reagente é necessário para garantir a maior formação possível de ésteres. Mas, se tratando da síntese de ésteres em larga escala, é preferível a remoção do produto à medida que é formado, permitindo concentrações equimolares de reagentes, simplificando as etapas de recuperação e purificação dos produtos (VIEIRA, 2005).

Hidrólise é uma reação química onde um composto pode realizar uma reação de dupla troca com uma molécula de água. Em matérias primas ricas em triacilglicerídeos, estes podem ser clivados antes do processo de saponificação ou de esterificação (DARIO, 2006).

A hidrólise ácida é exatamente o inverso da esterificação ácida. Já a hidrólise básica ocorre sob condições alcalinas, onde evidentemente se obtém o ácido carboxílico (ácido graxo) e um álcool correspondente, o glicerol (ALINGER et al., 1976).

O processo de hidroesterificação (hidrólise seguida de esterificação) se insere neste contexto como uma alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel. No Brasil existem pelo menos três fábricas que desenvolvem esse processo. Estas fábricas obtêm cerca de 99% de conversão (LIMA, 2007).

2.3 Reatores em escoamento contínuo

Dos vários tipos de reatores encontrados atualmente, tem-se dois tipos que são principais, sendo eles os reatores em tubos ou em tanques, onde ambos podem ser utilizados como contínuos ou de batelada (LEVENSPIEL, 1972).

Os reatores onde se realizam reações homogêneas podem ser: descontínuo ou batelada, contínuo ou tubular e semicontínuo, onde o descontínuo, é indicado para estudos de cinética em escala experimental e para trabalhos com pouca quantidade de material, já o semicontínuo, efetua a reação na medida em que são adicionados os reagentes, apresentando bom controle de velocidade da reação. Segundo Levenspiel 1926, o reator contínuo apresenta-se como sendo ideal para uso industrial, envolvendo grandes quantidades de material e com velocidades extremamente altas de reação, envolvendo muitos acessórios e controle rigoroso da qualidade, sendo vastamente usado na indústria de petróleo.

2.3.1 Reator contínuo de tanque agitado - CSTR

Empregado apenas em reações de fase líquida, o reator perfeitamente agitado, conhecido como CSTR, garante uma mistura adequada por meio de um agitador. O mesmo é muito utilizado na indústria de processos químicos de modo geral, bem como para processos de produção do biodiesel (LEVENSPIEL, 1972). Para este tipo de reator, a

temperatura e concentração é a mesma em qualquer ponto no interior do tanque da reação.

2.3.2 Reator tubular – PFR

No caso do reator conhecido como PFR, tal modelo apresenta sistema de fluxo contínuo para as reações e suas dimensões são as principais variáveis. Levenspiel (1972) descreve que o PFR, modelo de reator de fluxo em pistão, apresenta movimento constante ao longo de seu comprimento, sendo também utilizado nos processos de produção do biodiesel. Este tipo de reator é muito utilizado para reações em fase gasosa.

2.4 Processos contínuos aplicados à produção de Biodiesel

Segundo a pesquisa da BiodieselBR, acerca do processo utilizado por 57 usinas entrevistadas, 26 unidades (45%) utilizam o processamento do biodiesel por batelada e 31 unidades (55%) processam pelo método contínuo. Basicamente a diferença entre os dois processos é a escala de produção, onde no processo contínuo, necessita-se de grande quantidade de matéria prima e investimentos no processo, e no processo de batelada a produção é em escala mais reduzida, apresentando maior flexibilidade.

Para a seleção entre o sistema por batelada ou contínuo, deve-se atentar para a questão de custo benefício a exemplo do caso da usina Bio Óleo, de Cuiabá (MT), autorizada pela ANP para produção de cerca de 10 mil litros por dia (PORTAL BIODIESEL BR, 2010). O método de batelada, além de ter aplicabilidade para produção em escalas menores, permite diversificar o uso da matéria prima, podendo usar óleos vegetais diferenciados a cada batelada.

Os processos contínuos são aplicados para a produção de biodiesel em grandes escalas, tendo um melhor aproveitamento das matérias prima e com menor geração de resíduos, ocorrendo de modo ininterrupto numa sequência de reatores.

3 | METODOLOGIA

Para se proceder à análise comparativa do uso dos reatores CSTR e PFR para a produção de biodiesel, foram selecionados 6 estudos científicos, abordando experimentos para comprovação da eficiência apresentada pelos reatores para a produção em questão.

Segundo o trabalho de Morais (2011), o estudo experimental foi realizado com base nas reações de transesterificação utilizando óleo de soja comercial sem tratamento prévio como substrato, e álcool metílico, apresentando como catalisador utilizado no experimento o hidróxido de sódio, tendo o estudo, foco para os reatores tubulares - PFR. A metodologia experimental teve base no bombeamento contínuo do álcool metílico e substrato em questão, juntamente com hidróxido de sódio homogeneizado previamente, a uma razão molar determinada e vazão volumétrica conforme planejado para o procedimento, até preencher todo o sistema de reação com a mistura (MORAIS, 2011).

Com o intuito de verificar o desempenho e eficiência de reatores contínuos CSTR e PFR na produção de biodiesel, Maciel e Marques 2017, realizaram o estudo da simulação de transesterificação do triglicerídeo chamado de trioleína (TG) com metanol, na presença de catalisador alcalino, com uso do software Aspen Plus Dynamic que permite a análise do comportamento da reação com o tempo.

O estudo sobre a modelagem e simulação na otimização de um reator contínuo para a produção de biodiesel, foi realizado com o uso do software ANSYS CFX, para reator tubular – PFR, observando-se parâmetros como gradiente de velocidade, eficiência da mistura e geometrias empregadas (MIYAZAKI, RAMOS, SANT'ANNA, SILVA e SILVA, 2012).

O trabalho de Galante (2011) a respeito da modelagem e simulação de um reator tubular contínuo para a produção de biodiesel tem como objetivo central o desenvolvimento de um modelo multifísico, empregando o método de elementos finitos para tal produção em reator tubular, considerando em escala industrial e laboratorial. Foram estudados os aspectos transferência de massa, calor e quantidade de movimento ao longo do reator. Observou-se que a reação de óleo de colza e metanol ocorre rapidamente e atinge altas conversões em poucos minutos.

Após uma simulação, foi analisada por Fiori (2013) a possibilidade da aplicação prática de um reator PFR para produção de biodiesel, tendo em vista a proposição de alternativas para a produção desse combustível. Sendo assim, os dados de uma série de quatro reatores CSTR foram comparados com os resultados do reator PFR simulado e foi concluído que o reator simulado pode operar com uma conversão acima de 95%, produzindo 460kg de biodiesel por dia.

O estudo científico baseado em um reator CSTR com reciclo de Oliveira (2019), através construção de um protótipo desse reator, integrou os conceitos de determinação do tempo de residência, constante de equilíbrio e conversão da reação para o estudo da conversão da reação no protótipo foi escolhido uma reação de precipitação a partir dos reagentes sulfato de cobre e hidróxido de sódio.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados

4.1.1 Desenvolvimento de um processo contínuo para produção de biodiesel a baixas temperaturas

Segundo comparações apresentadas por Morais (2011), num estudo sobre a transesterificação num reator batelada e para um reator tubular contínuo – PFR, observou-se a produção de biodiesel e glicerina em composições equivalentes em ambos os reatores (tempo de 75 minutos com 89% de índice de graxos), porém o reator tubular contínuo –

PFR resultou no mesmo rendimento num tempo menor em comparação ao batelada, em torno de 13 minutos, o que seria aproximadamente 6 vezes mais rápido. Ainda sobre as conversões apresentadas, o reator contínuo apresentou uma faixa de 5 a 80% do obtido no reator batelada em 10 minutos de reação (MORAIS, 2011).

4.1.2 Projeto, simulação e controle na produção de biodiesel, através de reatores CSTR e PFR

Em comparação apresentada no estudo de Maciel e Marques (2012), para um volume de 2m³ no reator perfeitamente agitado CSTR, a conversão obtida foi de 97,62%, enquanto para o reator PFR em um volume de 0,085m³ a conversão apresentada foi de 98,84%. O estudo realizado revela que o reator PFR, com um volume ainda menor que o modelo CSTR, apresentou um leve aumento na conversão e concentração do biodiesel, onde já o CSTR precisa de um volume maior para equilibrar os resultados (MACIEL E MARQUES, 2012).

Segundo Maciel e Marques (2012) “o reator PFR, produz resultados mais eficientes quando comparados a sua produção, levando em consideração que o mesmo tem 4,25% do volume do CSTR”.

Sobre a análise de sensibilidade de pressão e temperatura, ambos os reatores revelaram os mesmos resultados, ou seja, mesmo com alteração na pressão, a taxa de conversão é mantida sem que haja mudança, e em comparações realizadas, a transesterificação no PFR apresentou melhor desempenho em relação ao CSTR para esta reação, o que comprova a viabilidade do PFR novamente (MACIEL E MARQUES, 2012).

4.1.3 Otimização de um reator contínuo para a produção de biodiesel

A produção do biodiesel em escala industrial é realizada com uso de reatores CSTR ou PFR, porém ambos apresentam resultados que diferem entre si. Segundo Miyazaki, Ramos, Sant’anna, Silva e Silva (2012) “O reator PFR apresenta vantagens em relação ao reator CSTR, devido ao fato desse primeiro apresentar um tamanho muito menor que o segundo para uma mesma conversão dos reagentes”.

4.1.4 Modelagem e simulação de um reator tubular contínuo para a produção de biodiesel

Nessa sessão serão apresentados os resultados obtidos por Galante (2012) das simulações do escoamento reativo para a produção de biodiesel empregando o método de elementos finitos, nas quais os modelos de transferência de massa, calor e quantidade de movimento foram considerados. A proporção molar de metanol e óleo de colza de 1:5 (óleo: álcool) foi empregada, considerando, assim, um modelo cinético completo, incluindo as reações diretas e reversas. O estudo foi realizado considerando o reator tubular em

escala laboratorial e industrial. Porém, nesse presente trabalho, será considerado apenas a escala industrial.

Com relação ao comportamento fluidodinâmico do escoamento reacional, pode-se constatar que a velocidade resultante ao longo do raio varia continuamente segundo um perfil parabólico, característica do modelo onde a velocidade na parede é nula, crescendo a partir daí sob a influência das forças cisalhantes no meio fluido até um valor máximo no eixo central. [...]

Verifica-se que o reator tubular, apesar de se comportar como um reator CSTR, possui um grande desvio com relação ao CSTR teórico de mesmo volume, indicando que o seu efeito de mistura não é ideal. Também pode ser observado que o CSTR teórico permite a obtenção de uma conversão 73% menor quando comparado com o reator tubular de mesmo volume. Como previsto, este resultado mostra que para pequenos volumes de reação o reator tubular é indicado para a obtenção de elevadas conversões.

Galante (2012) pôde verificar a partir disso que a reação de transesterificação oriunda do reator tubular contínuo com óleo de colza e metanol ocorre muito rapidamente, atingindo altas conversões (97%) em apenas 5 minutos. Em parte, esse desempenho decorreu devido ao fato da injeção dos reagentes misturados.

Constatou, ainda, que em uma simulação da produção de biodiesel em reator de escala industrial o estado estacionário foi atingido no tempo de 600 segundos, obteve-se uma concentração de biodiesel de 2568,60 mol/m³, representando uma conversão de 99,52%.

4.1.5 Análise e simulação de um reator tubular para produção contínua de biodiesel

FIORI (2013), traz uma análise simplificada a respeito dos reatores PFR e CSTR com base em uma comparação. Foram calculados valores que mostram que a conversão em um reator PFR atinge um nível de 95%, nesse caso a mistura reacional atravessou cerca de 70% do comprimento total do reator.

Destacou-se, através do estudo, que a teoria da engenharia das reações químicas de que um reator PFR pode ter o comportamento de uma bateria de reatores CSTR em série, em termos de conversão, pode ser refutada.

4.1.6 Estudo de um reator com reciclo

No estudo de Oliveira (2019) a partir do protótipo do reator CSTR com reciclo foram analisados os três métodos: o tempo de residência – DTR, a conversão da reação experimental e por último, a constante de equilíbrio K.

Oliveira (2019) depois de alguns cálculos com os dados coletados, constatou que conversão do reagente no protótipo do reator CSTR foi de 61%. Os reatores CSTR,

na teoria, não possuem uma alta conversão, desta forma a conversão obtida pode ser considerada como satisfatória.

5 | DISCUSSÕES

A análise de projeto em reatores é de fundamental importância para discernir entre a escolha do tipo de reator, no caso da produção de biodiesel, seja um PFR ou um certo número de reatores CSTR. Contudo, a comparação feita nesse presente estudo pode servir como um breve modelo ilustrativo baseado em seis trabalhos distintos a fim de conduzir a aceitação do uso de reatores PFR na produção de biodiesel em grande escala.

Há diversas variáveis que contribuem para um bom rendimento da produção em condições operacionais, mas observa-se entre os estudos aqui expostos que o comportamento do reator é de extrema importância para uma maior conversão do biodiesel.

6 | CONCLUSÃO

Conforme os resultados e discussões abordados pelos seis artigos base desse estudo, de modo geral, o reator PFR apresentou-se com melhor desempenho para os processos de produção do biodiesel em relação ao CSTR. Em relação à temperatura, os resultados foram semelhantes em ambos os reatores, onde o limite máximo de temperatura esteve em 70°C, e em relação ao volume, o reator PFR apresentou conversão 1,22% a mais de biodiesel do que o CSTR, e com uso de quantidades de 4,25% do volume do mesmo (MACIEL E MARQUES, 2012). Tais afirmações são ainda comprovadas por Miyazaki, Ramos, Sant'anna, Silva e Silva (2012), onde pelos estudos efetuados, afirmam que para uma mesma conversão dos reagentes, o PFR apresenta um tamanho relativamente menor do que o CSTR. Sobre a abordagem da metodologia acerca de reatores CSTR há uma escassez de trabalhos na literatura empregada no desenvolvimento desse trabalho, visando o estudo da produção de biodiesel em reatores contínuos a partir dele. Sendo assim, essa metodologia quase não foi explorada por pesquisadores da área de forma mais experimental até o momento (GALANTE, 2012). O modelo aqui abordado juntamente com as metodologias envolvidas mostrou grande potencial como ferramentas para o projeto e otimização de sistemas de produção, auxiliando na economia de tempo e recursos necessários aos testes experimentais. É possível constatar que a operação de um PFR é bem mais simplificada que a operação em série de reatores CSTR, além de utilizar uma quantidade menor de material de construção do próprio reator e requerer um subsídio mais reduzido de energia. (FIORI, 2013).

REFERÊNCIAS

BALAT, M.; BALAT, H.; Progress in biodiesel processing. Applied Energy, v.87, p.1815-1835, 2010.

CARVALHO, S. C. O.; OLIVEIRA, M. E. C.; FRANÇA, L. F. Modelagem e Simulação da Cinética de Transesterificação de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel. Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel, Brasília-DF, Nov, 2007

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F. e RAMOS, L.P. Produção de biodiesel alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

DANTAS, H. J. Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*). Dissertação de Mestrado – p.83. João Pessoa, PB, 2006.

FANGRUI, M.; HANNA, M. A.; *Bioresource Technology* 70: 1, 1999.

FERRARI, R.A.; OLIVERIA, V.S. e SCABIO, O.A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005

FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 4ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2009.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel Fuel Production by transesterification of Oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), p. 405-416, 2001.

GONÇALVES, JUSSARA DE ARAUJO. Esterificação de compostos modelos sobre ácido nióico para produção de biodiesel. 2007. 165F. Dissertação de Mestrado, programa de pós graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

HUAPING Z., ZONGBIN W., YUANXIONG C., PING Z., SHIJIE D., XIAOHUA L., ZONGQIANG M., Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process, *Chin. J. Catal.*, 27, 5, May, 2006, 391-396.

LEVENSPIEL, O., "Engenharia das Reações Químicas", Vols. 1 e 2, Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1972.

LEVENSPIEL, OCTAVE.; CALADO, Verônica M. A. Engenharia das Reações Químicas. São Paulo: Edgard Blucher, 2005. 563 p.

MA, F; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, p.1-15, 1999.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P. e ANDRADE, J.B. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005

PORTAL BIODIESEL BR. Acesso em junho de 2020. <http://www.biodieselbr.com>, 2008.

PORTAL BIODIESEL BR. Acesso em junho de 2020. <http://www.biodieselbr.com>, 2010.

RABELO, I. D.; Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a Biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura, Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, CEFET-PR, 2001 Dissertação de mestrado.

RANESES, A.R.; GLASER, L.K.; PRICE, J. M.; DUFFIELD, J. A. Potential Biodiesel Markets and Their Economic Effects on the Agricultural Sector of the United States. *Industrial Crops and Products*, v.9, p.151–162, 1999.

SILVA, C.; CASTILHOS, FERNANDA.; OLIVEIRA, J. V.; FILHO, L.C.; Continuous production of soybean biodiesel with compressed etanol in a microtube reactor. *Fuel Processing Technology*, Volume 91, Issue 10, October 2010, Pages 1274-1281.

SRIVASTA, A., & PRASSAD, R. Triglycerides- based diesel fuel. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.4, 111-113, 2000.

SUAREZ, P. A., & MENEGETTI, S. M. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, v.30, 2068-2071, 2007.

SUAREZ, P.A.; MENEGETTI, S.M.P.; MENEGETTI, M.R. e WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleoquímica. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 113p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Regional de Blumenau – FURB, Blumenau.

Documentos para consulta

1. MORAIS, F.R. Desenvolvimento de um processo contínuo para produção de biodiesel a baixas temperaturas / Fernanda Rocha Moraes. – São Cristóvão, 2011;
2. MACIEL, M.C; MARQUES, J.D. Projeto, simulação e controle na produção de biodiesel, através de reatores CSTR e PFR. Trabalho de Graduação – Engenharias. Universidade de São Francisco – USF, São Paulo, 2012;
3. RAMOS, A.; SILVA, G.F.; SANT'ANNA, M.; MIYAZAKI, M. N.; SILVA, G. Otimização de um reator contínuo para a produção de biodiesel. Universidade Federal de Sergipe – UFSE, Sergipe, 2011;
4. GALANTE, R. M. Modelagem e simulação de um reator tubular contínuo para a produção de biodiesel. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. – Santa Catarina, 2012;
5. FIORI, J.J. Análise e Simulação de um reator tubular para produção contínua de biodiesel. *Revista Engenho*, vol. 7 – abril de 2013;
6. OLIVEIRA, Caio Custódio de. Et al. Estudo de um reator com reciclo. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*. Ano 04, Ed. 10, Vol. 05, pp. 104-133. Outubro de 2019. ISSN: 2448-0959.

BIOMETHANE FROM LANDFILL GAS IN URBAN BUS FLEETS: STUDY CASE IN SIX CITIES IN ARC, STATE OF SÃO PAULO, BRAZIL

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 03/02/2021

Mauro Donizeti Berni

Interdisciplinary Center of Energy Planning,
NIPE, UNICAMP
Campinas, Brazil
ID Lattes: 1602054738205274

Paulo Cesar Manduca

Interdisciplinary Center of Energy Planning,
NIPE, UNICAMP
Campinas, Brazil
ID Lattes: 0410237154093098

Ivo Leandro Dorileo

Interdisciplinary Center of Studies on Energy
Planning, UFMT
Cuiabá, Brazil
ID Lattes: 923610390242225

Leonardo G. de Vasconcelos

ICET, Department of Chemistry, UFMT
Cuiabá, Brazil
ID Lattes: 6010413631026964

ABSTRACT: The current needs of sustainable urban development are rising. As the urban transport sector expands, emissions continue to rise. Due to their negative impact on human health and the environment, air quality requirements are becoming more and more stringent. At the same time, the amount of municipal solid waste is increasing. This work discusses the potential use of biomethane from MSW landfills to fuel urban

transport buses in six cities from Administrative Region of Campinas (ARC). Biomethane is produced by removing impurities from biogas. The ARC has approximately 6 million inhabitants in 92 cities, its GDP is around US\$ 20,000/per capita. In 2016, the RAC was generated 5740 tons per day of waste. Campinas, Jundiaí, Piracicaba, Limeira, Sumaré and Americana, they accounted for 40% of the total population and 45.8% of the total daily produced MSW. The availability of MSW landfills in order to produce biomethane and the use in urban bus fleets in six cities of the ARC would make it possible to generate the quantity of fuel necessary for the supply of 435 buses annually with a significant reduction in the emission of GHG.

KEYWORDS: Urban Transport, Landfill, MSW, Biomethane, GHG.

1 | INTRODUCTION

Biomethane is produced by removing impurities from biogas. The term biogas usually refers to a mixture of gases that are formed when organic materials break down in the absence of oxygen. Landfills and anaerobic digestion (AD) are the main production routes for this fuel. Biogas comprises methane, CO₂, hydrogen, sulphide and may also contain siloxanes and moisture. Biogas can be used for power and heat generation. In particular, it can be used in generators and in combined heat and power (CHP) systems. However, raw biogas cannot be used in road vehicles without removing the

non-methane components as these are not compatible with a modern engine and vehicle exhaust after-treatment technologies (Ricardo-AEA, 2015). Hence, the need to process biogas to remove these impurities, thereby producing biomethane.

The use of biomethane has a number of benefits when compared to natural gas (NG) and Diesel oil in road vehicles. Producing and using biomethane as a fuel is a way to reduce the vehicle emissions and can also be used to reduce the waste problem and increase the environmental benefits. Biomethane is suitable for city fleets as it is normally available in all cities from the municipal solid waste (MSW). A large variety of vehicles are available including buses and cars.

In Europe using biomethane in a fleet means that no extensive fuelling infrastructure is needed for cities with a NG grid used for vehicles, as it is convenient to inject the purified biogas directly into the grid. Hence the use of biomethane in fleets has the potential to be further spread in many countries but the concept needs more promotion and dissemination. Examples of successful implementation of the concept are Svensk Biogas AB in Linköping (SE), Lille Metropole (FR), Gothenburg Green Gas (SE) and BiogasMax, (EU project) (Eltis, 2019).

In Brazil, metropolitan areas, such Administrative Regional of Campinas (ARC), concentrate the generation of waste, most of the organic origin. Among these are solid wastes, sewage sludge, green waste, etc. All these residues have two common characteristics: i) as they are composed mostly of organic material, they have stored energy that can be harnessed; and ii) contain nutrients which can be recycled. These wastes have polluting potential depending on how they are discarded. On the other hand, harnessing the energy and nutrients contained therein can bring economic and environmental benefits. The main sources of biomethane in urban cities is landfill gas.

This work focussing the source of biogas from Municipal Solid Waste (MSW) degradation in landfills, including future production potentials and opportunities, supply urban buses in cities of the ARC, with large environmental benefits. Within the ARC 5740 tonnes per day of MSW were produced in 2018, with 48% being an organic waste. The ARC has ninety-two cities. Campinas, Jundiaí, Piracicaba, Limeira, Sumaré and Americana, they accounted for 40.0% of the total population and 45.8% of the total daily produced MSW (Table 1).

2 | BIOMETHANE TECHNOLOGY

Upgrading biogas to biomethane is a relatively new technology, still expensive and, in some cases, not well-known. Upgrading of landfill gas is defined as removal of carbon dioxide from the gas. This will result in an increased energy density since the concentration of biomethane is increased. Several technologies for biogas upgrading are commercially available and others are at the pilot or demonstration plant level. Some of these main

technologies (Peterson and Wellinge, 2018): i) Pressure Swing Adsorption (PSA); ii) absorption; iii) Membranes. Dry membranes for biogas upgrading are made of materials that are permeable to carbon dioxide, water and ammonia. Membrane separation is one of the classical methods for landfill gas upgrading.

3 I OVERVIEW THE PRODUCTION OF BIOMETHANE

In Europe countries it is important to remember that the best technology to choose is based on specific parameters at the plant, such as the availability of cheap heat and the electricity price. It should also be noted that it is often possible to lower the methane loss, but at the expense of a higher energy consumption. Methane that is lost in the upgrading process can be prevented from causing a methane slip to the atmosphere using technologies reviewed under “removal of methane from the off-gas” In some countries such Spain biomethane production is considered as a second, optional step, and production of conventional biogas is still the primary aim. In countries where primary biogas production is more diffuse such Austria, Germany, Switzerland, and Sweden on the other hand, biomethane production is often advocated, but its market-outcomes may still be immature for large-scale implementation (Capodaglio et al., 2016).

In Brazil, the buses are presently operated using conventional Diesel oil, biodiesel and ethanol. For example, the São Paulo Metropolitan Region, with its population of more than 11 million and seven million vehicles cars, is among the world’s most polluted cities in term of air quality The region is taking active steps to reverse this harmful trend. By 2018, the region will ban the use of fossil fuels and the public transport operator SP Trans, with a fleet of 15,000 buses, is planning for a fossil-free future according to data The Foundation State System of Data Analysis (SEADE, 2019).

The main Brazilian experiences with the use of biomethane in buses have been reported throughout the Itaipu Technological Park (ITP) by the bus fleet that offers internal transport services introduced a vehicle driven by the fuel obtained from the purification of biogas generated in the activities related to food production. The action is part of a joint venture carried out by Itaipu Binacional, the ITP Foundation, Scania Brazil, Haacke Farm and the International Centre for Renewable Energy (CIBiogás-ER). The aim is to demonstrate, monitor and regulate the production of biogas converted into biomethane and make it an alternative for urban and rural mobility. Biomethane used in the project is produced in the Haacke Farm, located in the town of Santa Helena, Paraná. The site has a herd of 80,000 laying hens and 750 cattle that produce a total of 960 m³ of biomethane per day as a result of the manure generated (Strömberg, 2018).

Currently in São Paulo State has two landfills that are being exploited for electricity from biogas production (Ett et al., 2019): i) São João landfill (in the East zone of São Paulo) a capacity of production of around 200 thousand MWh per year, and ii) Bandeirantes landfill

with a capacity of around 170 thousand MWh per year main importance used biomethane in urban transport is energy security.

4 | MATERIAL AND METHODS

The biogas production from MSW and the capacity to supply buses were estimated using bibliography data. Methane and biomethane volume generated per unit weight of organic material in the landfills were estimated. In the literature reviewed for this work, there are a variety of different units used. In this work we used the value as given in the reference documents, but for comparison and consistency adopt the unit of cubic meters and millions of tonnes of oil equivalence (Mtoe) because this is the unit used in International Energy Agency (IEA) publications. The conversion factors used are: i) biomethane: $1 \text{ PJ} = 0.023885 \text{ Mtoe}$ and $1.0 \text{ billion m}^3 = 35.17 \text{ PJ} = 0.840 \text{ Mtoe}$, and ii) biogas: $1.0 \text{ billion m}^3 = 19 \text{ PJ} = 0.454 \text{ Mtoe}$ (IEA, 2016).

Data was calculated the daily per capita production of MSW in kg/inhabitant.day (SEADE, 2019), for six cities focusing in ARC: Campinas, Jundiaí, Piracicaba, Limeira, Sumaré and Americana (Table 1). For calculation of the technical potential of the biogas production, segregation and recycling of organic waste was not considered out landfills. The total MSW production in the ARC of 5,740 tonnes per day was considered for the purpose of the calculations ((Abrelpe, 2013), (SEADE, 2019), (Franco et al., 2016)). In recent work we found an average MSW generation and it is estimated that 48,0 % of this amount, or 2,755 tonnes per day, consists of organic waste that can produce biogas in landfills (Franco et al., 2016) (Table 1). The technical potential was calculated based on the ratio of 5,500 m³ of biogas to every 100 tonnes of organic waste (55 m³/tonne) (EPE, 2016). We used that a ton of green waste generates a quantity of biogas equivalent to an energy yield of 2,385 MJ, while a ton of organic waste generates an energy yield of 2,649 MJ (Poeschl, 2012). One tonne of green waste therefore generates 59 m³ of biogas against 65 m³ for an equivalent quantity of organic waste. In this work, the average value of 55 m³ of biogas per tonne organic waste is considered.

Biogas arises from the decomposition of biodegradable waste within the landfill mass. It was considered that 50 % of the biogas produced can be captured to generate biomethane for used urban buses in six cities from ARC. Technical potential production biomethane is defined as the theoretical upper limit of conservation potential. It assumes that plants adopt all feasible measures regardless of their cost. At the time of existing equipment failure replace their equipment with the most efficient option available.

City	I	II	III	IV	V	VI	Six cities	ARC
Population (10 ³ inhab)	1,080	370.0	365.0	276.0	241.0	211.0	2,543	6,354
Production MSW (ton/day)	1,248	343.0	342.0	257.0	233.0	203.0	2,626	5,740
MSW (kg/inhab)	1.16	0.93	0.94	0.93	0.97	0.96	1.03	0.90
Production organic waste (ton/day)	599.0	164.6	164.2	123.4	111.8	97.4	1,26	2,75
Production of biogas (m ³ /day)	32,95	9,053	9,031	6,787	6,149	5,357	69,32	151,5
Biogas captured (m ³ /day)	16,473	4,527	4,515	3,394	3,074	2,678	34,66	75,76
Production biomethane (m ³ /day)	10,510	2,888	2,881	2,165	1,961	1,709	22,11	48,34

Obs: I – Campinas, II – Jundiaí, III – Piracicaba, IV – Limeira, V – Sumaré, VI - Americana

Table 1: Technical potential estimate daily volume of methane, in m³/day, that can be obtained from the MSW of six cities and ARC (base year, 2018).

As the landfill meets maturity in the methanogenic phase, gas levels is typical biogas value (% v/v) comprised of approximately 63,8 % biomethane and 33,6 % carbon dioxide (CO₂), with trace levels of other compounds, including nitrogen, oxygen, hydrogen, and non-methane organic compounds (NMOCs) such as ammonia and sulphides (EESI, 2018), (Ricardo-AEA, 2015), Regatieri, 2009)).

5 I REPLACING POTENTIAL OF DIESEL OIL BY BIOMETHANE BUS IN THE SIX CITIES

We would like to begin by expressing when dealing with biomethane buses, biomethane production in the same region is a key issue to consider. Actually, even if biomethane is CO₂ neutral from the combustion point of view, the move of waste by trucks to the biomethane production and distribution center is clearly responsible for some emissions that must be taken into account. The travels between all those sites should be reduced as much as possible. This is the reason why we now try to evaluate the potential of biomethane production in the only six cities ARC. Table 2 shows the potential substitution of biomethane for Diesel oil in the urban bus fleets of the cities Campinas, Jundiaí, Piracicaba, Limeira, Sumaré and Americana.

In ARC, the maximum producible annual quantity of biomethane is therefore estimated at 17,400,960 Nm³ and is equivalent to 20,898,553 kg of biomethane. In this work, the average value of density of biomethane is about 1.201 kg/Nm³ is considered (Jalalzadeh-Aza, 2019). In the European Union the report on good practice for the use of biomethane as

a transportation fuel must have methane content above 96.65 % and the limit values for the density between 0,555 and 1,295 kg/Nm³ (EU, 2019). In ARC one the basis of a biomethane consumption of about 48,28 kg per 100 km (NSCA, 2018) and a traveled distance of 45,000 km per year, this data would allow the bus operator to run 951 buses annually.

The current average specific consumption (ASC) of the buses running with Diesel oil is 0,4 l/km, that costs in São Paulo State. The price of Diesel oil is estimated at US\$ 0,984 per liter. Daily average mileage of an inner city Diesel bus is about 125 km and the total mileage per year is around 45,000 km ((ANTP, 2017), (ANP, 2018)).

Brazil offers various grades of Diesel oil that have different sulfur contents. Diesel emissions are affected by the amount of sulfur in the Diesel as well as the emission reduction technologies. CO emissions are low for Diesel engines. Total hydrocarbons emissions from Diesel oil are generally non methane, and less of a concern for global warming. The major concerns for diesel fuel are nitrogen oxides (NOx) and particulate matter emissions (Nylund et al., 2004). For the six cities focused on this work, we followed the same methodological procedure to calculate the fleet that can be fed with biomethane (Table 2).

City	I	II	III	IV	V	VI	Six cities
Available biomethane (10 ³ kg)	4,544	1,248	1,245	936.0	847.0	738.0	9,561
Number of buses that can be fed with biomethane (a)	206.0	57.0	56.0	42.0	38.0	36.0	435.0
(1) Bus fleet consumption Diesel oil (b)	967.0	260.0	223.0	145.0	127.0	111.0	1833.0
Substitution ratio (c) = [(a)/(b)]*100	21,3	21,9	25,1	28,9	30,0	32,4	23,7
Diesel oil avoid (10 ³ liter/year)	3,708.0	1,026.0	1,008.0	756.0	684.0	648.0	7,830.0
Diesel oil cost avoid (10 ³ US\$/ year)	3,649.0	1,009.9	991.8	744.0	673.0	637.6	7,705.0

Table 2 Substitution biomethane - Diesel oil in the urban bus fleets of six cities in ARC

Source: DATA Cities

Than one the basis this methodology to run 435 buses in six cities annually. This fleet of buses would avoid the consumption of 7,830,000 liters per year of Diesel oil, bringing environmental gains (Table 2). For example, with the total volume of diesel oil avoided in the six cities there would have been an avoided emission of CO₂ per year in the order of 25 thousand tonnes. It follows that with the avoided cost (US\$/year), it would allow the acquisition of 58 buses type “padron” for the renewal of the fleet (ANTP/Volvo, 2016).

6 | BARRIERS AND ENVIRONMENT BENEFITS AND SUSTAINABILITY OF BIOMETHANE

Unfortunately, regarding the use of the biomethane for urban transport, the situation is not so clear, legal conditions are still undefined and new tools for the development of the biogas as an alternative fuels must be developed regarding to: law, taxation, incentives, excise reduction, fuel distribution and introduction into the grid from a local/regional to a National regulation system, and special benefits for biomethane vehicles (i.e.: free parking, exemption from city gate tolls, special lanes for biogas taxis, financial support for investment in biogas vehicles, etc.). Regulators and lobbyists for the industry also need to be aware of the cost structure of the biomethane industry.

As the treatment of waste streams is mandatory for industries and municipalities, digestion, generation, and utilization of biogas obtained from those streams can reduce both wastes and their environmental impact while producing clean energy. This can also help reduce atmospheric GHG emissions, in line with the Brazil Nationally Determined Contribution (NDC) objectives setting an ambitious GHGs 37% reduction target until 2025 and 43% until 2030, compared to 2005 levels. Observed the actual gain achieved when replacing fossil fuels with biogas depends on the substrate used and other operational factors but, according to current literature, it would be possible to reduce GHGs emissions by at least 70% (Capodaglio ET AL., 2016).

7 | CONCLUSIONS

We conclude the use of biomethane as fuel for buses has numerous environmental impacts. Firstly, the local emissions when burning this gas are very low and lower than diesel for instance. Secondly, it copes with the broken cycle of the fossil fuels since the emissions of CO₂ are a part of the natural cycle. Biomethane works on a closed one. Finally, if we compare it to another biofuel available on the market, ethanol, biomethane as seems clearly cleaner. Indeed the gas is produced from organic wastes of the cities, which will anyway be released into the natural system. It doesn't compete with lands for food production or rain forest as ethanol does. Furthermore the use of biomethane contributing to the global in two ways: by deforestation and CO₂ emissions during the transportation.

In Brazil created its first law of solid waste which established the National Policy on Solid Residues (NPSR). The NPSR has induced in Brazil a greater dynamization and professionalization of waste management and landfill operation, which favors the expansion of biogas generation potential in Brazil.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the support of personnel, materials and equipments from the Interdisciplinary Center on Energy Planning, UNICAMP and Interdisciplinary Center

of Studies on Energy Planning, UFMT.

REFERENCES

ABRELPE, Brazilian Association of Public Cleaning and Special Waste Companies, **Brazilian Atlas of GHG Emissions and Energy Potential in the Destination of MSW**, São Paulo, 2013, 172 p.

ANTP, Associação Nacional dos Transportes Públicos, **Simulador de emissões de frotas de ônibus urbanos**, <http://www.sindionibus.com.br/site/antp-e-volvo-lancam-simulador-de-emissoes-de-frotas-de-onibus-urbanos/>, [Accessed 01-december 2017].

ANP, Brazil's National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), Data Base SLP, **Sistema de Levantamento de Preços**, <http://www.anp.gov.br/preco/>, [Accessed 01-January-2018].

ANTP/Volvo, Associação Nacional de Transportes Públicos (ANTP), Volvo do Brasil (Volvo), **Impactos ambientais da substituição dos ônibus urbanos por veículos menos poluentes**, org. Vasconcellos, E.A., Álvares, O.M., 2016, 63 p.

Capodaglio, A.G., Callegari A., Lopez, M.V., **European Framework for the Diffusion of Biogas Uses: Emerging Technologies, Acceptance, Incentive Strategies, and Institutional-Regulatory Support**, www.mdpi.com/journal/sustainability, Sustainability, doi:10.3390/su8040298, 8, 298; 2016, 18 p.

DATA Cities, **Data cities**: Campinas in www.emdec.com.br, Jundiaí in <https://www.jundiai.sp.gov.br/transportes/transporte-coletivo/>, Piracicaba in [http://www.semuttran.piracicaba.sp.gov.br/upload/kceditor/files/Frota%20Operacional\(2\).pdf](http://www.semuttran.piracicaba.sp.gov.br/upload/kceditor/files/Frota%20Operacional(2).pdf), Limeira in <http://www.sitlimeira.com.br/>, Sumaré and Americana buses fleets estimated based on SEADE data (2016), available at www.seade.gov.br. [Accessed 07-July-2019].

EESI, Environmental and Energy Study Institute, **Fact Sheet Landfill Methane**, <http://www.eesi.org/papers/view/fact-sheet-landfill-methane>, NW, Washington, DC, www.eesi.org, [accessed 15-november-2018], 5 p.

Eltis, **CaseStudies**, disponible: <http://www.eltis.org/discover/case-studies/biogas-bus-fleets-lille-france>, [Accessed: 03-september-2019].

EU, European Union, Project 'BIN2GRID' - European Union's Horizon 2020, **Report on good practice of biomethane usage as a transportation fuel**, WP 6 – Task 1/D 6.1, 2016, 60 p., Bin2Grid website: www.bin2grid.eu, [Accessed 05-june-2019].

EPE, Empresa de Pesquisa Energética, **Nota Técnica DEA 18/14**, Inventário Energético dos Resíduos Sólidos Urbanos, Rio de Janeiro, RJ, 2016, 50 p.

Ett, G., Landgraf, F., Reis, L. B., Derenzo, S., Mazzonetto, A., Burkhardt, H., L. A., **International Seminar on Biomass, Biogas and Energy Efficiency, Regional Leaders Summit**, Institute for Technological Research (IPT), São Paulo University (USP), Centro Paula Souza Piracicaba (FATEC), Fundação Armando Álvares Penteado (FAAP), Bandeitantes Palace, São Paulo, 2013, 26 p., file:///C:/Users/Mauro/Downloads/868-Brazilian_bio_fuels_production_scenario-Biogas_Biomethane_and_Biosyngas.pdf, [Accessed: 03-june-2019].

Franco, T. T.; Berni, M. D.; Bajay, S. V.; Torres, L.; Lamparelli, R. A., **Aproveitamento energético dos resíduos sólidos urbanos na Região Administrativa de Campinas**, SP In: X CBPE - Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, Gramado - RS, 2016. ISBN 9778-85-65931-02-1.

IEA, International Energy Agency, **IEA Training and Capacity-Building**, <https://www.iea.org/media/training/alumni/CheatSheet.pdf> , [Accessed 03-september-2016], 2 p.

Jalalzadeh-Azar, A., Saur, G., Lopez, A., Biogas Resources Characterization, National Renewable Energy Laboratory (NREL), **Hydrogen Program Annual Merit Review**, Project ID: AN0 05, 2010, https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review10/an005_jalalzadeh_2010_o_web.pdf , [Accessed 07-september-2019].

NSCA, National Society for Clean Air and Environmental Protection, **Biogas as a road transport fuel: An assessment of the potential role of biogas as a renewable transport fuel**, ISBN 0 903 47461 1, ISBN 978 0 903 47461 1, 2006, 52 p., www.nasca.org.uk , [Accessed 01-january-2018].

Nylund, N.K., K. Erkkila, M. Lappi, and M. Ikonen. **Transit Bus Emission Study: Comparison of Emissions from Diesel and Natural Gas Buses**. Helsinki, Finland: VTT Technical Research Centre of Finland, 2004, 63 p.

Peterson, A. and Wellinge A., **Biogas upgrading technologies – developments and innovations**, Task 37 - Energy from biogas and landfill gas, IEA Bioenergy, http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/publi-task37/upgrading_rz_low_final.pdf , [Accessed: 15-november-2018, 20 p.].

Poeschl, M., Ward, S. and P. Owende, **Environmental impacts of biogas deployment - Part I: life cycle inventory for evaluation of production process emissions to air**, Journal of Cleaner Production, v 24, 2012, p: 168-183.

Regattieri, C.R., **Quantificação da Emissão de Biogás em Aterros Sanitário: Estudo de Caso do Aterro Sanitário de São Carlos**, Tese (Doutorado), EESC, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009, 137 f.

Ricardo-AEA, **Biomethane for Transport from Landfill and Anaerobic Digestion**, Final report, Department for Transport PPRO 04/91/63, ED 60023, Issue Number 2, 2015, 66 p.

SEADE, Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados, Foundation State System of Data Analysis, **Perfil dos Municípios Paulistas**, www.seade.gov.br/ , [Accessed: 07-november-2019].

Strömberg, J., **Biomethane as a sustainable bus and truck fuel, Global experiences**, Scania Director Sustainable Solutions, https://www.unido.org/fileadmin/user_media_upgrade/What_we_do/Topics/Energy_access/7_Sustainable_transportation_for_buses_and_trucks_Strimberg.pdf , Scania CV AB jonas.stromberg@scania , [Accessed: 25-december-2018].

CAPÍTULO 15

REAGENTES FENTON: TÉCNICA ANALÍTICA PARA PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE ÁGUAS RESIDUAIS CONTAMINADAS POR MICROPLÁSTICOS

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 04/03/2021

Andressa Rossatto

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos - EQA
Rio Grande, RS
<http://lattes.cnpq.br/8768981689402459>

Maurício Zimmer Ferreira Arlindo

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos - EQA
Rio Grande, RS
<http://lattes.cnpq.br/3210228039036005>

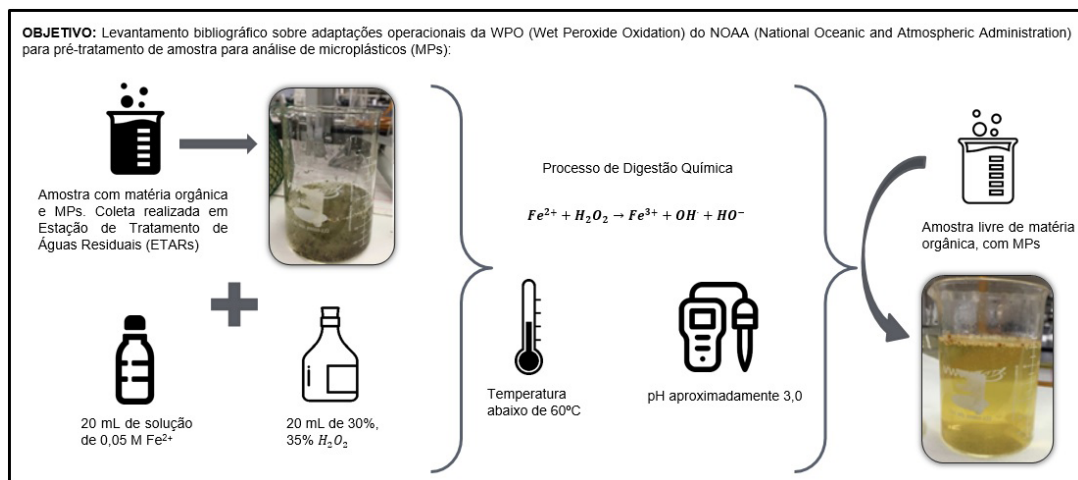
Taiana Denardi de Souza

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos - EQA
Rio Grande, RS
<http://lattes.cnpq.br/9091707282465897>

Christiane Saraiva Ogradowski

Universidade Federal do Rio Grande – FURG
Escola de Química e Alimentos - EQA
Rio Grande, RS

RESUMO:

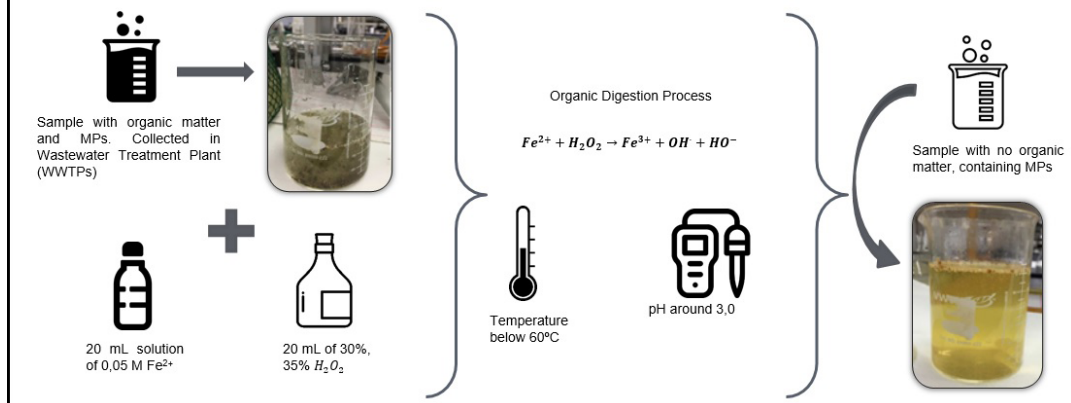


PALAVRAS-CHAVE: Análise; Digestão; ETARs; Matéria Orgânica.

FENTON'S REAGENT: ANALYTICAL TECHNIQUE FOR PRE-TREATMENT OF WASTEWATER SAMPLES CONTAMINATED BY MICROPLASTICS

ABSTRACT:

OBJECTIVE: Bibliographic data collection about operational adaptations in the Wet Peroxide Oxidation (WPO) process from the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) for sample pre-treatment for microplastic (MPs) analysis:



KEYWORDS: Analysis; Digestion; WWTPs; Organic Matter.

1 | INTRODUÇÃO

Devido à crescente demanda mundial por plásticos provocada pela diversidade de aplicações em todos os aspectos da vida cotidiana, se torna cada vez mais comum a presença de fragmentos deste material, denominados microplásticos (MPs) no meio ambiente (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Esse contaminante é prejudicial a organismos vivos e necessita ser analisado através de técnicas mais eficientes (HU *et al.*, 2019).

Diante disso, amostras de águas residuais foram coletadas em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) para avaliação de diferentes técnicas que viabilizem uma unificação metodológica da análise. Para isso, é essencial testar procedimentos de digestão da matéria orgânica (MO), como a recomendada aplicação de reagentes Fenton (HURLEY *et al.*, 2018; TAGG *et al.*, 2017). Assim, o presente estudo tem por objetivo, informar e comparar, via levantamento de dados em artigos, como é experimentada a digestão da matéria orgânica (MO) em amostras de águas residuais contaminadas por MPs através de reagentes Fenton.

2 | METODOLOGIA

O levantamento bibliográfico e exemplos de implantação da digestão de MO via reagentes Fenton em amostras de ETARs foram pesquisados na base de dados Google Scholar, filtrando artigos no período de 2015 a 2020, utilizando-se das palavras-chaves: “Fenton’s reagent for isolation of microplastics”. Obtiveram-se um total de 326 artigos e,

a partir de uma leitura exploratória, procedeu-se a seleção de artigos que aplicassem a técnica em amostras de ETARs e por fim, a leitura analítica para compilar as informações presentes.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre as técnicas de pré-tratamento aplicadas para a digestão da MO via reagentes Fenton, a *Wet Peroxide Oxidation* (WPO) do *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA, 2015) e suas adaptações operacionais promovem o alcance de melhores resultados. A aplicação deste procedimento em amostras contaminadas por MPs elimina a MO responsável pelo entupimento de filtros durante o processo analítico e a interferência na identificação microscópica ou espectroscópica.

NOAA aplica a reação Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^* + HO$) em amostras de água marinha, peneirada e seca, adicionando o volume de 20 mL de 30% H_2O_2 em 20 mL de solução de 0,05 M $Fe(II)$ a temperatura $\leq 75^\circ C$. Com o intuito de replicar e aperfeiçoar o método diretamente na amostra em fase líquida são avaliadas diferentes proporções de reagentes, temperatura e tempo, buscando eliminar os interferentes das amostras sem causar danos aos MPs na análise. Munno *et al.*, (2018) relataram que a temperatura ideal de digestão deve ser $< 60^\circ C$; e o ajuste do pH seja próximo de 3,0 para promover a dissolução dos grânulos de Sulfato ferroso, evitando a precipitação e aumentando a degradação da MO (HURLEY *et al.*, 2018).

A Tabela 1 exemplifica como os pesquisadores estão aplicando os reagentes Fenton em amostras de ETARs, avaliando a preservação dos MPs enquanto reduz a MO por meio de ensaios que aplicam diferentes proporções de reagentes e condições operacionais.

Doses dos reagentes	Condições operacionais	Observações	Fontes
10 mL de amostra: 20 mL 30 e 35 % H_2O_2 ; 10 mL Fe^{+2} (20 mg/mL $FeSO_4 \cdot 7H_2O$); H_2SO_4 (96%)	pH 3; Temperatura ambiente por 2 h	$T < 40^\circ C$. % Remoção *TSS: (35,73, Fenton 30%; 45,56, Fenton 35%)	(BRETAS ALVIM; BES-PIÁ; MENDOZA- ROCA, 2020)
10 L de amostra: Reagentes Fenton (360 mL no Afluente e <i>degritted treated wastewater</i> ; 720 mL no **WAS)	Temperatura ambiente <i>overnight</i>	Temperatura não deve exceder a ***COT dos modelos de tipos de plásticos	(RAJU <i>et al.</i> , 2020)
30% (v/v) H_2O_2 ; 20 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em 1 L de água filtrada	pH 3; $T < 40^\circ C$ em menos de 2 h	Remoção de MO: 86,9% \pm 9,87%	(HURLEY <i>et al.</i> , 2018)
1L de amostra: 30 mL de reagentes Fenton	10 min de reação; pH 5; Temperatura ambiente	Melhor dosagem de catalisador ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$): 6,67 mg/mL	(TAGG <i>et al.</i> , 2017)

*TSS: Sólidos Suspensos Totais; **WAS: Resíduos de Lodo Ativado; ***COT: Temperatura de Operação Contínua

Tabela 1 – Aplicação de Reagentes Fenton na digestão da matéria orgânica (MO) de amostras de ETARs contaminadas por microplásticos

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ainda não há um protocolo padrão quanto a técnicas relacionadas a determinação de MPs em amostras de águas contaminadas, sendo necessário a avaliação de parâmetros analíticos (pH, temperatura, concentração de reagentes, composição da amostra e tempo). Os reagentes Fenton representam uma alternativa ao pré-tratamento eficiente, de baixo custo e rápido para a remoção de material orgânico de matrizes ambientais e ETARs contaminadas (HURLEY *et al.*, 2018; TAGG *et al.*, 2017).

REFERÊNCIAS

BRETAS ALVIM, C.; BES-PIÁ, M. A.; MENDOZA-ROCA, J. A. **Separation and identification of microplastics from primary and secondary effluents and activated sludge from wastewater treatment plants**. Chemical Engineering Journal, Holanda. v. 402, p. 126293, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.126293.

GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. **Production, use, and fate of all plastics ever made**. Washington, DC, EUA, v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.

HU, Yulin; GONG, Mengyue; WANG, Jiayi; BASSI, Amarjeet. **Current research trends on microplastic pollution from wastewater systems: a critical review**. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, Berlim, Alemanha, v. 18, n. 2, p. 207–230, 2019, doi: 10.1007/s11157-019-09498-w.

HURLEY, Rachel R.; LUSHER, Amy L.; OLSEN, Marianne; NIZZETTO, Luca. **Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices**. Environmental Science & Technology, Washington, DC, EUA, v. 52, n. 13, p. 7409–7417, 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b01517.

MUNNO, Keenan; HELM, Paul A.; JACKSON, Donald A.; ROCHMAN, Chelsea; SIMS, Alina. **Impacts of temperature and selected chemical digestion methods on microplastic particles**. Environmental Toxicology and Chemistry, Ann Arbor, EUA, v. 37, n. 1, p. 91–98, 2018, doi: 10.1002/etc.3935.

NOAA. **Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments**. Washington, DC, EUA. NOS-OR&R-48. 2015.

RAJU, Subash; CARBERY, Maddison; KUTTYKATTIL, Aswin; SENTHIRAJAH, Kala; LUNDMARK, Anna; ROGERS, Zoe; SCB, Suresh; EVANS, Geoffrey; PALANISAMI, Thava. **Improved methodology to determine the fate and transport of microplastics in a secondary wastewater treatment plant**. Water Research, Oxford, Reino Unido, v. 173, p. 115549, 2020, doi: 10.1016/j.watres.2020.115549.

TAGG, A. S.; HARRISON, J. P.; JU-NAM, Y.; SAPP, M.; BRADLEY, E. L.; SINCLAIR, C. J.; OJEDA, J. J. **Fenton's reagent for the rapid and efficient isolation of microplastics from wastewater**. Chemical Communications, Londres, Reino Unido, v. 53, n. 2, p. 372–375, 2017, doi: 10.1039/C6CC08798A.

UTILIZAÇÃO DE MATERIAS BIOADSORVENTES PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS E REDUÇÃO DE RISCOS AMBIENTAIS

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 15/03/2021

José Henrique Hammerschmidt Muhlbeier

Universidade Estadual de Maringá- UEM
Maringá/PR
<http://lattes.cnpq.br/9320791621971292>

Luís Fernando Cusioli

Universidade Estadual de Maringá- UEM
Maringá/PR
<http://lattes.cnpq.br/5821253375323957>

Laiza Bergamasco Beltran

Universidade Estadual de Maringá- UEM
Maringá/PR
<http://lattes.cnpq.br/5826892663656572>

Rosângela Bergamasco

Universidade Estadual de Maringá- UEM
Maringá/PR
<http://lattes.cnpq.br/2031806059477046>

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq-Fundação Araucária-UEM
Departamento de Engenharia Química

Relatório contendo os resultados finais do projeto de iniciação científica vinculado ao PIBIC/CNPq-Fundação Araucária-UEM.

RESUMO: Com o uso descontrolado de fármacos no planeta a ocorrência no meio ambiente vem aumentando, pois existe a presença em diferentes níveis de detecção em águas subterrâneas superficiais e estações de tratamento de esgoto

causando sérios problemas ambientais. Assim torna-se necessário a remoção desses poluentes, e dentre os possíveis métodos a adsorção se destaca, devido a sua natureza universal, por ser um método de baixo custo e facilidade de operação. Nesse sentido o objetivo do presente trabalho é estudar a capacidade de adsorção e porcentagem de remoção de fármacos a partir do desenvolvimento de um novo material adsorvente utilizando as cascas das sementes de Moringa oleifera Lam. funcionalizada com nanopartículas de óxido de ferro. O material desenvolvido foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva. O estudo foi submetido a ensaios preliminares e posteriormente foi realizado o estudo da dosagem da concentração de adsorvente e a variação do pH. Foi utilizado metformina para esses estudos alcançando 96,83 % de remoção com capacidade de adsorção de 9,76 mg g⁻¹ no tempo de 24 horas. Foi utilizado 0,03g do novo biossorvente, em agitação de 150 rpm em pH 7. Com isso o material desenvolvido foi satisfatório para remoção da metformina de águas contaminadas.

PALAVRAS - CHAVE: Contaminantes, Bioadsorventes, Tratamento de água.

USE OF BIOADSORBENT MATERIALS FOR TREATING CONTAMINATED WATER AND REDUCING ENVIRONMENTAL RISKS

ABSTRACT: With the uncontrolled use of medicine on the planet, the pollution in the environment has been increasing, as there is a presence at different levels of detection in surface

groundwater and sewage treatment plants causing serious environmental problems. Thus, it becomes necessary to remove these pollutants, and among the possible methods, adsorption stands out, due to its universal nature, as it is a low-cost and easy-to-operate method. In this perspective, the objective of the present work is to study the adsorption capacity and percentage of medicine removal from the development of a new adsorbent material using the husks of the seeds of *Moringa oleifera* Lam. Functionalized with nanoparticles of iron oxide. The developed material was characterized by scanning electron microscopy coupled with dispersive energy spectroscopy. The study was subjected to preliminary tests and subsequently the analyse of the dosage of the adsorbent concentration and the pH variation was carried out. Metformin was used for these studies, reaching 96.83% removal with an adsorption capacity of 9.76 mg g^{-1} in 24 hours. 0.03g of the new biosorbent was used, stirring at 150 rpm at pH 7. With this, the material developed was satisfactory for removing metformin from contaminated waters.

KEYWORDS: Contaminants, Bioadsorbers, Water treatment.

1 | INTRODUÇÃO

Ao decorrer das últimas décadas, a ocorrência de micropoluentes no ambiente aquático passou a ser uma questão de grande preocupação mundial. Os micropoluentes, também denominados contaminantes emergentes, consistem em uma vasta quantidade de substâncias de origem antrópica ou natural. Esse grupo inclui produtos químicos industriais, agrotóxicos, hormônios e esteroides, produtos de higiene pessoal e os fármacos. Os contaminantes emergentes estão comumente presentes nos corpos hídricos em concentrações baixas, podendo variar de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Essa baixa concentração e a diversidade dos compostos não só complicam os procedimentos de detecção e análise, como também dificultam os processos de tratamento de águas residuas e tratamento de água para abastecimento (LUO et al., 2014).

Os produtos farmacêuticos vêm se tornando um grande problema para o ambiente, pois conseguem alcançar de várias formas diferentes e conseqüentemente contaminando. A forma principal é por meio dos efluentes domésticos e hospitalares, após serem consumidos. Pois o que não é metabolizado no corpo humano ou dos animais é excretado por via real ou fezes, fazendo com que alcancem as estações de tratamento de esgoto por via dos seres humanos, podendo esses fármacos sofrer algum tipo de transformação, esses compostos não são removidos nos tratamentos convencionais, e são diretamente despejados como efluentes em corpos hídricos. Os produtos veterinários são excretados por meio do estrume dos animais nos campos e conseqüentemente entram em contato com lagos, lagoas, riachos e rios (RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Sabendo que as ocorrências de resíduos de fármacos em águas residuais são relatadas em concentrações baixas, sua presença na vida aquática e terrestre é extremamente prejudicial, pois não se sabe determinar quais são os efeitos em longos prazos (PATEL et al., 2019).

Sabendo que tratamentos convencionais não são eficientes na remoção de produtos

farmacêuticos, incluindo a metformina e conseqüentemente encontra-se em perfeito estado em ambientes aquáticos (AHMED et al., 2017). Portanto muitos estudos de tratamentos terciários estão sendo estudados que excelentemente removam os fármacos de efluentes e águas de abastecimento, esses tratamentos são: fotocatálise, separação por membranas, osmose reversa, ozonização e adsorção (GEHRKE, et al., 2015).

A adsorção é um método eficiente e confiável é basicamente a acumulação de uma substância na superfície de um adsorvente sólido, as vantagens de utilização, estão na natureza universal, baixo custo e facilidade de operação (ALI et al., 2012). Quando o material adsorvente é proveniente de material biológico, o processo pode ser denominado biossorção, os resíduos agroindustriais tem sido avaliados com grande frequência por terem uma grande quantidade de grupos funcionais que favorecem a biossorção (ZAFAR et al., 2015). Tendo em vista a tal constatação, é possível enquadrar a casca da semente de Moringa oleifera Lam. como um biossorvente.

A Moringa oleifera Lam. é uma planta de porte médio, de origem da Índia, existe vários estudos trabalhando com várias partes da planta para vários tipos de estudos. Suas sementes têm sido frequentemente utilizadas como coagulantes no tratamento de água, e as cascas indicaram alto potencial das cascas na remoção de poluentes em soluções aquosas, tais como metais e compostos orgânicos (AKHTAR et al., 2007; ARAÚJO et al., 2013; REDDY et al., 2011).

As nanopartículas metálicas são uma classe de nanopartículas que podem ser manipuladas com a utilização de um campo magnético, suas vantagens são o alto número de locais ativos de superfície, uma grande área de superfície e altas propriedades magnéticas, que causam alta eficiência de adsorção, alta taxa de remoção de contaminantes, separação rápida e fácil por meio de campo magnético. (KEYHANIAN et al., 2016). Dentre os vários materiais magnéticos utilizados, as nanopartículas de óxido de ferro estão sendo amplamente utilizadas por possuir altas capacidades de adsorção e propriedades magnéticas (ALI et al., 2016).

2 | OBJETIVOS

- **Objetivo Geral** Desenvolver um novo adsorvente a partir das cascas de Moringa oleifera funcionalizados com nanopartículas de óxido de ferro.

2.1 Objetivos Específicos

- Preparar as soluções do fármaco metformina para avaliação e monitoramento;
- Realizar a caracterização do novo material;
- Determinar o efeito do pH e massa;

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) no Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade Estadual de Maringá (UEM) - campus sede.

3.1 Preparo das cascas da semente de *Moringa oleifera* Lam

As sementes de *Moringa oleifera* Lam. (MOM) foram adquiridas da Universidade Federal de Sergipe, em Aracaju – SE. Foram selecionadas sementes de boa qualidade e as cascas retiradas manualmente e trituradas em liquidificador industrial (Poli LS04MB). Após a separação, as cascas foram lavadas com água deionizada a uma temperatura de 60 ± 10 °C para remover as impurezas grosseiras presentes e foram secas em estufa micro processada com circulação de ar (Temporizador Digital SX CR/42) a 105 °C durante 12 horas (AKHTAR et al., 2007; ZAFAR et al., 2015).

3.2 Tratamento químico e térmico das cascas da semente *Moringa oleifera* Lam

As cascas in natura foram submetidas a um tratamento químico, a qual se manteve em contato com o álcool metílico (CH₃OH) 0,1M por 4 horas na relação m/v de 1:5 sob agitação constante e temperatura ambiente, com auxílio de agitador mecânico (Fisatom 713D). Após esse período, realizou-se a tríplice lavagem com água deionizada à temperatura ambiente. Logo após, as cascas ficaram em contato com ácido nítrico (HNO₃) 0,1M por 1 hora, na relação m/v de 1:5 sob agitação constante e temperatura. Novamente as cascas foram secas em estufa de ar a 105 °C por 12 horas. A finalidade desse tratamento foi remover matérias orgânicas e inorgânicas indesejáveis da superfície do adsorvente. Após o tratamento químico, foi realizado o tratamento térmico do material utilizando um forno mufla (Forno Jung 10.012) a 300 °C por uma hora. Após o processo térmico o

- Desenvolver um novo adsorvente a partir das cascas de *Moringa oleifera* funcionalizados com nanopartículas de óxido de ferro.

3.3 Objetivos Específicos

- Preparar as soluções do fármaco metformina para avaliação e monitoramento;
- Realizar a caracterização do novo material;
- Determinar o efeito do pH e massa;

4 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) no Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade

Estadual de Maringá (UEM) - campus sede.

4.1 Preparo das cascas da semente de *Moringa oleifera* Lam

As sementes de *Moringa oleifera* Lam. (MOM) foram adquiridas da Universidade Federal de Sergipe, em Aracajú – SE. Foram selecionadas sementes de boa qualidade e as cascas retiradas manualmente e trituradas em liquidificador industrial (Poli LS04MB). Após a separação, as cascas foram lavadas com água deionizada a uma temperatura de 60 ± 10 °C para remover as impurezas grosseiras presentes e foram secas em estufa micro processada com circulação de ar (Temporizador Digital SX CR/42) a 105 °C durante 12 horas (AKHTAR et al., 2007; ZAFAR et al., 2015).

4.2 Tratamento químico e térmico das cascas da semente *Moringa oleifera* Lam

As cascas in natura foram submetidas a um tratamento químico, a qual se manteve em contato com o álcool metílico (CH₃OH) 0,1M por 4 horas na relação m/v de 1:5 sob agitação constante e temperatura ambiente, com auxílio de agitador mecânico (Fisatom 713D). Após esse período, realizou-se a tríplex lavagem com água deionizada à temperatura ambiente. Logo após, as cascas ficaram em contato com ácido nítrico (HNO₃) 0,1M por 1 hora, na relação m/v de 1:5 sob agitação constante e temperatura. Novamente as cascas foram secas em estufa de ar a 105 °C por 12 horas. A finalidade desse tratamento foi remover matérias orgânicas e inorgânicas indesejáveis da superfície do adsorvente. Após o tratamento químico, foi realizado o tratamento térmico do material utilizando um forno mufla (Forno Jung 10.012) a 300 °C por uma hora. Após o processo térmico o biossorvente foi colocado em dessecador até atingir temperatura ambiente. O intuito do tratamento térmico é aumentar a área superficial (AKHTAR et al., 2007). Após as modificações das cascas de *Moringa oleifera* Lam. passou a ser denominada como (MOM).

4.3 Desenvolvimento do novo material composto com nanopartículas de óxido de ferro

Após o processo de preparo da MOM. O novo material foi desenvolvido a partir de 2,8 gramas de sulfato ferroso (FeSO₄) e 1,1g de nitrato de ferro (Fe(NO₃)) ambos foram dissolvidos separadamente em 20 mL de água deionizada em béquer de 50 mL com auxílio de agitador magnético por 20 minutos. Feito isso, em um béquer de 250 mL foi pesado 5 gramas de MOM e despejado as soluções de (FeSO₄) e (Fe(NO₃)) e completado o volume até 150 mL com água deionizada. Deixando em contato por 1 hora em agitador magnético.

Após o tempo de contato foi realizado o processo de coprecipitação no qual utilizou o material presente no béquer e com auxílio do pHmetro (Thermo Scientific) corrigiu o pH até atingir pH 11. Após a titulação o béquer foi colocado em cima do imã de neodímio até decantar por 10 minutos e descartado a água destilada. Feito isso novamente foi colocado água deionizada e o processo foi repetido por quatro vezes. Após esse processo o material foi seco em estufa de circulação de ar a 60 °C por 12 horas. Dando origem ao novo material

composto com nanopartículas de óxido de ferro denominando-se MOM-Fe₃O₄.

4.4 Ensaios preliminares de adsorção

Os ensaios preliminares foram realizados em batelada utilizando a metodologia adaptada de Akhtar et al. (2007). A concentração inicial de metformina de 10 mg L⁻¹ foi proposta por Zhu et al. (2017) e a massa utilizada do adsorvente foi de 0,03 g. E as demais condições iniciais foram fixadas em:

- Velocidade de agitação: 150 rpm;
- Diâmetro de partículas: 300 e 600 µm;
- Temperatura: 25 ± 1 °C;
- pH natural da solução: 7.1 ± 0,5 °C;
- Volume de solução: 30 mL;
- Tempo: 24 horas.

As soluções foram colocadas em frascos de vidro com tampa rosqueável de 120 mL, nos quais também foi adicionado o adsorvente. Então os frascos foram agitados com auxílio da mesa agitadora orbital e após o tempo de contato a separação foi realizada com auxílio de um ímã de neodímio e foram filtradas em membranas de acetado de celulose (Unifil) 0,45 µm. As leituras de concentração final foram feitas em espectrofotômetro (HACH DR 5000) no comprimento de onda de 229 nm. Todos os testes foram realizados em duplicatas.

4.5 Efeito da massa de adsorvente

Para verificar a influência da concentração de MOM-Fe₃O₄ na adsorção de metformina, foram avaliadas as massas de adsorvente (0,01, 0,02, 0,03, 0,04 e 0,05 g) em contato com 30 mL de solução do contaminante na concentração de 10 mg L⁻¹, portanto as concentrações de adsorventes avaliadas foram 0,4, 0,8, 1, 1,6 e 2 g L⁻¹. A temperatura foi fixada em 25 °C, sob agitação de 150 rpm e o tempo de contato 24 horas. Assim realizados as leituras de concentração final e o cálculo da capacidade de adsorção (q_e), foi determinada a melhor massa para ser utilizadas nas demais etapas.

4.6 Efeito do pH da solução

Com a resposta da melhor massa, foi estudado a influência do pH da solução de metformina com 25 mL a uma concentração de 10 mg L⁻¹. Os valores de pH estudados foram três 4, 7 e 10, foram utilizadas soluções de NaOH e HCl 0,1M, para correção dos pHs, o estudo foi fixado a temperatura em 25 °C, em agitação a 150 rpm no tempo de contato de 24 horas. Após as leituras novamente foram avaliadas as capacidades de adsorção (q_e) e determinado o melhor pH para dar continuidade nos estudos de adsorção.

5 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo preliminares

Esse estudo foi realizado verificar se novo adsorvente desenvolvido teria interação de remoção da metformina. Os resultados de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção de metformina utilizando MOM-Fe₃O₄ estão representados na Tabela 1.

Mesh 28 (600 μm)		
Massa de adsorvente (g)	qe (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
0,03	4,67	62,04
Mesh 48 (300 μm)		
Massa de adsorvente (g)	qe (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
0,03	9,76	96,83

Tabela 1: Estudo preliminar da MOM-Fe₃O₄ para metformina

Foram utilizados essas duas granulometria no estudo preliminar devido serem os maiores rendimentos no peneiramento. A peneira de Mesh 20 teve maior rendimento em relação à peneira Mesh 28, porém não foi selecionada, pois era a primeira peneira do conjunto e onde ficaram retida todas as partículas maiores que 850 μm . Na Tabela 1 observa-se que os estudos utilizando o adsorvente com o diâmetro médio 600 μm obteve-se capacidade de adsorção e porcentagem de remoção menor em relação quando se utilizou o adsorvente com o diâmetro médio 300 μm . Tal fato pode ser explicado porque o processo de adsorção é dependente a superfície externa do material, a área é aumenta com a diminuição das partículas (OUASIF et al., 2013). Com isso os estudos subsequentes foram conduzidos utilizando a peneira de Mesh 28.

5.2 Efeito da concentração do adsorvente

Para verificar o efeito da concentração de MOM-Fe₃O₄, foi construído um gráfico considerando a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção demonstrado na Figura 1.

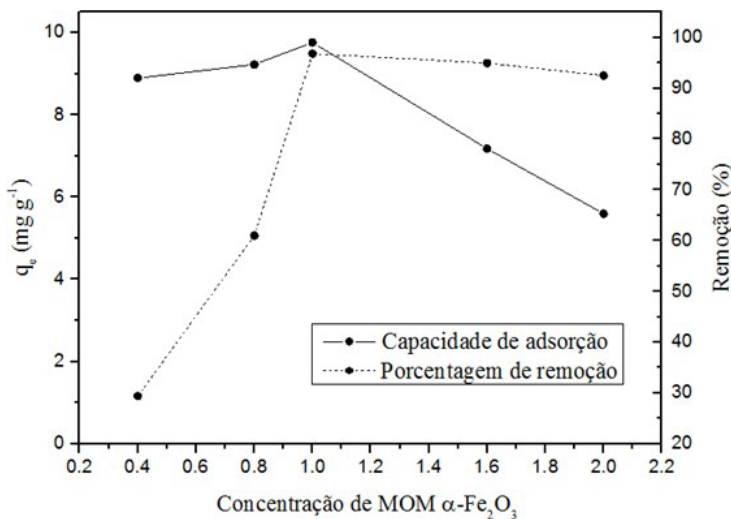


Figura 1: Efeito da concentração de MOM-Fe3O4 na capacidade de adsorção e porcentagem de remoção de metformina.

Observa-se que com o aumento da concentração de MOM-Fe3O4, houve um aumento na capacidade de adsorção (q_e) e uma diminuição na porcentagem de remoção. Tal fato pode ser explicado devido a maior quantidade de massa maior é a disponibilidade de locais de ligação com o contaminante e conseqüentemente prejudica a capacidade de adsorção, pois não existe a saturação dos sítios ativos para adsorção, ou seja, ainda tem sítios disponíveis (FONTECHA-CÂMARA et al., 2008). Com isso as variações de concentração de adsorvente em 0,4, 0,8, 1, 1,6 e 2 g L⁻¹ obteve-se capacidades de adsorção de 8,90, 9,23, 9,76, 7,18 e 5,60 mg g⁻¹ conseqüentemente e porcentagem de remoção de 29,41, 61,01, 96,83, 94,94 e 92,51% conseqüentemente.

Após os resultados obtidos foi determinado trabalhar com a concentração de adsorvente de 1 g L⁻¹ para as próximas etapas do estudo, pois foi os melhores obtidos desse parâmetro, capacidade de adsorção de 9,76 mg g⁻¹ e 96,83% de remoção da metformina.

5.3 Efeito do pH

O efeito do pH é um dos parâmetros mais importante no processo de adsorção, pois é por ele que se entende a interação entre adsorbato e adsorvente, uma vez que a variação do pH pode provocar mudanças nas cargas superficiais do material estudado. A Figura 18 demonstra os resultados de capacidade de adsorção obtidos em soluções de metformina corrigidas em diferentes pHs iniciais.

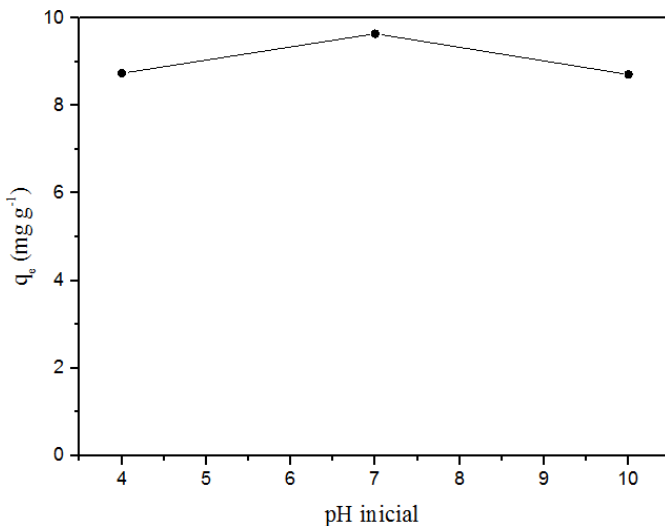


Figura 2: Efeito do pH na capacidade de adsorção de metformina em MOM-Fe₃O₄

A variação do pH foi avaliada em 4, 7 e 10, obtendo capacidades de adsorção de 8,74, 9,64 e 8,71 mg g⁻¹ respectivamente. Com isso o pH 7 foi que obteve melhor resultado, tal fato pode ser explicado pois a metformina em solução ácida forte tem o comportamento desprotonada, em solução ácido fraco seu comportamento é monoprotonado, em pH neutro seu comportamento é na forma neutra e em soluções alcalinas forte seu comportamento é na forma desprotonada (ZHU et al. 2002). Portanto os estudos subsequentes foram conduzidos utilizando o pH 7.

6 | CONCLUSÃO

Nesse estudo, foram avaliadas a capacidade de adsorção e a porcentagem de remoção da metformina utilizando o material desenvolvido com as cascas da semente modificadas e funcionalizadas com nanopartículas de óxido de ferro, no qual apresentaram bons resultados para a remoção de metformina presentes em água, obtendo o resultado de 96,83%. Podendo esse biossorbente eficiente para a remoção de contaminantes presentes em águas.

REFERÊNCIAS

AHMED, Mohammad Boshir et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, 2017.

AKHTAR, Mubeena et al. Sorption potential of Moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 3, p. 546–556, 2007.

ALI, Imran; ASIM, Mohd; KHAN, Tabrez A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 113, p. 170–183, 2012.

ARAÚJO, Cleide S T et al. Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using *Moringa oleifera* Seeds as Biosorbent. *Applied Bioremediation-Active and Passive Approaches*, v. 23, p. 227–255, 2013.

FONTECHA-CÂMARA, M. A. et al. Kinetics of diuron and amitrole adsorption from aqueous solution on activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, n. 1, p. 472–477, 2008.

GEHRKE, Ilka; GEISER, Andreas; SOMBORN-SCHULZ, Annette. Innovations in nanotechnology for water treatment. *Nanotechnology, Science and Applications*. 2015.

KEYHANIAN, Fereshte et al. Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016.

LUO, Yunlong et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

OUASIF, H. et al. Removal of a cationic dye from wastewater by adsorption onto natural adsorbents. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2013.

PATEL, Manvendra et al. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chemical Reviews*. 2019

RIVERA-UTRILLA, José et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*. 2013.

ZAFAR, Muhammad Nadeem et al. Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 46, p. 82–88, 2015.

ZHU, Shuai et al. Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide. *Chemosphere*, 2017

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE WO₃-AG PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE ACETAMINOFENO

Data de aceite: 01/04/2021

Beatriz Lara Diego dos Reis Fusari

Universidade de São Paulo
Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos
Avançados (AdOx)
São Paulo

Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Universidade de São Paulo
Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos
Avançados (AdOx)
São Paulo

Priscila Hasse Palharim

Universidade de São Paulo
Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos
Avançados (AdOx)
São Paulo

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo sintetizar WO₃ puro e dopado com Ag em uma estrutura altamente organizada, bem como estudar o efeito dos ácidos HCl e HNO₃ nessa síntese. Os fotocatalisadores sintetizados são avaliados por técnicas de caracterização e por degradação do contaminante emergente modelo acetaminofeno, avaliando assim, a atividade fotocatalítica.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese nanopartículas tecnologia degradação poluentes fotocatalise.

ABSTRACT: This work aims to synthesize pure WO₃ and doped with Ag in a highly organized structure, as well as to study the effect of HCl and

HNO₃ acids in this synthesis. The synthesized photocatalysts are evaluated by characterization techniques and by degradation of the emerging contaminant model acetaminophen, thus evaluating the photocatalytic activity.

KEYWORDS: Nanoparticle synthesis technology degradation pollutants photocatalysis.

1 | INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o descarte inadequado de resíduos químicos e de outros efluentes industriais e domésticos tem gerado graves problemas ambientais devido à toxicidade gerada por estes resíduos ao meio aquático. Esses contaminantes, como pesticidas, fármacos, hormônios e compostos organoclorados são conhecidos como poluentes de preocupação emergente (“*pollutants of emerging concern*”) uma vez que seus efeitos têm forte impacto no ambiente aquático e os tratamentos convencionais são pouco efetivos [1].

Para lidar com esse problema ambiental, diversas alternativas de tratamento envolvendo processos de oxidação avançada (POA) vêm sendo estudadas e desenvolvidas. Dentre estas, catalisadores para a fotodegradação heterogênea de poluentes orgânicos têm se mostrado promissores em virtude de sua boa eficiência e baixo custo, além de serem ambientalmente amigáveis [2].

Nas últimas décadas, o fotocatalisador de dióxido de titânio (TiO₂, como o tipo P25,

Evonik) tem sido o mais estudado e utilizado nesses processos por apresentar baixo custo e uma boa estabilidade química em soluções ácidas. Entretanto, estudos relatam que a aplicação de TiO_2 fica restrita a somente 3-4% do espectro visível da radiação solar devido ao seu intervalo de energia entre banda de valência e banda de condução (“*bandgap*”) estar em torno de 3,2 eV, de forma a reduzir fortemente sua fotoatividade [3, 4].

Para contornar essa desvantagem do TiO_2 P25, estudos passaram a buscar compostos nanoestruturados que atendam às condições do processo com uma melhor fotoatividade ou seja, um *bandgap* menor. Dessa forma, nanopartículas de trióxido de tungstênio (WO_3) se mostraram uma alternativa de elevado potencial por possui um *bandgap* em torno de 2,5-2,8 eV, além de apresentar múltiplas funções que vão desde eletrocromatografia até aplicações fotocatalíticas [5].

Entretanto, um dos agravantes da fotoatividade do WO_3 decorre da recombinação de transportadores fotogerados, reduzindo a eficiência do processo. Para contornar esse problema, métodos para modificar o WO_3 via dopagem são aplicados. Nesse sentido, a prata (Ag) é uma opção de grande interesse, uma vez que aumenta consideravelmente a absorção de radiação solar no espectro visível, além de ter baixo custo e baixa toxicidade [5, 6].

Dessa forma, o presente projeto de pesquisa de Iniciação Científica visa sintetizar nanopartículas de WO_3 puro e WO_3 -Ag avaliando o efeito de HCl e HNO_3 no processo de síntese. A atividade fotocatalítica dos materiais vem sendo avaliada pelo processo fotocatalítico de degradação de acetaminofeno (ACT) empregando um simulador de luz solar.

2 | OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas (NPs) de WO_3 puro e WO_3 dopado com Ag em uma estrutura altamente organizada, bem como estudar o efeito dos ácidos HCl e HNO_3 nessa síntese para ajuste a diferentes valores de pH. A análise é feita avaliando-se a degradação do acetaminofeno e conseqüentemente, a efetividade na atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados.

O trabalho foi desenvolvido junto ao Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados (AdOx), do Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP (AdOx-CESQ/PQI-EPUSP) e foi conduzido com orientação do Prof. Dr. Antonio Carlos S. C. Teixeira e co-orientação da M. Sc. Priscila Hasse Palharim.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais para síntese utilizados foram: tungstato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ACS, $\geq 99\%$), água Milli-Q[®] (18,2 M Ω), ácido clorídrico (HCl, P.A.), ácido nítrico (HNO_3 , P.A.), nitrato de prata (AgNO_3 , $\geq 99\%$), acetaminofeno ($\geq 99\%$, HPLC) e etanol ($\geq 99\%$).

3.2 Métodos

Segundo a metodologia adotada, todos os materiais foram sintetizados via rota hidrotérmica. Para sintetizar WO_3 puro, foram preparados 15 mL de uma solução aquosa de 0,3 mol L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, o pH foi ajustado usando HCl ou HNO_3 para atingir valores de pH 0,5; 1,0 ou 1,5, produzindo um total de seis materiais. Em seguida, essa solução foi transferida para uma autoclave de 220 mL, revestida com PTFE, mantida em um forno mufla a 120 °C por 24 h. O sólido obtido foi posteriormente lavado por ressuspensão e centrifugado três vezes com etanol e uma vez com água. O material final foi secado em estufa a 80 °C por 24 horas. Os catalisadores de WO_3 dopados com Ag foram sintetizados por adição de AgNO_3 à solução aquosa de 0,3 mol L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a fim de atingir WO_3 -3% Ag e WO_3 -5% Ag (m/m). Estas soluções foram mantidas em agitação magnética por 1 h, à temperatura ambiente. Posteriormente, o pH foi ajustado para 1,5 usando HCl ou HNO_3 , resultando em quatro materiais fotocatalíticos. Por fim, os procedimentos de lavagem e secagem foram seguidos como descrito anteriormente. Além disso, uma amostra de WO_3 -5% Ag (HCl 1,5) foi calcinada a 400 °C por 2 h para comparar com a amostra não calcinada. Os materiais sintetizados foram caracterizados por: difração de raios-X pelo método do pó (DRX) (equipamento D8 Focus Bruker AXS), radiação Cu K- α , filtro Ni, tensão e corrente máxima de 40 kV e 40 mA, respectivamente; espectroscopia de reflectância difusa (DRS) UV-vis (equipamento Shimadzu 2550); microscopia eletrônica de varredura (MEV) (equipamento Vega 3 LMU Tescan); espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) (equipamento Oxford acoplado ao MEV). O fármaco acetaminofeno (ACT) foi selecionado como contaminante modelo para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados.

Para os testes fotocatalíticos, o catalisador (10 mg) foi dispersado em 10 mL de solução de 5 mg L⁻¹ ACT, em um béquer de 25 mL. A temperatura da reação foi mantida a 21 °C usando um banho térmico. A suspensão foi agitada no escuro por 90 min para alcançar o equilíbrio de adsorção-dessorção. Em seguida, os experimentos foram conduzidos empregando luz solar simulada por 120 min, usando um simulador solar (Pecell Inc., PEC-L01), posicionado a 13 cm da superfície do líquido (Figura 1). A irradiância na superfície do líquido foi de 3,4 mW cm⁻², medida por um espectrorradiômetro (Luzchem, SPR-4002). Amostras de 200 μL foram coletadas ao longo do tempo, diluídas cinco vezes,

filtradas e analisadas por HPLC. Para o estudo da cinética de degradação, foram realizados testes fotocatalíticos utilizando o catalisador WO_3 -5% Ag (HCl 1,5), nas mesmas condições mencionadas anteriormente, porém variando a concentração inicial de ACT (1, 5, 10, 25 e 50 mg L^{-1}). Um cromatógrafo HPLC Shimadzu LC20 com um detector de UV-vis (SPD20A), equipado com uma coluna C18 (Prominent), foi usado para quantificar a concentração de ACT. A fase móvel consistiu em metanol: água (25:75), a uma vazão de 1,0 mL min^{-1} ; o volume de injeção e a temperatura foram de 50 μL e 28 $^\circ\text{C}$, respectivamente. O comprimento de onda de detecção foi de 243 nm e o tempo de retenção foi de aproximadamente 7 min.

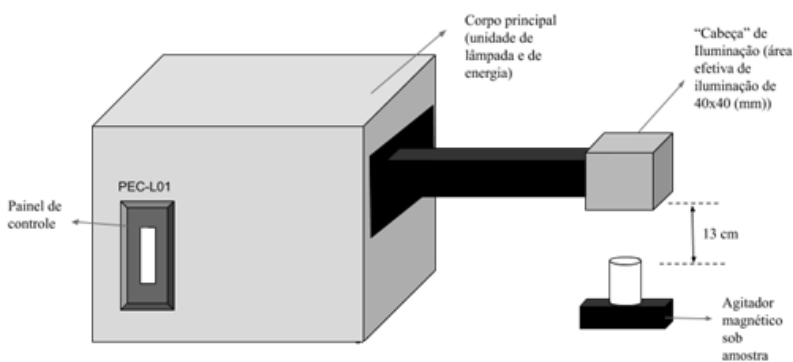


Figura 1. Representação esquemática do aparato empregado nos experimentos fotocatalíticos.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra a morfologia da superfície dos materiais WO_3 -5% Ag (HCl 1,5), WO_3 -5% Ag (HNO_3 1,5) e WO_3 (HNO_3 1,0) (o valor após a fórmula molecular do ácido corresponde ao pH da solução). Nas três imagens podem ser observadas partículas de WO_3 semelhantes a “flores”, com diâmetros de $\sim 4 \mu\text{m}$, $\sim 3 \mu\text{m}$ e $\sim 5 \mu\text{m}$, respectivamente. Este padrão de flores também foi observado por Meng *et al.* [7], que sintetizaram partículas de Ag-WO_3 , com diâmetro entre 2-7 μm . Estas estruturas são constituídas por inúmeras nanopartículas com superfície lisa, densamente compactadas e formadas por uma estrutura de multicamada. Os resultados para esse padrão de estrutura semelhantes a flores indicam que as partículas WO_3 podem fornecer um grande número de sítios ativos para catálise, o que explica seu elevado potencial fotocatalítico [5, 7].

A Figura 3 exibe os resultados de DRX, mostrando padrões com picos indexados dos catalisadores WO_3 sintetizados a pH 0,5; 1,0 e 1,5, usando HCl e HNO_3 . É possível analisar que para ambos os ácidos, quanto maior o pH, maior a cristalinidade, sendo que as amostras sintetizadas em pH 1,0 e 1,5 (HCl ou HNO_3) exibiram alta cristalinidade, com picos de difração bem definidos. Para determinar a fase cristalina do WO_3 , os picos foram comparados ao cartão JCPDS nº 75-2187, e a estrutura cristalina hexagonal foi a que

obteve melhor compatibilidade [5].

Por outro lado, as partículas de WO_3 (HCl 0,5) parecem apresentar mais de uma estrutura cristalina ou ainda, impurezas. No caso de WO_3 (HNO_3 0,5), o padrão de DRX indica a existência de uma possível fase amorfa. Vale ressaltar que o WO_3 geralmente apresenta atividade fotocatalítica para as fases hexagonal e monoclinica [5].

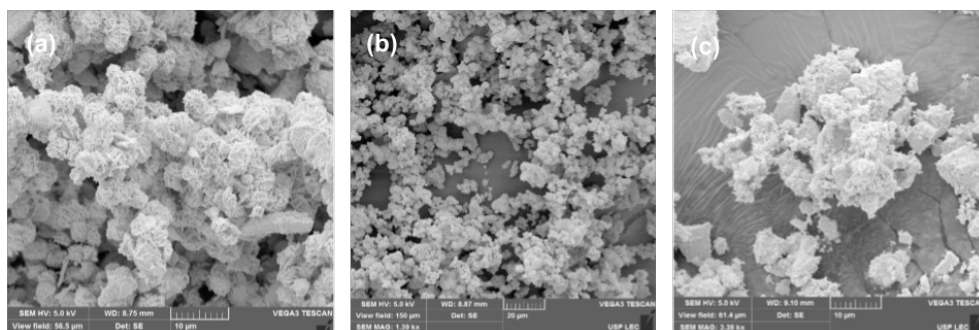


Figura 2. Imagens SEM de (a) WO_3 -5% Ag (HCl 1,5), (b) WO_3 -5% Ag (HNO_3 1,5) e (c) WO_3 (HNO_3 1,0).

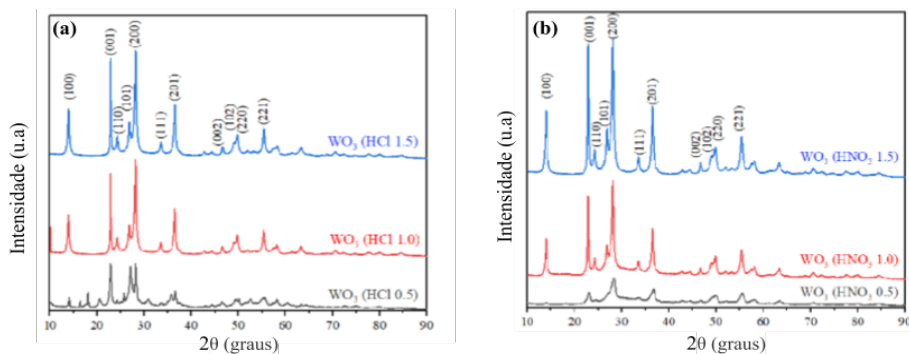


Figura 3. Imagens DRX de WO_3 sintetizado com (a) HCl e (b) HNO_3 para pH 0,5; 1,0 e 1,5.

Os espectros de EDS representados na Figura 4 confirmam a presença de W, O e Ag em ambas as amostras dopadas com Ag. Os catalisadores de WO_3 -5% Ag (HCl 1,5) revelaram maior teor de Ag em comparação com WO_3 -5% Ag (HNO_3 1,5), o que indica que provavelmente a síntese usando HNO_3 não foi muito eficiente quanto à fixação de prata.

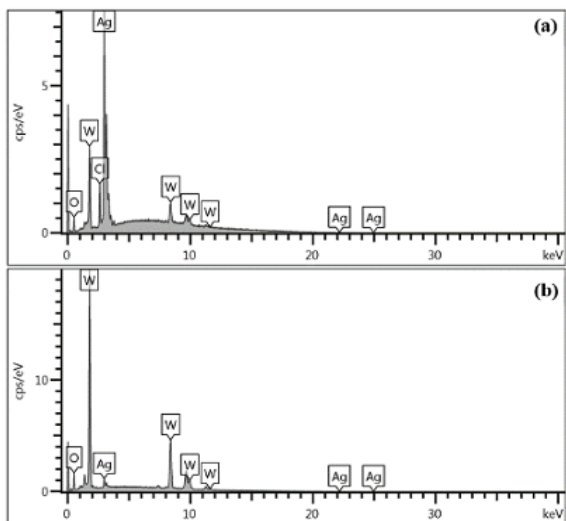


Figura 4. Espectros de raios-X por dispersão em energia (EDS) de (a) partículas WO_3 -5% Ag (HCl 1,5) e (b) partículas WO_3 -5% Ag (HNO_3 1,5).

Os espectros de refletância difusa UV-vis dos catalisadores WO_3 e WO_3 -Ag sintetizados usando HCl ou HNO_3 são exibidos na Figura 5. Todos os catalisadores mostraram absorção importante na região visível (aprox. 400-450 nm), confirmando que as amostras estão ativas para emprego com luz solar.

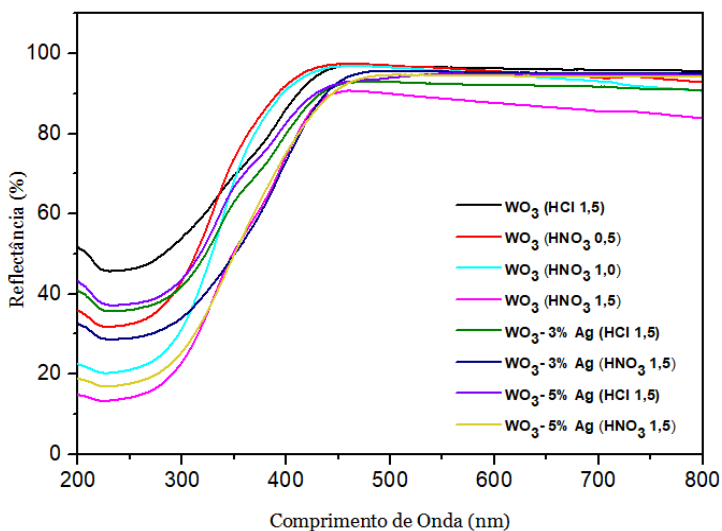


Figura 5. Espectros de refletância difusa UV-vis de catalisadores WO_3 e WO_3 -Ag sintetizados usando HCl ou HNO_3 .

Para o cálculo da energia de *bandgap* (E_g) foi utilizada a função Kubelka-Munk através do espectro de reflectância difusa UV-vis. Foi plotada a curva Tauc que possui $(F(R)hv)^{1/2}$ [eV cm⁻¹]^{1/2} no eixo das ordenadas e energia [eV] no eixo das abscissas, em que $F(R)$ é a função do coeficiente de absorção molar dividido pelo fator de dispersão, h a constante de Planck e ν , a frequência de radiação. A energia corresponde a $1240/\lambda$, sendo λ o comprimento de onda em nanômetros. Da equação de Planck ($E = hc/\lambda$), pode-se encontrar o λ_g (comprimento de onda de maior absorção) correspondente à energia E_g .

Ao extrapolar o coeficiente linear da curva obtida, obtém-se um ponto de cruzamento no eixo das abscissas, que corresponde ao valor de *bandgap*. Na Tabela 1 estão os valores obtidos de E_g e λ_g para WO₃ e WO₃-Ag. É possível observar que o E_g de muitas das amostras foi menor quando comparado ao TiO₂ comercial (3,0-3,2 eV), sugerindo que a atividade fotocatalítica dos materiais WO₃ sintetizados pode ser intensificada sob energia da luz solar.

Catalisador	E_g (eV)	λ_g (nm)
WO ₃ (HCl 1,5)	2,64	469
WO ₃ (HNO ₃ 0,5)	3,29	377
WO ₃ (HNO ₃ 1,0)	3,32	373
WO ₃ (HNO ₃ 1,5)	2,38	521
WO ₃ -3% Ag (HCl 1,5)	2,91	426
WO ₃ -3% Ag (HNO ₃ 1,5)	2,79	444
WO ₃ -5% Ag (HCl 1,5)	2,63	471
WO ₃ -5% Ag (HNO ₃ 1,5)	2,40	516

Tabela 1. Energia de *bandgap* e pico de absorção para os catalisadores WO₃ e WO₃-Ag.

Analisando-se os valores da Tabela 1, constata-se que os catalisadores que possuem maior quantidade de Ag apresentaram menores valores de *bandgap*. Além disso, os catalisadores dopados com prata, sintetizados com HNO₃, apresentaram menores valores de E_g quando comparado com os catalisadores dopados e sintetizados com HCl. Entretanto, esse resultado é contraditório, visto que, após a síntese, o catalisador WO₃-5% Ag (HCl 1,5) apresentou maior teor de Ag em relação ao WO₃-5% Ag (HNO₃ 1,5) (Figura 4) e, portanto, teriam sido esperados valores menores de E_g para o primeiro.

Dessa forma, como trabalho posterior, a síntese e caracterização do catalisador WO₃-5% Ag (HNO₃ 1,5) devem ser refeitas para investigar o efeito do tipo de ácido na fixação da prata ao catalisador e verificar os resultados obtidos. Em relação aos catalisadores não dopados sintetizados com HNO₃, verifica-se que aqueles em valores menores de pH (0,5 e 1,0), apresentaram E_g consideravelmente maior do que o sintetizado em pH

1,5. Ademais, para um mesmo valor de pH (por exemplo 1,5), quando sintetizados com HNO₃, os valores de E_g foram menores do que quando sintetizados com HCl. Conforme Ramkumar e Rajarajan [8], a prata melhora o desempenho do material fotocatalítico devido a propriedades como alta solubilidade, pequeno tamanho iônico e energia orbital mínima. Além disso, o raio iônico de Ag (138 pm) é menor em comparação com o de W (142 pm). Dessa forma, o íon Ag pode substituir facilmente na estrutura da rede do tungstênio, o que acarreta no aumento da eficiência fotocatalítica do material.

A Tabela 2 mostra a porcentagem de degradação de ACT ao final de 120 min de reação para cada catalisador sintetizado, juntamente com as respectivas constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem; e a Figura 6 apresenta a variação da concentração de ACT com o tempo, para as mesmas condições de irradiação. A cinética de degradação dos fotocatalisadores foi aproximada à cinética de pseudo-primeira ordem, conforme Equação 1. Em que k (min⁻¹) é a constante cinética de pseudo-primeira ordem, t (min) é o tempo, $[ACT]$ e $[ACT]_0$ (mg L⁻¹) são as concentrações de acetaminofeno em qualquer tempo e no tempo zero, respectivamente.

$$- \ln\left(\frac{[ACT]}{[ACT]_0}\right) = kt \quad \text{Equação 1}$$

Catalisador	Degradação de ACT (%)	k (x10 ⁻³ min ⁻¹)	R ²
WO ₃ (HCl 1,0)	19,98	1,9	0,992
WO ₃ (HCl 1,5)	15,4	1,5	0,982
WO ₃ (HNO ₃ 0,5)	15,1	1,3	0,992
WO ₃ (HNO ₃ 1,0)	24,7	4,8	0,998
WO ₃ (HNO ₃ 1,5)	19,8	1,8	0,993
WO ₃ -3% Ag (HCl 1,5)	53,3	10,5	0,988
WO ₃ -5% Ag (HCl 1,5)	76,8	26,4	0,973
WO ₃ -3% Ag (HNO ₃ 1,5)	21,6	2,4	0,991
WO ₃ -5% Ag (HNO ₃ 1,5)	47,1	5,0	0,991

Tabela 2. Resultados de degradação de ACT para os catalisadores sintetizados, ao final de 120 min de reação e valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k).

Em relação aos testes de adsorção/dessorção, não foi constatada nenhuma remoção apreciável de ACT nos primeiros 90 min (sem luz). Já sob condições de irradiação, os fotocatalisadores WO₃ puros sintetizados com HCl ou HNO₃ não apresentaram diferença significativa na remoção do contaminante, mostrando degradação máxima do ACT de apenas 24,7% após 120 min de reação. Este resultado implica que o tipo de ácido utilizado

na etapa de síntese não influenciou significativamente na atividade fotocatalítica das partículas de WO_3 não dopadas.

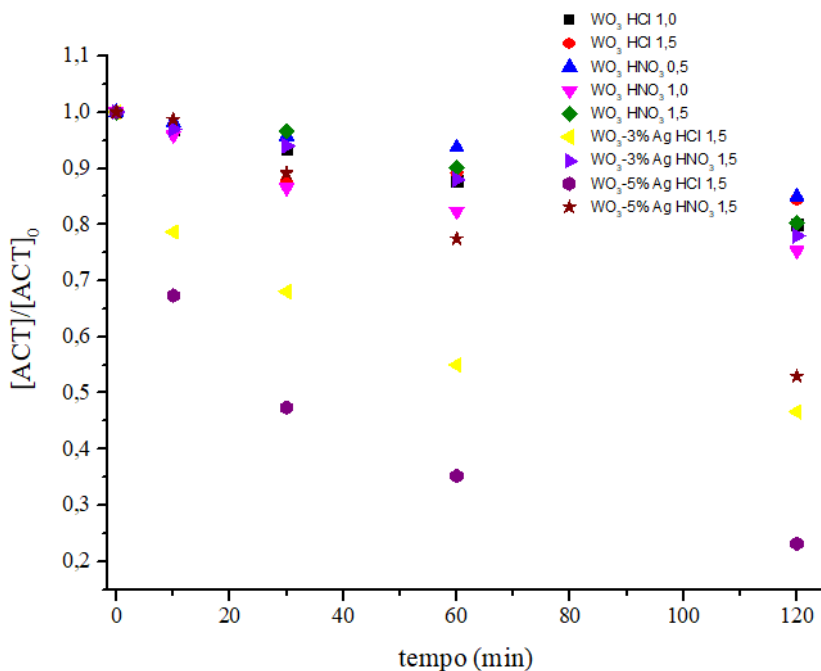


Figura 6. Degradação de ACT ($[\text{ACT}]_0 = 4,99 \pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$) sob irradiação solar simulada, para cada catalisador sintetizado

Quanto aos catalisadores dopados com Ag, tanto para 3% quanto 5%, sintetizados empregando HCl, a degradação se mostrou mais eficaz, comparada à observada para os catalisadores não dopados. Além disso, observa-se que quanto maior a concentração de Ag empregada na dopagem, maior a degradação de ACT. Esse comportamento pode ser explicado devido à existência de uma maior quantidade de íons de Ag disponíveis para serem substituídos nos locais de rede de tungstênio, diminuindo a energia de *bandgap* das partículas com maior concentração de Ag [8], como observado pela Tabela 1. Tais análises são importantes principalmente para os catalisadores dopados, visto que até o momento os resultados levam a supor que possivelmente ocorre uma interação diferente entre o WO_3 e a prata, a depender do ácido utilizado. Por fim, dentre todos os fotocatalisadores sintetizados, o WO_3 -5% Ag (HCl 1,5) apresentou melhor eficiência fotocatalítica, degradando 76.8% de ACT após 120 min de reação, equivalente a uma constante cinética de pseudo-primeira ordem de $0,0264 \text{ min}^{-1}$.

A fim de comparação com esse melhor resultado, a mesma amostra de WO_3 -5% Ag (HCl 1,5) foi calcinada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e avaliada na degradação de ACT. O teste

fotocatalítico apresentou degradação de 77,3% de ACT após 120 min de reação, equivalente a $0,0422 \text{ min}^{-1}$ de constante cinética de pseudo-primeira ordem. Nesse sentido, percebe-se que não há diferença significativa de eficiência fotocatalítica entre a amostra calcinada e não calcinada, indicando que não há necessidade de calcinação e conseqüentemente, redução de custos operacionais.

Para a avaliação da cinética de degradação, foram realizados testes fotocatalíticos com a amostra $\text{WO}_3\text{-5\% Ag}$ (HCl 1,5) utilizando diferentes concentrações iniciais de ACT. A Tabela 3 apresenta os resultados da degradação de ACT com diferentes concentrações iniciais, após 30 min de reação, bem como os parâmetros k e R^2 . A Figura 7 mostra os ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem variando a concentração inicial de ACT.

Concentração (mg L^{-1})	Degradação de ACT (%)	k ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	R^2
1	44,25	34,0	0,974
5	47,49	26,4	0,973
10	24,83	15,0	0,999
25	17,29	7,0	0,965
50	14,25	5,2	0,985

Tabela 3. Resultados de degradação de ACT após 30 minutos de reação e constante cinética de pseudo-primeira ordem, utilizando fotocatalisador $\text{WO}_3\text{-5\% Ag}$ (HCl 1,5)

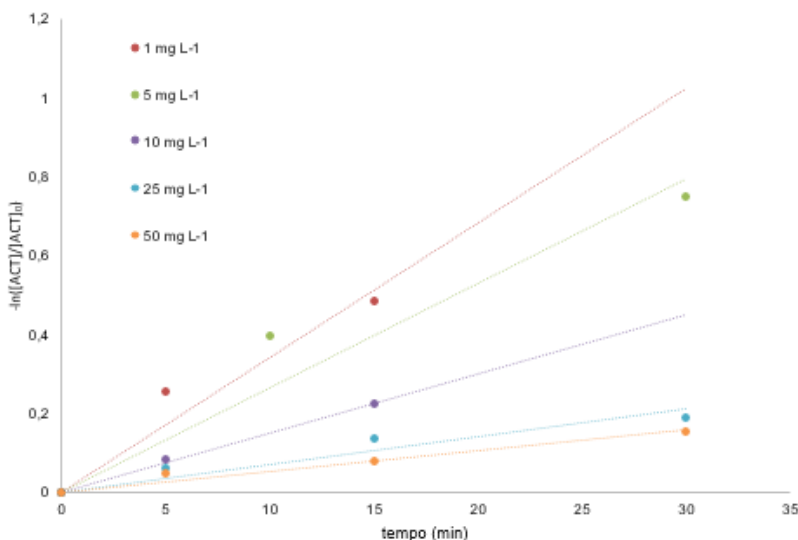


Figura 7. Ajuste dos dados experimentais à cinética de pseudo-primeira ordem para testes fotocatalíticos utilizando $\text{WO}_3\text{-5\% Ag}$ HCl (1,5) em diferentes concentrações iniciais de ACT.

A partir da Tabela 3 e Figura 7, verifica-se que quanto maior essa concentração inicial de contaminante, menor é a degradação de ACT. Do mesmo modo, quanto maior a concentração inicial de ACT, menor é a constante cinética de pseudo-primeira ordem. Esse resultado é esperado e, conforme Gotostos *et. al* [10], ocorre devido ao aumento da quantidade de moléculas de ACT para serem oxidadas, demandando uma quantidade maior de radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}_2^-$ necessários para a oxidação.

A modelagem da degradação fotocatalítica do componente orgânico ACT foi avaliada utilizando a expressão de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Para isso, os dados foram ajustados à equação linearizada de L-H (Equação 2), em que k (min^{-1}) é a constante cinética de pseudo-primeira ordem, k_{int} ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de reação intrínseca e K_{ACT} (L mg^{-1}) é a constante de adsorção de L-H do ACT sobre a superfície do catalisador no ambiente aquoso. A Figura 8 exhibe o ajuste do dados à equação linearizada de L-H. A equação de L-H pode ser aproximada à condição de cinética de pseudo-primeira ordem quando $K_{\text{ACT}} \cdot C_0$ (da equação original) é muito menor que 1 [9].

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{int}}} \cdot C_0 + \frac{1}{k_{\text{int}} K_{\text{ACT}}} \quad \text{Equação 2}$$

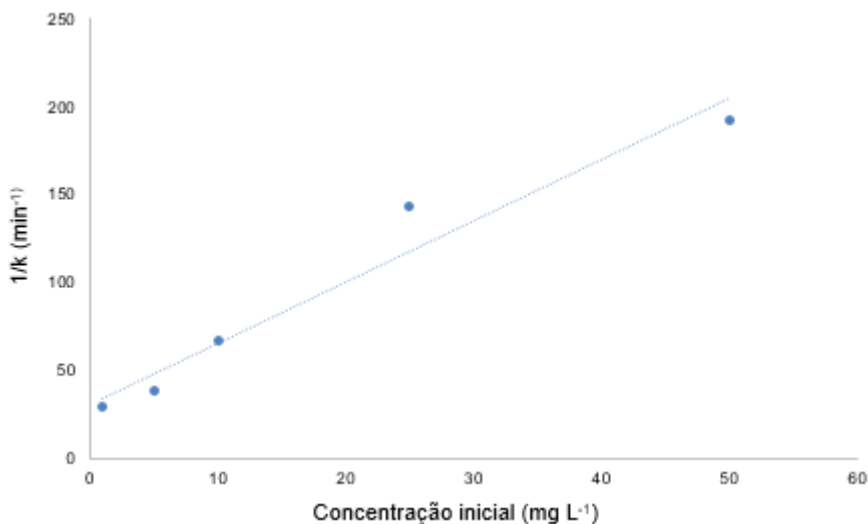


Figura 8. Ajuste dos dados experimentais da degradação fotocatalítica de ACT utilizando a expressão de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Os valores de k_{int} e K_{ACT} obtidos foram de $0,288 \text{ mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ e $0,113 \text{ L mg}^{-1}$ respectivamente, com R^2 de 0,955. No estudo cinético realizado por Gotostos *et. al* [10] também foi utilizado ACT como agente poluente, porém o fotocatalisador sintetizado e testado foi $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{TiO}_2$, obtendo como resultados k_{int} de $0,099 \text{ mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$, K_{ACT} de

0,114 L mg⁻¹ e R² de 0,902. Comparativamente, nota-se que a constante de adsorção de L-H do ACT sobre a superfície do catalisador no ambiente aquoso foi muito similar entre ambos os estudos, o que sustenta a eficácia dos resultados obtidos e dos métodos utilizados.

5 | CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos até o momento, conclui-se que fotocatalisadores de WO₃ com alta cristalinidade, estrutura hexagonal cristalina, energia reduzida de *bandgap* e aumento da absorvância da luz visível foram sintetizados com sucesso. Experimentos de fotodegradação mostraram que o tipo de ácido usado no processo de síntese não influenciou significativamente no desempenho do WO₃ puro em relação à degradação do acetaminofeno.

Por outro lado, no geral as partículas dopadas apresentaram resultados mais satisfatório, sendo que as sintetizadas com HCl apresentaram-se mais eficientes na atividade fotocatalítica em relação às sintetizadas com HNO₃, para ambas as concentrações de Ag aplicadas. Além disso, para maiores concentrações de prata, os catalisadores demonstraram melhor desempenho. Os melhores resultados de degradação de ACT ao final de 120 min de irradiação em luz solar simulada foram obtidos com os materiais WO₃-5% Ag (HCl 1,5) (76,8%) e WO₃-3% Ag (HCl 1,5) (53,3%).

Ademais, os resultados obtidos entre WO₃-5% Ag (HCl 1,5) calcinado e WO₃-5% Ag (HCl 1,5) não calcinado foram bem similares, de forma que a calcinação não se faz necessária neste caso, tendo em vista a redução de custos operacionais.

Em relação à avaliação cinética dos fotocatalisadores de WO₃-5% Ag (HCl 1,5), os dados experimentais foram bem ajustados à expressão de Langmuir-Hinshelwood, resultando em parâmetros de constante de reação intrínseca e constante de adsorção de L-H do ACT sobre a superfície do catalisador foram de 0,288 mg L⁻¹ min⁻¹ e 0,113 L mg⁻¹, respectivamente.

REFERÊNCIAS

[1] AMOUZGAR, P.; WONG, M. Y.; HORRI, B. A.; SALAMATINIA, B.; Advanced Material for Pharmaceutical Removal from Wastewater. *In*: MISHRA, A. K. **Smart Materials for Waste Water Applications**. 1. ed. EUA: Scrivener Publishing LL, 2016. Cap. 7, p. 179-212.

[2] ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOUS, D. D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 3705-3712, 2004.

[3] PETRONELLA, F.; TRUPPI, A.; INGROSSO, C.; PLACIDO, T.; STRICCOLI, T.; CURRI, M. L.; AGOSTIANO, A.; COMPARELLI, R. Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants. **Catalysis Today**, v. 281, p. 85-100, 2017.

[4] SULIMAN, M. A.; GONDAL, M. A.; DASTAGEER, M. A.; CHUAH, G.; BASHEER, C. Method for visible light-induced photocatalytic degradation of methylparaben in water using nanostructured Ag/AgBr@m-WO₃. **Photochemistry and Photobiology**, v. 95, p. 1485-1494, 2019.

- [5] YU, C.; CHEN, F.; LIU, Z.; YANG, K.; JI, H.; LI, D.; XIE, W.; LI, S. Facile synthesis of a robust visible-light-driven AgCl/WO₃ composite microrod photocatalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 809, p. 151844-151854, 2019.
- [6] ADHIKARI, R.; GYAWALI, G.; SEKINO, T.; LEE, S. W. Microwave assisted hydrothermal synthesis of Ag/AgCl/WO₃ photocatalyst and its photocatalytic activity under simulated solar light. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 197, p. 560-565, 2013.
- [7] MENG, D.; WANG, G.; SAN, X.; SONG, Y.; SHEN, Y.; ZHANG, Y.; WANG, K.; MENG, F. Synthesis of WO₃ flower-like hierarchical architectures and their sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 731-738, 2015.
- [8] RAMKUMAR, S.; RAJARAJAN, G. Enhanced visible light photocatalytic activity of pristine and silver (Ag) doped WO₃ nanostructured thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 12185-12192, 2016.
- [9] KUMAR, K. VASANTH.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. **Catalysis communications**, v. 09, p. 82-84, 2008.
- [10] GOTOSTOS, M. J. N.; SU, C.; DE LUNA, M. D. G.; LU, M. Kinetic study of acetaminophen degradation by visible light photocatalysis. **Journal of Environmental Science and Health Part**, v. 49, p. 892-899, 2014.

DEGRADAÇÃO DA AMOXICILINA POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO EM REATOR CONTÍNUO COM TiO_2 FIXADO AO LEITO

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 08/03/2021

Bruno Rampanelli Dahmer

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia
PPGBiotec
Lajeado – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0002-5695-436X

Sabrina Grando Cordeiro

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia
PPGBiotec
Lajeado – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0003-1725-6662

Giovana Wanessa Franke Bohn

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES
Lajeado – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0001-5252-9377

Jéssica Adriane Barth

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES
Lajeado – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0001-7394-0894

David Green

School of Business, Innovation and Sustainability,
Rydberg Laboratory for Applied Sciences
University of Halmstad
Halmstad - Sweden
ORCID: 0000-0002-0578-2369

Eduardo Miranda Ethur

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia
PPGBiotec
Lajeado – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0003-1731-3778

Elisete Maria de Freitas

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia
PPGBiotec
Lajeado – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0002-9292-1557

Gustavo Reisdorfer

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES
Lajeado – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0003-3550-9977

Lucélia Hoehne

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia
PPGBiotec
Lajeado – Rio Grande do Sul
ORCID: 0000-0002-3221-7007

RESUMO: O uso indiscriminado e a presença de antibióticos no ambiente representam um grande risco para a saúde, principalmente por sua influência sobre a microbiota e sua associação ao aumento do número de microrganismos multirresistentes. A amoxicilina é um antibiótico de amplo-espectro, pertencente à classe das penicilinas, de grande uso na medicina humana e/ou veterinária. Devido a sua baixa metabolização no organismo, a amoxicilina muitas vezes está presente nos efluentes domésticos ou hospitalares. Dessa forma, o presente projeto de pesquisa avaliou a degradação da amoxicilina por fotólise com diferentes doses de peróxido de hidrogênio em meios ácido, neutro e alcalino, através de um protótipo de reator contínuo com dióxido de titânio fixado ao leito. A maior

degradação (67%) foi obtida nas condições de 500 mg/L de peróxido de hidrogênio e pH 9, com tempo de residência de 20 minutos. O dióxido de titânio fixado ao leito apresentou baixa atividade fotocatalítica, provavelmente devido a sua morfologia e granulometria.

PALAVRAS-CHAVE: Amoxicilina. Processos Oxidativos Avançados. Micropoluentes. Fotocatálise.

AMOXICILLIN DEGRADATION VIA ADVANCED OXIDATIVE PROCESS IN A FIXED-BED CONTINUOUS-FLOW TiO₂ REACTOR

ABSTRACT: The indiscriminate usage and the presence of antibiotics in the environment represent a major health concern, especially due to their influence on the microbiota and association with an increase on the number of multidrug resistant microorganisms. Amoxicillin is a derivative of penicillin, and a broad-spectrum antibiotic, largely used in both human and veterinary medicine. Due to its relatively low metabolism, amoxicillin is often times present in domestic and hospital sewage. Thus, this work seeks to evaluate amoxicillin degradation via photocatalysis, under different dosages of H₂O₂ in acidic, neutral and alkaline mediums, in a TiO₂ fixed-bed continuous-flow reactor prototype. The highest degradation (67%) was achieved with the addition of 500 mg/L H₂O₂, pH 9, and a residence time of 20 minutes. The TiO₂ fixed-bed showed low photocatalytic activity, likely due to its morphology and granulometry.

KEYWORDS: Amoxicillin. Advanced Oxidative Processes. Micropollutants. Photocatalysis.

1 | INTRODUÇÃO

Os produtos farmacêuticos, mesmo que benéficos à saúde, cujos princípios ativos nem sempre são completamente metabolizados pelo organismo, têm se tornado um assunto de grande interesse público, nas áreas ambiental e da saúde, devido aos seus sérios riscos e efeitos às vezes irreversíveis nos ambientes aquáticos e terrestres. Os antibióticos são uma classe de compostos especialmente problemática, pois podem ter efeitos agudos e crônicos, assim como influenciar no aumento da resistência bacteriana nos ecossistemas (MARTINS et al., 2009).

São muitas as formas pelas quais esses compostos podem contaminar os solos e as águas. Os resíduos de antibióticos de uso humano e veterinário estão presentes em uma vasta gama de ambientes, como águas superficiais e mananciais, efluentes de hospitais e Estações de Tratamento de Água, solos e sedimentos. Tais compostos são principalmente lançados ao ambiente através de excreções, chegando às Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), onde não são completamente removidos, e contaminando as águas receptoras. O lodo e o adubo aplicados às plantações também são uma via de entrada direta dos antibióticos para o solo e, conseqüentemente, à cadeia alimentar. Dependendo das propriedades destes compostos, podem atingir mananciais e fontes de água superficiais (HOMEM; ALVES; SANTOS, 2010).

Até 2015, mais de 200 fármacos diferentes foram identificados em águas fluviais

ao redor do mundo, com concentrações chegando a, por exemplo, 6,5 mg/L para a ciprofloxacina. No Reino Unido, a média das concentrações de amoxicilina (AMX) nas águas superficiais chegou a variar de 2,5 a 245 ng/L. O valor máximo já encontrado para o antibiótico, nas águas superficiais, chegava a 622 ng/L (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). A AMX um antibiótico semi-sintético, ativo contra um amplo espectro de bactérias gram-positivas e alguns organismos gram-negativos e pertencente à classe das penicilinas, caracterizada pela presença do anel β -lactam (RADOSAVLJEVIĆ et al., 2017). A AMX é empregada no tratamento e na prevenção de infecções bacterianas dos tratos respiratório, gastrointestinal e urinário e doenças dermatológicas devido a suas propriedades farmacológicas e farmacocinéticas. Além de suas aplicações na medicina humana, a AMX também encontra usos na medicina veterinária e na forma de promotores de crescimento para diversos animais domésticos ou de consumo, o que a torna um dos antibióticos mais prescritos e consumidos mundialmente (ELIZALDE-VELÁZQUEZ et al., 2016).

Na Europa, por exemplo, apenas no ano de 2009, a classe das penicilinas representou 47% do consumo total por pacientes, dos quais 83,9% eram constituídas pela AMX, isolada ou em conjunto com outros inibidores da β -lactamase (PEREIRA et al., 2014). Petrie, Barden e Kasprzyk-Hordern (2015) citam a prescrição de 158.231 toneladas de AMX somente no Reino Unido e apenas no ano de 2012.

A combinação desta grande quantidade de prescrições e o fato de que a AMX tem uma baixa taxa de metabolização em humanos - levando a excreção de 80 a 90% de cada dose - resulta numa presença quase constante deste fármaco em forma não-metabolizada em efluentes domésticos e hospitalares (PEREIRA et al., 2014). A AMX já foi detectada em concentrações de microgramas por litro em efluentes que já passaram por tratamento secundário e águas superficiais, enquanto sua presença em efluentes da indústria farmacêutica chega a níveis de miligramas por litro (DIMITRAKOPOLOU et al., 2012), e Pan et al. (2008) já relataram a toxicidade da amoxicilina às algas e outros microrganismos aquáticos, devido a seu efeito inibitório sobre as proteínas responsáveis pela reação de fotossíntese oxigênica.

O tratamento do efluente hospitalar em sua fonte, no geral, tem como uma de suas vantagens prevenir a entrada de bactérias e patógenos multirresistentes a antibióticos no ambiente. No entanto, os tratamentos biológicos (como lodo ativado convencional) são normalmente insuficientes para remover a carga de micropoluentes dos efluentes. Nos últimos anos, assim, os processos oxidativos avançados (POA) têm se apresentado como uma alternativa promissora para o tratamento de água e efluentes e na degradação de substâncias biorrecalcitrantes (HOMEM; ALVES; SANTOS, 2010). Os POA representam uma rota tecnologicamente eficaz para a degradação de poluentes orgânicos, especialmente em comparação com métodos mais custosos como a aplicação de carvão ativado, osmose reversa ou *air stripping*. Essas técnicas apenas transferem os poluentes de um meio para o

outro sem degradá-los ou destruí-los, enquanto os POA são capazes de oxidar substâncias tóxicas e não-tóxicas a diferentes subprodutos e, com o tempo, em produtos finais inócuos (RADOSAVLJEVIĆ et al., 2017).

Cada um dos POA é caracterizado por uma variedade de reações por espécies altamente reativas (principalmente o radical hidroxila, mas também superóxidos do ânion O_2^- e hidroperóxidos (HO_2^-)) (WANG; XU, 2012) envolvendo combinações de agentes químicos (como O_3 , H_2O_2 , metais de transição ou óxidos metálicos) e fontes de energia alternativas (radiação UV, corrente elétrica e ultrassom). O radical OH^\cdot é o principal oxidante nos POA por sua característica não-seletiva, prontamente reagindo com diversos poluentes orgânicos presentes nas águas, transformando-os em compostos mais hidrofílicos, dióxido de carbono e água (VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2015).

O dimensionamento de um POA consiste na seleção de um processo para a produção dos radicais hidroxila, na estimativa da cinética da reação de acordo com os compostos de interesse e o projeto de um reator no qual a reação se desenvolverá. No geral, os POA têm sido estudados como alternativa ou complemento aos tratamentos convencionais. Como complementos, costumam ser desenvolvidos como processos de pré-tratamento, nos quais os poluentes são oxidados a seus metabólitos menores que são mais biodegradáveis e menos tóxicos, prevenindo a morte dos microrganismos envolvidos nos estágios subsequentes e no ambiente (HOMEM; ALVES; SANTOS, 2010).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais utilizado para o tratamento de poluentes em soluções aquosas, sendo altamente eficiente, barato, comercialmente disponível em diversas formas cristalinas, estável contra a fotocorrosão e de fácil manuseio. O tratamento de águas residuárias por POA, como a combinação entre TiO_2 e radiação UV, também denominada fotocatalise heterogênea, possui grande potencial como método alternativo de purificação da água e tem sido assunto de crescente interesse nas últimas décadas. O processo une a luz UV de baixa energia a semicondutores que agem como fotocatalisadores. Nesse processo, pares elétron-lacuna executam a degradação *in situ* de poluentes. As lacunas atuam como bons oxidantes de compostos orgânicos enquanto os elétrons podem reduzir íons metálicos, passíveis de posterior recuperação através de extração por solventes (RAY, 2009).

Logo, o presente projeto pretende avaliar a aplicabilidade de um reator em operação contínua para processos oxidativos avançados envolvendo fotólise e reações fotocatalíticas para a degradação da AMX, a partir da elaboração e construção de um protótipo de reator contínuo com TiO_2 fixado ao leito e a avaliação de sua eficiência na degradação da AMX em diferentes condições.

2 I METODOLOGIA

2.1 Procedimento experimental

Conforme a Figura 1, os ensaios de fotólise foram realizados em conduto de cloreto de polivinila (PVC), sobre o qual uma lâmpada de vapor de mercúrio de potência nominal de 95 W (Philips®) foi suspensa, com vistas a simular o escoamento contínuo do efluente. Alíquotas de 200 mL de soluções de AMX (25 mg/L) eram transferidas ao reator por uma bomba dosadora Exatta® EX0114, ajustada para 10 injeções por minuto. Uma cabeceira de 5 mm de altura definiu o volume retido e o tempo de residência de aproximadamente 20 minutos.

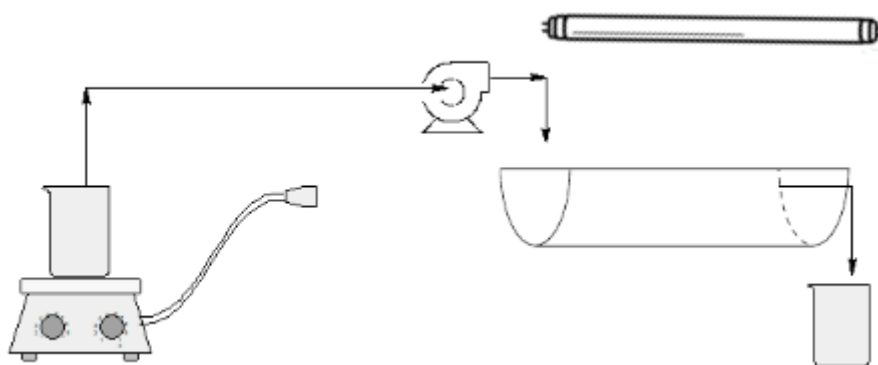


Figura 1 – Esquematização do aparato experimental

Com base no método de Machado et al. (2010), a fixação das partículas de TiO_2 (Labsynth®) na superfície interna do reator foi obtida a partir do preparo de uma suspensão do catalisador em ciclohexanona e o subsequente pincelamento dessa sobre o leito. Uma vez que o solvente tenha evaporado, o TiO_2 foi seco e fixado.

Objetivando avaliar os efeitos da camada de TiO_2 fixada, um teste preliminar foi realizado na ausência de catalisador, em meio ácido e com a maior dosagem de H_2O_2 . Em sequência, fez-se a avaliação do processo fotocatalítico aprimorado com H_2O_2 . A influência da dosagem de H_2O_2 foi avaliada nas concentrações de 50, 200 e 500 mg/L, adicionadas imediatamente antes do bombeamento das soluções de AMX. Os efeitos do pH do meio também foram estudados em meio ácido (4), neutro (7) e alcalino (9). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.2 Métodos analíticos

As partículas de TiO_2 foram caracterizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O espectro de absorção UV de cada solução final foi monitorado através

de um espectrofotômetro Genesys 10S (Thermo-Scientific®), objetivando identificar quaisquer alterações à concentração da AMX. A concentração final e a consequente taxa de degradação da AMX foram determinadas de acordo com a variação da absorbância correspondente ao comprimento de onda de 230 nm.

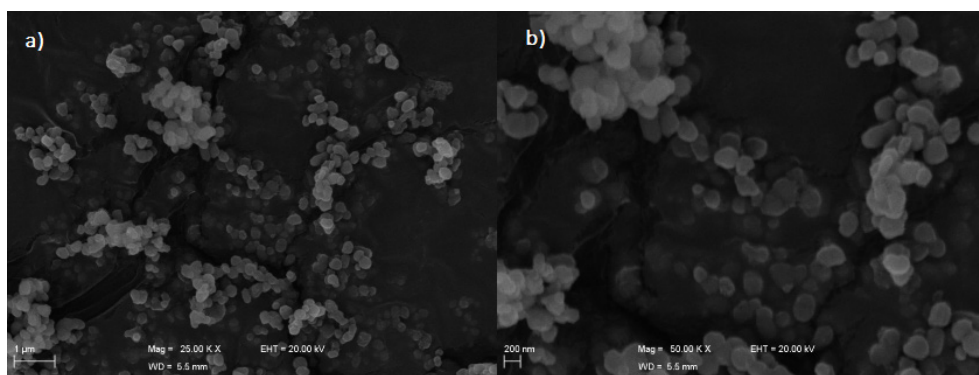
A mineralização da AMX após os experimentos foi avaliada a partir da medição do decréscimo do Carbono Orgânico Total (COT), com o uso de um analisador de COT Shimadzu® TOC-V_{CPH}, e sua eficiência é dada pela Equação:

$$\text{Mineralização (\%)} = \left[1 - \frac{COT_f}{COT_0} \right] \cdot 100$$

Em que COT_f e COT_0 representam as concentrações final e inicial, respectivamente, em mg/L.

3 | RESULTADOS

3.1 Caracterização e efeitos do TiO₂



Nota: Partículas finas de TiO₂ sob a) baixa e b) alta magnificações.

Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras de TiO₂

A MEV foi utilizada para verificar a morfologia e granulometria do pó de TiO₂. A Figura 2 apresenta imagens amplificadas das amostras. O pó mostrou-se composto por partículas finas e nanopartículas de razoável área superficial que apresentam tendência a aglomerar-se, possivelmente pelo fato de que o TiO₂ é instável em tal nível granulométrico. A magnificação de 50000 X permite avaliar o tamanho dessas partículas, de aproximadamente 200 nm, que corresponde principalmente ao TiO₂ cuja maior aplicação é em forma de pigmento (NIOSH, 2011).

Todavia, os testes preliminares mostraram que o TiO₂ empregado como catalisador

fixado ao leito não apresentou efeito significativo sobre a eficiência do processo em respeito à degradação da AMX, possivelmente devido a sua estrutura cristalina ou granulometria.

Sabe-se que o fotocatalisador TiO_2 apresenta-se principalmente nas formas de anatase e rutilo, sendo que a primeira estrutura é considerada a mais ativa. Degussa P-25 é o fotocatalisador mais comumente comercializado, um pó constituído por cristalitos de ambas as fases – anatase e rutilo – geralmente nas proporções de 80:20 e/ou 70:30. A mistura de diferentes formas morfológicas é conhecida por apresentar efeitos sinérgicos e uma maior atividade fotocatalítica pode ser observada em comparação com suas respectivas fases puras. De qualquer forma, para as fases puras, é consenso que a anatase apresenta maior atividade fotocatalítica que o rutilo. Além disso, não apenas os dois polimorfos apresentam diferente fotoatividade, mas as diferentes orientações cristalográficas do mesmo material podem exibir diferentes atividades (LUTTRELL et al., 2014).

Não obstante, de acordo com Liao D. e Liao B. (2007), a atividade fotocatalítica do TiO_2 é dependente de sua forma e tamanho, por exercerem forte influência nas propriedades ópticas, eletrônicas, adsorptivas e catalíticas devido a mudanças na área superficial, quantidade de sítios ativos e efeitos quânticos de tamanho. Além disso, o ajuste de tamanho das nanopartículas de um semicondutor permite a modificação da energia de seu *band gap* – e um *band gap* menor tem efeito positivo sobre a atividade fotocatalítica do semicondutor porque menos energia é necessária para a geração dos pares elétron/lacuna e consequente indução da reação fotocatalítica.

Por exemplo, Tan et al. (2013) sugerem que um tamanho de partícula na faixa de 25 a 40 nm apresenta a maior atividade fotocatalítica. Em seu estudo, os autores compararam a atividade catalítica de TiO_2 nanoparticulado sintético, com tamanhos que variavam de 30 nm até 550 nm, concluindo que as partículas menores que 100 nm apresentaram os melhores resultados – menor tempo de reação e maior atividade catalítica. Tais resultados fortalecem os achados de Xu et al. (1999), que já sugeriam que a constante cinética da fotocatalise de um pigmento orgânico aumentava conforme o tamanho das partículas de TiO_2 diminuía, inclusive para partículas ultrafinas menores que 30 nm.

3.2 Avaliação da degradação da AMX

O monitoramento do espectro de absorção das soluções após passagem pelo reator e a estimativa das concentrações finais revelou que a degradação da AMX aumentou conforme maior a dose de H_2O_2 , enquanto manteve-se relativamente próxima entre as diferentes condições de pH, com exceção dos experimentos sob 200 mg/L de H_2O_2 e pH básico, que apresentaram comportamento distinto das demais, conforme a Figura 3.

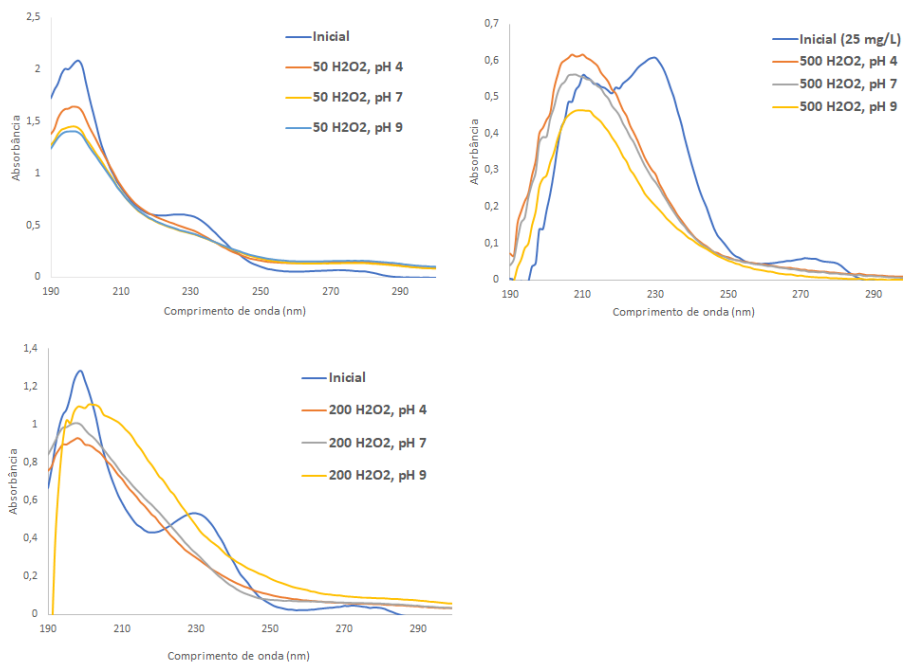


Figura 3 – Espectros de absorção no UV das soluções-teste iniciais e finais

O desaparecimento dos picos, mais proeminente no comprimento de onda correspondente a 230 nm, indica a efetiva degradação – ou quebra – das moléculas de AMX. O aumento da absorbância geral, principalmente nos experimentos com concentração de H₂O₂ de 50 mg/L, sugere a formação de subprodutos ou metabólitos derivados de fenóis, anilinas, benzenos ou quinonas, capazes de absorver luz nos mesmos comprimentos de onda. A mesma variação é menos intensa conforme a concentração de H₂O₂ aumenta devido à maior degradação do composto original e de seus subprodutos. Por conta disso, e com essas informações, as taxas de degradação da AMX estimadas em cada condição, de acordo com os efeitos respectivos a suas variáveis, estão dispostas na Figura 4:

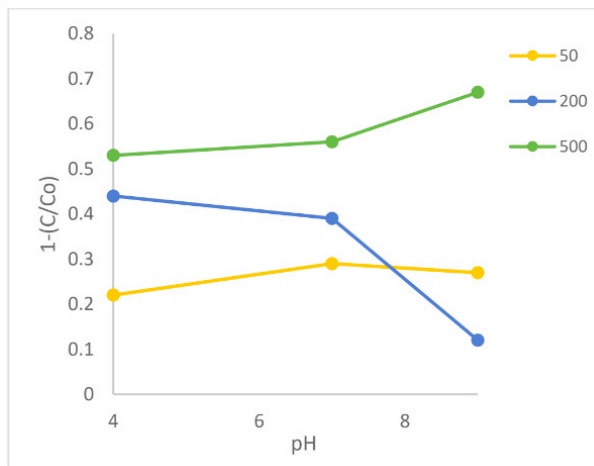


Figura 4 – Efeitos da dose de H₂O₂ e do valor de pH na concentração final de AMX

A partir das variações dos espectros de absorção, tomando o pico aos 230 nm como ponto de referência, a maior taxa de degradação estimada foi obtida na presença de 500 mg/L de H₂O₂ e pH 9 (67% em meio básico, 53 e 56% nos meios ácido e neutro, respectivamente, em um tempo de residência de 20 minutos). Suspeita-se que a maior degradação em ambiente alcalino se deve à maior disponibilidade de íons OH⁻ livres e consequente favorecimento da hidrólise do H₂O₂ em H⁺ e HO₂⁻.

Infelizmente, nenhum resultado acerca da mineralização da AMX pôde ser obtido com razoável confiabilidade – enquanto algumas amostras sugeriam mineralização de, em média, 12%, outras apresentavam acréscimo no valor do COT em comparação com a referência inicial. Entre os motivos que podem acarretar em tais resultados discrepantes estão a possibilidade de contaminação das amostras, ou, de acordo com Mopper e Qian (2006), problemas relacionados ao método de análise.

A análise do COT foi realizada através de oxidação por UV e peróxodissulfato seguida de combustão. Segundo Mopper e Qian (2006), os problemas em métodos de oxidação por UV podem resultar da idade da lâmpada ou das diferentes eficiências de diferentes lâmpadas. Os autores ainda reiteram que colóides (como alguns polissacarídeos complexos), alginatos, materiais particulados e alguns compostos orgânicos contendo nitrogênio e enxofre podem não sofrer oxidação completa por UV, com a aparente exceção do método que inclui a catálise por TiO₂. A oxidação e consequente combustão incompleta das moléculas de AMX pode sugerir que, conforme maior a degradação da molécula de AMX em cada amostra, maior era a possibilidade de detecção pelo equipamento (em comparação com amostras que apresentaram pouca degradação) devido à prévia quebra da AMX em metabólitos de mais fácil oxidação.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho procurou apresentar a aplicação de um POA em operação contínua para a degradação de AMX em solução aquosa a partir da elaboração de um protótipo de reator com catalisador fixado ao leito. A operação contínua oferece uma miríade de vantagens em comparação com operações semi-contínuas ou em bateladas, como custo de operação.

A partir da construção do protótipo, foi possível observar a eficiência do reator nas condições testadas. Embora o catalisador não tenha exercido o efeito desejado, possivelmente por conta de sua morfologia e granulometria, acredita-se que a aplicação de um POA em operação contínua no tratamento de águas e efluentes para a remoção de micropoluentes, como antibióticos, é promissora. Parâmetros como o tempo de residência, vazão, dosagem de reagentes, fonte de radiação e catalisador devem ser observados com cuidado a fim de que a carga poluidora seja removida por completo.

O tratamento dedicado à efluentes carregados com micropoluentes é recomendado. De qualquer fonte ou composição, a segregação e o tratamento especial parecem adequados para efluentes específicos, com carga contaminante, potencialmente tóxica e compostos biorrecalcitrantes. Em qualquer caso, a diluição desse tipo de efluente nos corpos receptores jamais deve ser a opção indicada.

REFERÊNCIAS

DIMITRAKOPOLOU, D.; RETHEMIOTAKI, I.; FRONTISTIS, Z. et al. **Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis**. Journal of Environmental Management, vol. 92, p. 168-174, 2012.

ELZALDE-VELÁZQUEZ, A.; GÓMEZ-OLIVÁN, L.; GALAR-MARTÍNEZ, M. et al. Amoxicillin in the aquatic environment, its fate and environmental risk. *IN: LARRAMENDY, M. L.; SOLONESKY, S. (orgs.) Environmental Health Risk – Hazardous Factors for Living Species*, Chapter 10, 2016.

HOMEM, V.; ALVES, V.; SANTOS, A. **Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments**. Science of the Total Environment, vol. 408, p. 6272-6280, 2010.

LIAO, D. L.; LIAO, B. Q.; **Shape, size and photocatalytic activity control of TiO₂ nanoparticles with surfactants**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 187, p. 363-369, 2007.

LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J. et al. **Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO₂ films**. Scientific Reports, vol. 4, no. 4043, 2014.

MACHADO, Ê. L.; KIST, L. T.; SCHMIDT, R. et al. **Secondary hospital detoxification and disinfection by advanced oxidation processes**. Environmental Technology, vol. 28, p. 1135-1143.

MARTINS, A. F.; MAYER, F.; CONFORTIN, E. F. et al. **A study of photocatalytic processes involving the degradation of the organic load and amoxicillin in hospital wastewater**. Clean, vol. 37, no. 4-5, p. 365-371, 2009.

MOPPER, K.; QIAN, J. **Water Analysis: Organic Carbon Determination**. In: Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd., 2006.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Occupational Exposure to Titanium Dioxide**. DHHS (NIOSH) Publication No. 2011-160.

PAN, X.; DENG, C.; ZHANG, D. et al. **Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests**. Aquatic Toxicology, vol. 89, p. 207-213, 2008.

PEREIRA, J. H. O. S.; REIS, A. C.; NUNES, O. C. et al. **Assessment of solar driven TiO₂-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation**. Environmental Science and Pollution Research International, vol. 21, no. 2, p. 1292-1303, 2014.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. **A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring**. Water Research, vol. 72, p. 3-27, 2015.

RADOSAVLJEVIĆ, K. D.; GOLUBOVIĆ, A. V.; RADIŠIĆ, M. M. et al. **Amoxicillin degradation by nanocrystalline TiO₂**. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, vol. 23, no. 2, p. 187-195, 2017.

RAY, A. K. **Photocatalytic reactor configurations for water purification: experimentation and modeling**. In: DE LASA, H. I.; ROSALES, B. S. Advances in Chemical Engineering, vol. 36. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. cap. 5.

RODRIGUEZ-MOZAZ, E.; CHAMORRO, S.; MARTI, E. et al. **Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river**. Water Research, vol. 69, p. 234-242, 2015.

TAN, Z.; SATO, K.; TAKAMI, S. et al. **Particle size for photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with highly exposed {001} facets**. RSC Advances, vol. 3, p. 19268-19271, 2013.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. **What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? - And overview and a discussion on perspectives**. Science of the Total Environment, vol. 514, p. 467-491, 2015.

WANG, J. L.; XU, L. J. **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application**. Critical Reviews on Environmental Science and Technology, vol. 42, p. 251-325, 2012.

XU, N.; SHI, Z.; FAN, Y. et al. **Effects of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions**. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 38, no. 2, p. 373-379, 1999.

SOBRE O ORGANIZADOR

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Licenciado em Química pela Universidade de Uberaba (2011). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012). Mestre em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2015), com ênfase em desenvolvimento de um bioadsorvente para remoção dos íons metálicos As(V), Sb (III) e Se (IV) em diferentes matrizes aquosas. Doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2018), com ênfase em Processos Oxidativos Avançados ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e $\text{TiO}_2/\text{Solar}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) para remoção de contaminantes de interesse emergente (CIE) em diferentes matrizes aquáticas. Atualmente realiza pós-doutorado na Universidade Federal de Uberlândia com ênfase em aplicação de novos agentes oxidantes empregando radiação solar para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Possui 11 anos de experiência como técnico em química no Instituto Federal de Goiás, tendo atuado como responsável por análises de parâmetros físico-químicos e biológicos de águas e efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de solventes e metais de alto valor para reutilização em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (ii) Estudos de monitoramento de CIE; (iii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) Aplicação de processos oxidativos avançados ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e foto-Fenton e outros) para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto para fins de reutilização; (v) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CIE em diferentes matrizes aquáticas e (vi) Educação Ambiental.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Absorbância 72, 73, 205, 212, 214

Adsorção 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 121, 127, 184, 186, 189, 190, 191, 192, 196, 201, 204, 205

Adsorvente 58, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 69, 71, 72, 74, 79, 184, 186, 187, 188, 189, 190, 191

Águas superficiais 208, 209

Ambiente aquático 132, 185, 194

Analito 59, 60, 61, 62, 64, 65

B

Bactérias 128, 130, 136, 142, 146, 209

Bioadsorventes 58, 184, 218

Biocombustíveis 83, 158

Biodegradável 107, 158

Biodiesel 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 173

Biogás 179

Biomassa 59, 65, 82, 83, 84, 86, 87, 92, 119, 120, 121, 123, 124, 128, 160

C

Carbono 7, 13, 16, 21, 30, 40, 54, 83, 210, 212

Celulose 59, 60, 66, 81, 82, 83, 85, 86, 87, 89, 90, 105, 116, 119, 120, 121, 124, 189

Coagulante 108, 117

Coliformes 116, 141, 142, 143, 145, 146

Condensador 148, 149, 150, 152, 153

Contaminação 26, 69, 215

Contaminantes emergentes 56, 185

Copolímero 13, 14, 20, 38

D

Degradação 65, 85, 127, 182, 194, 195, 197, 201, 202, 203, 204, 205, 207, 208, 209, 210, 212, 213, 214, 215, 216

Densidade 11, 29, 58, 107, 108, 112, 113

Desenvolvimento sustentável 2, 11

Dessorção 196, 201

Destilação 152

Diesel 157, 158, 160, 169, 170, 172, 173, 175, 176, 177, 179

Dióxido de titânio (TiO₂) 210

E

Ecosistema 129, 130

Espectroscopia 54, 61, 83, 86, 90, 184, 196

Estação de tratamento de esgoto (ETE) 65, 218

Estrutura amorfa 82, 83

F

Fármacos 64, 184, 185, 186, 194, 208

Fibras 60, 83, 86, 87, 96

Floculante 105, 106, 107, 110

Fluido 55, 148, 149, 150, 167

Fotoatividade 195, 213

Fotocatalisador 194, 203, 204, 210, 213

Fotocatálise heterogênea 194, 210

G

Granulometria 3, 4, 63, 84, 120, 190, 208, 212, 213, 216

H

Hidrofílico 21, 58

I

Indústria química 148

In natura 14, 59, 61, 64, 65, 67, 69, 71, 73, 74, 80, 83, 84, 85, 86, 87, 92, 120, 187, 188

L

Lignina 60, 61, 66, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 95, 96, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 105, 106, 107, 108, 110, 112, 113, 114, 115, 116, 119, 120

M

Mananciais 2, 208

Materiais lignocelulósicos 56, 59, 60, 61, 85, 120

Matéria-prima 2, 83

Matrizes ambientais 183

Meio ambiente 1, 2, 70, 80, 82, 87, 106, 116, 126, 128, 181, 184

Metais 2, 55, 56, 57, 58, 62, 63, 64, 69, 70, 127, 130, 138, 186, 210, 218

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 62, 184, 196, 211, 212

Mineral 70

Mineralização 212, 215

N

Nanomateriais 40

Nanopartículas 184, 186, 187, 188, 192, 194, 195, 197, 212, 213

O

Óleos 13, 14, 16, 17, 20, 22, 25, 26, 29, 31, 32, 33, 37, 38, 39, 157, 158, 160, 161, 162, 164, 169

Otimização 20, 54, 56, 58, 62, 63, 84, 105, 106, 122, 153, 165, 166, 168, 170

Oxidação 54, 63, 70, 127, 160, 194, 204, 215

P

Patógenos 127, 141, 209

Polímero 14, 60, 96, 106, 107, 112, 119

Polissacarídeos 61

Pré-tratamento 58, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 119, 120, 124, 125, 180, 182, 183, 210

Processos industriais 70, 82, 83

Processos oxidativos avançados 57, 194, 195, 208, 209, 210, 218

R

Radiação 61, 132, 195, 196, 200, 210, 216, 218

Reaproveitamento 1, 3, 12, 56, 126, 136, 138

Recursos hídricos 69, 127, 128

Remediação ambiental 56, 58, 218

Remoção 57, 59, 64, 65, 67, 69, 70, 73, 74, 78, 79, 82, 84, 87, 88, 105, 110, 113, 114, 115, 116, 127, 128, 130, 131, 139, 163, 182, 183, 184, 185, 186, 190, 191, 192, 201, 216, 218

Renovável 82, 83, 158, 160, 161

Resíduo 1, 2, 3, 7, 8, 9, 10, 11, 67, 81, 82

Resistência 1, 2, 7, 9, 10, 11, 14, 25, 58, 82, 118, 119, 122, 123, 124, 208

S

Semicondutor 213

Superfície 21, 61, 78, 79, 84, 110, 115, 130, 131, 132, 133, 143, 149, 186, 187, 188, 190,

196, 197, 204, 205, 211

T

Temperatura 1, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 17, 31, 63, 84, 95, 96, 98, 111, 112, 119, 120, 127, 136, 143, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 159, 161, 164, 166, 168, 182, 183, 187, 188, 189, 196, 197

Toxicidade 70, 194, 195, 209

Tratamento de efluentes 56, 57, 58, 65, 105, 126, 139, 208

Trocador de calor 148, 149, 152, 153, 154

Desenvolvimento e Transferência de Tecnologia na Engenharia Química 2

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

Atena
Editora

Ano 2021

Desenvolvimento e Transferência de Tecnologia na Engenharia Química 2

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

Atena
Editora

Ano 2021