

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos



Atena
Editora
Ano 2022

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Editora executiva

Natalia Oliveira

Assistente editorial

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Bruno Oliveira

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

2022 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2022 Os autores

Copyright da edição © 2022 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



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 Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Alana Maria Cerqueira de Oliveira – Instituto Federal do Acre

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Profª Drª Ana Paula Florêncio Aires – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

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 Bitencourt Campos – Universidade do Extremo Sul Catarinense
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
Prof. Dr. Miguel Adriano Inácio – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
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 Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



Engenharia química: desenvolvimento de novos processos e produtos

Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Mariane Aparecida Freitas
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E57 Engenharia química: desenvolvimento de novos processos e produtos / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-258-0198-8

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.988221306>

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



Atena
Editora
Ano 2022

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; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



APRESENTAÇÃO

O e-book: “Engenharia química: Desenvolvimento de novos processos e produtos” é constituído por nove capítulos de livros que apresentaram estudos aplicados a diferentes segmentos industriais e ambientais.

O primeiro capítulo avaliou as propriedades e capacidade de escoabilidade de materiais pulverulentos a base de celulose e lactose na fabricação de medicamentos na forma de comprimidos ou cápsulas, os resultados foram satisfatórios e possibilita a substituição da lactose pela celulose. O segundo trabalho avaliou o processo de cavitação no canal do bico injetor ao se substituir o tipo de combustível em motores que operam a diesel, a viscosidade do combustível e a pressão de injeção foram os fatores que mais influenciaram na cavitação. O terceiro capítulo avaliou diferentes modificações químicas no óleo de soja refinado a partir da reação de inúmeras reações com o intuito de melhorar as características lubrificantes, obtendo-se um lubrificante biodegradável a partir do óleo de soja. O capítulo 4 apresenta o estudo da incorporação do extrato de frutos – cupuaçu – e do mesocarpo do coco de babaçu a fim de conferir atividade antioxidante para biofilmes com potencial utilização em biopolímeros.

O capítulo 5 realizou uma análise bibliográfica de catalisadores e suas propriedades que viabilizam reações de transesterificação heterogênea a fim de obter biocombustíveis. Já o capítulo 6 realizou um estudo apresentando a importância da Espectroscopia Raman como técnica de caracterização de óxidos com propriedades catalíticas. O capítulo 7 apresentou um estudo de desenvolvimento de uma planta pirolítica de baixo custo utilizando resíduos de colheita de Eucalipto como biomassa para a combustão. O capítulo 8 apresentou uma técnica de conversão integral de gás metano em gás carbônico em um reator de leito fixo. Por fim, o estudo de potencialidade de biorremediação utilizando a biomassa de *Chlorella Vulgaris* em processos de tratamento de águas residuárias.

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando de forma a estimular e incentivar cada vez mais pesquisadores do Brasil e de outros países a publicarem seus trabalhos com garantia de qualidade e excelência em forma de livros, capítulos de livros e artigos científicos.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua


SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE FLUXO DE MISTURAS DE EXCIPIENTES FARMACÊUTICOS

Marlen Ussifati Rocha

Rodrigo Condotta


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9882213061>

CAPÍTULO 2..... 11

AVALIAÇÃO DO FENÔMENO DE CAVITAÇÃO EM INJETORES DO CICLO DIESEL OPERANDO COM BIODIESEL: MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Luís Felipe Nunes Truta

Boniek Evangelista Leite

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9882213062>

CAPÍTULO 3..... 24

PREPARAÇÃO DE POTENCIAIS BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DE MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NO ÓLEO DE SOJA REFINADO

Paulo Roberto de Oliveira


Ana Flávia de Oliveira

Patrick Rodrigues Batista

Carlos Itsuo Yamamoto

Francisco de Assis Marques

Palimécio Gimenes Guerrero Júnior

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9882213063>

CAPÍTULO 4..... 37


INFLUÊNCIA DO MESOCARPO DE COCO BABAÇU NA FORMAÇÃO DE BIOFILMES ADITIVADOS COM COMPOSTOS ANTIOXIDANTES – CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*)

Meyrelle Figueiredo Lima

Dennys Correia da Silva

Audirene Amorim Santana

Harvey Alexander Villa Vélez

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9882213064>


CAPÍTULO 5..... 44





CATALISADORES QUE VIABILIZAM A TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA: UMA ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA

Priscila Pereira Silva

Thaina Firmino Voltolini

Evandro Roberto Alves

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.9882213065>

CAPÍTULO 6	60
ESPECTROSCOPIA RAMAN <i>IN SITU</i> OU OPERANDO NO ESTUDO DE REAÇÕES CATALISADAS POR ÓXIDOS	
Diego Rodrigues de Carvalho Rômulo Batista Vieira Luelc Souza da Costa	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.9882213066	
CAPÍTULO 7	74
CONCEPÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE PLANTA PIROLÍTICA DE BAIXO CUSTO EM ESCALA LABORATORIAL PARA PROCESSAMENTO TÉRMICO	
Victor Hugo Andreis Sebben Fabiano Perin Gasparin Lúcia Allebrandt da Silva Ries	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.9882213067	
CAPÍTULO 8	86
GENERALIZED INTEGRAL TRANSFORM TECHNIQUE APPLIED IN METHANE REFORMING PROCESS WITH CARBON DIOXIDE IN FIXED BED REACTOR	
Josiel Lobato Ferreira Emerson Cardoso Rodrigues Dilson Nazareno Pereira Cardoso Wenderson Gomes dos Santos Romero Moreira de Oliveira Bruno Maués Farias João Nazareno Nonato Quaresma Emanuel Negrão Macêdo	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.9882213068	
CAPÍTULO 9	106
BIOREMEDIATION POTENTIAL OF <i>Chlorella vulgaris</i> (CHLOROPHYCEAE) IN CASSAVA-PROCESSING WASTEWATERS	
Verónica de Medeiros Carla Cristina Almeida Loures Conceição Fernandes	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.9882213069	
SOBRE O ORGANIZADOR	112
ÍNDICE REMISSIVO	113

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE FLUXO DE MISTURAS DE EXCIPIENTES FARMACÊUTICOS

Data de aceite: 01/06/2022

Marien Ussifati Rocha

Centro Universitário da FEI, Departamento de Engenharia Química

Rodrigo Condotta

Centro Universitário da FEI, Departamento de Engenharia Química

RESUMO: Na maioria dos processos industriais é encontrada uma grande diversidade de materiais pulverulentos. O conhecimento das propriedades associadas à escoabilidade destes materiais é de extrema importância, pois podem sofrer alterações em suas características durante o processamento, estocagem e transporte, sendo a avaliação deste parâmetro de grande importância nas operações industriais e nos projetos de equipamentos de processamento de pós. A microcelulose e lactose são exemplos de materiais pulverulentos amplamente utilizados na indústria farmacêutica para a produção de comprimidos e capsulas. Suas aplicações são semelhantes, entretanto sua natureza e, conseqüentemente, suas propriedades físico-químicas são distintas. Neste trabalho estudou-se de algumas propriedades físicas inerentes ao escoamento de microceluloses 101 e 102 e de lactoses monohidratada e spray-dried, puras e em misturas contendo diferentes teores de materiais de cada natureza. Outra vertente deste trabalho foi a possibilidade de se encontrar propriedades e comportamentos semelhantes entre as misturas, para uma eventual substituição no processo

farmacêutico, pois fármacos a base de lactose geram um grande risco aos intolerantes e por isso merecem maior atenção.

ABSTRACT: In most industrial processes, a great diversity of powdery materials is found. The knowledge of the properties associated with the flowability of these materials is extremely important, as they can undergo changes in their characteristics during processing, storage and transport, and the evaluation of this parameter is of great importance in industrial operations and in the projects of powder processing equipment. Microcellulose and lactose are examples of powdery materials widely used in the pharmaceutical industry for the production of tablets and capsules. Their applications are similar, however their nature and, consequently, their physicochemical properties are different. In this work some physical properties inherent to the flow of microcelluloses 101 and 102 and of monohydrated and spray-dried lactoses, pure and in mixtures containing different contents of materials of each nature, were studied. Another aspect of this work was the possibility of finding similar properties and behaviors between the mixtures, for an eventual replacement in the pharmaceutical process, since lactose-based drugs generate a great risk to intolerant people and therefore deserve more attention.

1 | INTRODUÇÃO

Muitas substâncias possuem estabilidade quando estão em formato sólido, apresentando grande facilidade no manuseio, transporte e

armazenamento. Apesar dos materiais particulados apresentarem um escoamento que se assemelha ao dos líquidos, a taxa de escoamento não é constante, pois podem sofrer alterações em suas características durante o processamento.

Pó pode ser definido como um conjunto de partículas de origens, estruturas e composições variadas, que se comportam em conjunto. A falta de conhecimento nesse tema pode resultar em perda de produção, riscos para a saúde, má qualidade do produto, explosão ou colapso em seu armazenamento.

Geralmente, a análise da fluidez de insumos farmacêuticos é realizada através de ensaios experimentais estados estáticos ou dinâmicos sob baixas tensões de consolidação, o que não representa a condição exata dos insumos no processo. Ao ser submetido à tensão elevadas, a coesão desenvolvida em um material pulverulento torna-se uma importante propriedade a ser investigada, entretanto poucos são os métodos que permite sua medida com exatidão.

Com o intuito de estudar os principais elementos que afetam a fluidez e interferem nas propriedades físicas essenciais, como densidade e porosidade, e outras propriedades fenomenológicas (dinâmicas), como fluxo variável, aeração e cisalhamento, dos materiais pulverulentos, neste trabalho inferiu-se o comportamento de algumas substancias comumente empregado no segmento farmacêutico, como lactose e microcelulose.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os excipientes farmacêuticos são substância auxiliares incorporada aos medicamentos que acompanham o princípio ativo para dá-lhe formula, massa ou volume, tornando-o adequado ao consumo. Podem ser do tipo: lubrificantes, corantes, aglutinantes, aromatizantes, entre outros. Dessa forma, para impedir problemas, como degradação do fármaco, presença de impurezas, testes para avaliar a funcionalidade dos excipientes devem ser feitos, com a intenção de analisar suas propriedades física, físico-químicas e biofarmacêuticas (Ferreira, 2013).

Já os fármacos, conhecidos como IFAs, ou drogas, são as substancias químicas ativas empregadas na fabricação de um medicamento, sendo responsáveis pela ação farmacológica (Farmacopeia Brasileira, 2010).

Dentro os fármacos, os comprimidos são os mais comuns no mercado, pois possuem maior estabilidade e facilidade no transporte. No processamento de comprimidos deve-se levar em conta o escoamento dos pós. Uma fluidez adequada é essencial para que haja um preenchimento rápido e eficiente das matrizes em compressoras rotativas (Prista, 2002).

Existem diversos fatores que podem exercer influência na fluidez de pós, destacando-se: umidade, morfologia das partículas, propriedades de superfície, tamanho e distribuição de tamanho das partículas, densidade, dentre outros (Kibbe, 2009).

Dentre os excipientes mais comuns no processo de fabricação de comprimidos,

destaca-se a lactose a microcelulose.

Lactose: É fabricada por cristalização e secagem, seguidas de processamento secundário para criar essa variedade de produtos disponível para escolha. Das mais comuns existem; a lactose monohidratada peneirada e a lactose spray dried.

Microcelulose: É produzida por hidrólise parcial de polpa de madeira de alta pureza. A alta compactabilidade da MCC torna-a uma das mais usados em formulações de fármacos, porem apresenta baixa escoabilidade. As mais comuns são a Microcelulose 101 (aplicado em granulação úmida) e a 102 (excelente em processos de compressão direta).

3 | METODOLOGIA

3.1 Materiais

Os insumos farmacêuticos utilizados neste trabalho forma as Microcelulose 101 e 102, a Lactose Monohidratada e a Lactose seca em Spray-Dryer, cedidas pela empresa Farmanguinhos/RJ. Misturas das duas famílias de produtos foram confeccionadas, conforme apresentado na Tabela 1.

Insumos puros	Microcelulose 101	Microcelulose 102	Lactose Monohidratada	Lactose Spray – Dried
Misturas				
1	40%		60%	
2	60%		40%	
3		40%	60%	
4		60%	40%	
5	40%			60%
6	60%			40%
7		40%		60%
8		60%		40%

Tabela 1: Misturas de excipientes utilizadas e suas respectivas composições.

3.2 Caracterização das Amostras

Inicialmente as amostras sofram submedidas à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para se avaliar a morfologia das partículas. Para tanto foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura CamScan CS 3200 LV (Cambridge), em que os solidos particulados foram revestidos com uma liga de ouro paládio.

Em seguida foram determinadas as densidades das amostras, para posterior estimativa da porosidade da mesma. As densidades reais das partículas foram obtidas com auxílio do aparelho Gas Pycnometer, modelo AccuPyc II 1340, da marca Micromeretics, empregando gás hélio.

As densidades aparente e compactada foram obtidas com auxílio do aparelho AutoTap, modelo TAP-2S, da marca Logan, segundo a metodologia USP-II. Nesta análise, foram introduzidos cerca de 80 ml de amostra a uma proveta graduada de 100 ml fixada à base do aparelho. Em seguida, programou-se o aparelho para realizar até 2500 batidas. Os testes foram realizados em duplicatas.

3.3 Reômetro de Pó FT-4

O aparelho FT-4 é um reômetro de pó capaz de medir a força axial e rotacional (torque), através de uma lamina torcida de 48 mm de comprimento quando essa se movimenta pelo leito, como ilustrado na Figura 1.

Ao trocar a lamina por um pistão perfurado o FT-4 também permite obter dados de compressão e compactação da amostra, sendo possível calcular a pressão exercida sobre o pó, através da força aplicada. Também realiza testes de cisalhamento que são tradicionalmente realizados para determinar propriedades de pós consolidados, como a coesão, tensão de compressão e tensão de ruptura em estado não confinado. É possível também a substituição da base do recipiente, por uma base de aeração, que permite a injeção de ar através da amostra, e a realização do teste de aeração (BFE sob aeração) e permeabilidade, quando sob compressão.

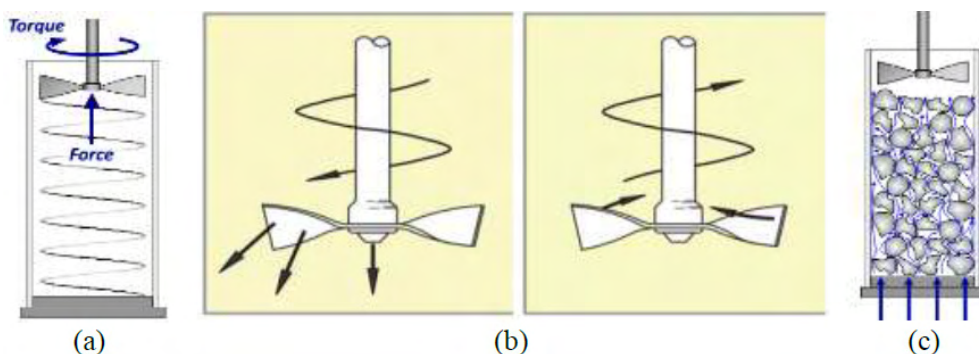


Figura 1: (a) força axial e rotacional (torque); (b) rotação nos sentidos anti-horário e horário, respectivamente; (c) experimentos de aeração, compactação e permeabilidade realizados com injeção de ar na base do recipiente de forma ascendente à amostra.

Testes feitos com o auxílio do reômetro de pó FT-4, da Freeman Technology.

Teste de estabilidade e fluxo variável: Para a realização do teste, 160 ml de amostra permeada por uma lâmina de 50mm de diâmetro a uma velocidade constante da ponta da lâmina de 100mm/s, no sentido anti-horário, por 7 vezes, (gerando 7 pontos). Ao fim das 7 medidas, obtém-se o valor da energia básica de fluxo (BFE) e inicia-se o teste do fluxo variável (VRF) com quatro pontos, onde a velocidade da ponta da lâmina é modificada para 100, 70, 40 e 10 mm/s, verificando a variação de energia necessária para movimentar a

amostra nestas velocidades.

Teste de compressibilidade: Compressibilidade é expressa em porcentagem de redução (variação) em relação ao volume inicial da amostra, utilizando um pistão ventilado para comprimi-la sob diferentes forças normais aplicadas.

Teste de aeração: é realizado de maneira análoga ao teste de fluxo variável, mas com ar sendo injetado, com a finalidade de se comparar as propriedades do pó na forma aerada e não aerada. Este teste utiliza um único recipiente de 50 mm de diâmetro e 260 ml de volume com fundo de aeração. A massa a ser adicionada no recipiente deve ser a média das utilizadas nos testes de estabilidade e fluxo variável, (feitas em duplicata).

Teste de cisalhamento: Foi realizado 2 testes de cisalhamento para todas as amostras, na tensão de consolidação de 3, 6, 9 15kPa (em duplicatas) para a determinação do plano de ruptura, no intuito de se estimar a coesão desenvolvida para todas as amostras nesta condição.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do MEV são apresentados na Figura 1. A partir da microscopia eletrônica das amostras, pode-se observar uma semelhança no formato das partículas de microcelulose 101 e 102, porém de formato bastante irregular, as quais se assemelham a fibras alongadas. Já as amostras de Lactoses, fica clara a diferença presente no formato delas, possuindo a lactose spray-dried um formato mais esférico, enquanto a monohidratada apresenta um formato irregular e um aspecto mais áspero (rugoso), gerando maior área de superficial.

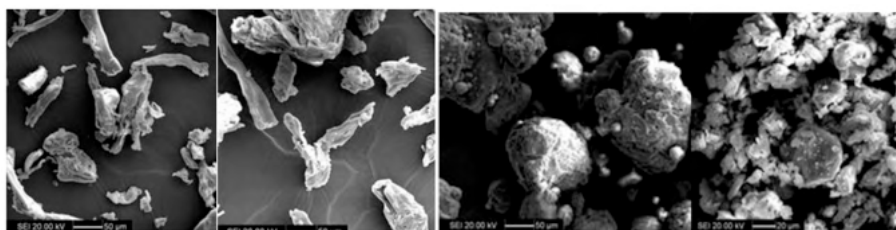


Figura 2: Micrografias do MEV: Microcelulose 101, 102, Lactoses Lactose Spray-Dried e Monohidratada, respectivamente.

Os resultados das densidades reais, aparentes e compactadas dos excipientes puros e suas misturas estão apresentadas na Tabela 2. Com estes dados também foi possível estimar as porosidades para cada condição das amostras: a denominada porosidade solta (bulk), na condição de 0 batidas e a denominada porosidade densa (compactada) na condição de máxima compactação (2500 batidas).

Amostra	ρ_{real} (g/cm ³)	$\rho_{aparente}$ (g/cm ³)	$\epsilon_{aparente}$	Classif. Hauser	ρ_{comp} (g/cm ³)	ϵ_{comp}	Classif. Hauser
Microcelulose 101	1,5727	0,503	0,768	Razoável	0,365	0,680	Pobre
Microcelulose 102	1,5745	0,499	0,771	Razoável	0,360	0,683	Pobre
Lactose Monohidratada	1,5452	0,719	0,664	Razoável	0,519	0,534	Pobre
Lactose Spray – Dried	1,5313	0,794	0,572	Boa	0,655	0,481	Razoável

Tabela 2: Densidades aparentes e compactadas após 2500 batidas (“taps”).

Observa-se uma redução na densidades e aumento da porosidade, sendo mais pronunciável para a Lactose monohidratada, apesar das Microceluloses apresentarem formato mais irregular (fibras). Os resultados podem ser justificados, sabendo que uma piora na fluidez se dá pelo aumento do número e/ou área de contato entre as partículas, comprovado pela redução no volume ocupado pela amostra e sua porosidade.

Observa-se ainda que esta redução de volume e porosidade da amostra se dá em menor grau para a amostra de Lactose Spray Dried, a qual apresentou melhores índices de fluidez segundo o Índice de Hausner, uma vez que se trata de partículas esféricas.

Os resultados do teste de estabilidade (BFE) e fluxo variável (VRF) para as amostras puras e misturas dos excipientes farmacêuticos estão graficamente ilustrados na Figura 4, sendo que as curvas traçadas representam os valores médios dos ensaios realizados em duplicata.

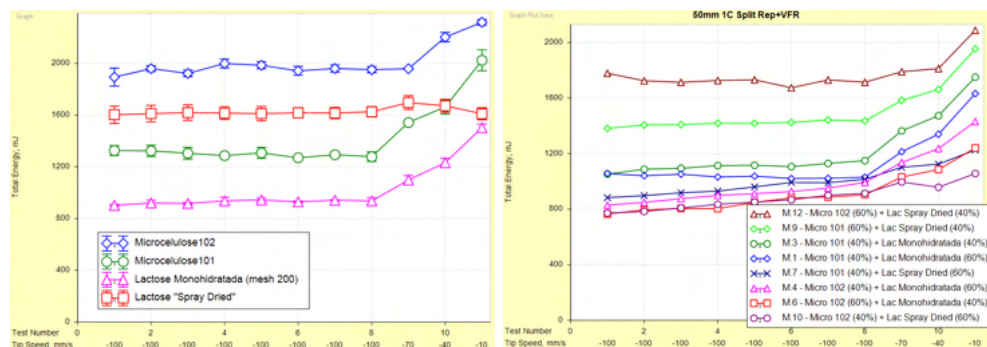


Figura 4: Teste de Estabilidade e Fluxo Variável, amostras puras.

Inicialmente, analisando os 7 primeiros pontos que se referem ao teste de estabilidade, pode-se afirmar que as quatro amostras de excipientes puros são relativamente estáveis, ou seja, não há quebras, desaglomeração, segregação ou qualquer outro fenômeno secundário. Já em relação aos valores da energia básica de fluxo (BFE), observa-se que a Microcelulose 102 apresentou a maior energia de fluxo, e a menor foi dispendida pela Lactose Monohidratada #200. Isto se deve a provável formação de aglomerados com volume de vazio significativo, conforme observados nas micrografias.

Em relação ao teste de fluxo variável (4 últimos pontos), a Lactose Monohidratada e a Microcelulose 101 apresentaram os maiores aumentos no BFE com a redução da velocidade de rotação da lâmina. Desta forma, estas serão mais susceptíveis a problemas no processo quando a velocidade de mistura nos equipamentos for reduzida. Já a amostra de Lactose Spray-Dried apresenta uma fluidez constante, independente da sua velocidade de transporte e/ou movimentação.

Analisando-se as misturas, observa-se uma menor energia para movimentar a lâmina através da lactose monohidratada e das misturas que possuem 60% de lactose spray – dried, isso indica a mudança de propriedade que ocorre na lactose spray – dried, pois ao mistura-las com as microceluloses, ela passa a se comportar como um pó coesivo, de comportamento semelhante à lactose monohidratada.

Os resultados do teste de compressibilidade e aeração estão representados na Figura 41, sendo que a compressibilidade está relacionada à redução percentual do volume das amostras e a permeabilidade relacionada a perda de carga oferecida à passagem de ar através do leito.

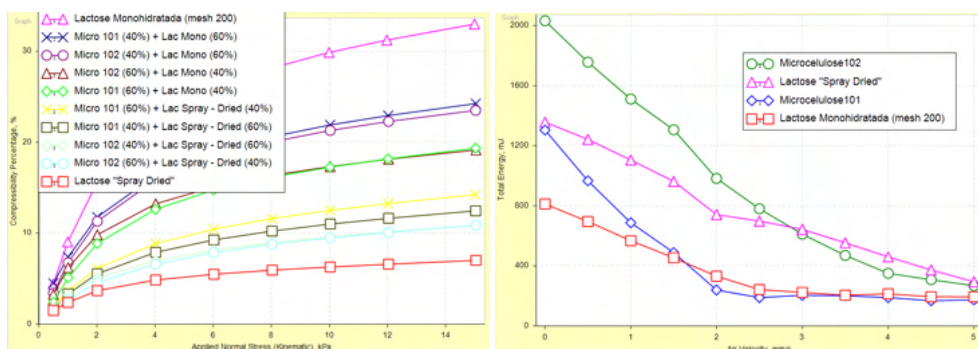


Figura 6: Teste de Compressibilidade e Permeabilidade das misturas e excipientes puros.

A lactose monohidratada destaca-se mais uma vez por apresentar o maior percentual de compressibilidade, assim como as misturas contendo este componente. A lactose spray-dried e as misturas contendo este componente foram as que apresentaram as menores taxas de compressibilidade.

No que se refere ao teste de aeração, apesar da microcelulose 101 e lactose monohidratada apresentarem as menores energia no início do teste, estas atingem um patamar constante diferente de zero com uma velocidade de ar baixa, indicando uma característica de material coesivo. Já as amostras de microcelulose 102 e lactose spray-dried, as energias de fluxo continuam decrescendo com aumento da velocidade do ar, sem entrarem num patamar constante, típico de materiais não coesivos.

Os resultados dos testes de cisalhamento à 3kPa, para a determinação quantitativa

da coesão, estão representados graficamente na Figura 8.

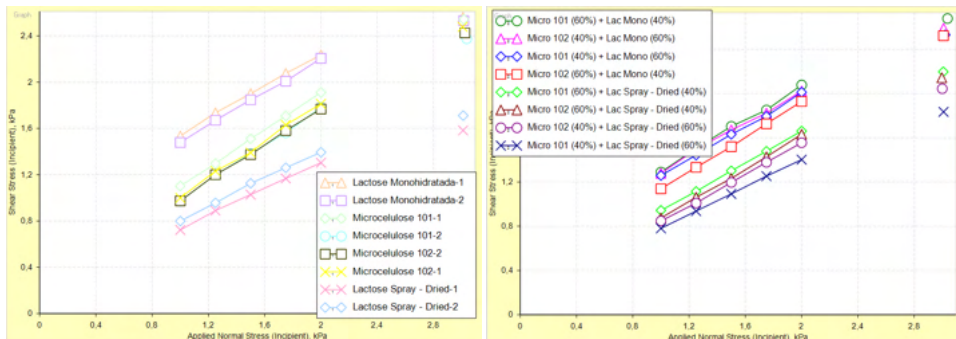


Figura 8: testes de cisalhamento à 3KPa das amostras puras e misturas.

É possível identificar três regiões distintas nos gráficos, sendo elas: a de maior tensão de cisalhamento, referente a lactose Monohidratada e Microcelulose 101, uma intermediária referente Microcelulose 102, e a menor referente a lactose spray – dried, apresentando menor coesão e, conseqüentemente, menor resistência ao movimento.

Observa-se ainda que o aumento da tensão de cisalhamento aplicada resulta na aproximação das regiões da lactose monohidratada e das microceluloses, mas a região da lactose spray – dried é sempre bem distinta e inferior às demais.

Após verificar as três regiões distintas nos gráficos de amostra pura, é visível nos resultados para as misturas a presença de duas regiões, sendo elas; a de cima, misturas com lactose monohidratada e a de baixo as misturas com lactose spray–dried. Isto indica que a presença de lactose spray-dried (esférica) melhora o escoamento das microceluloses, sendo esta melhor mais pronunciável para a microcelulose 101 sob baixas tensões de consolidação.

Para uma melhor compreensão da evolução da coesão nas misturas confeccionadas, os valores numéricos da coesão obtidos através dos gráficos de cisalhamento estão representados graficamente na Figura 10.

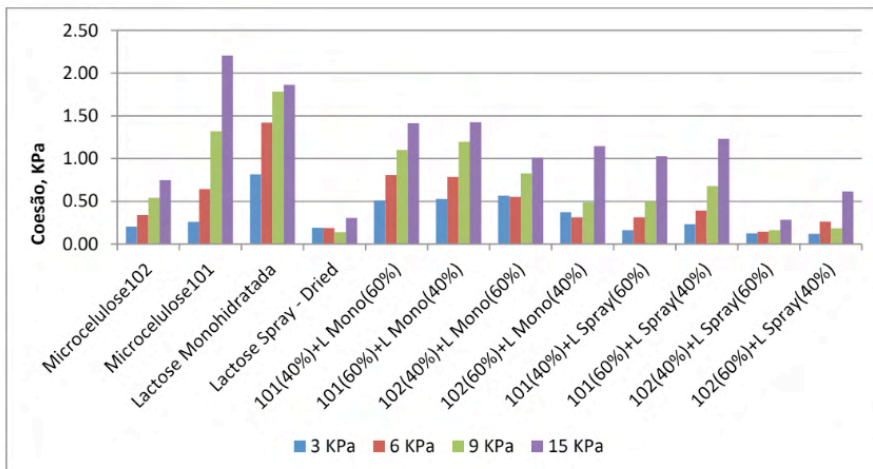


Figura 10: Coesão das amostras.

Verificou-se a evolução da coesão com a tensão normal aplicada para todas as amostras, tanto puras quanto misturas, exceto para a lactose spray-dried, e as misturas de microcelulose 102 contendo a lactose spray-dried em qualquer composição.

5 I CONCLUSÃO

Através dos experimentos realizados foi possível caracterizar as amostras puras e as provenientes das misturas dos materiais citados. Sendo assim, pode-se notar, a partir de alguns resultados obtidos, que para a mistura de dois excipientes puros adquiriu um comportamento distinto. Este aumento das forças coesivas desenvolvida pelo meio granular provavelmente se deve ao aumento do número de contato gerado entre as partículas, sendo a lactose spray-dried a amostra de menor coesão, pois são esféricas e dificilmente o seu número de coordenação sofre alteração.

Esse conceito se torna importante uma vez que a indústria pretende mudar seus materiais de processo. Principalmente a lactose, vem sendo estudada ultimamente, para ser possível muda-la para outro material, devido às pessoas intolerantes à lactose ou à proteína do leite. Dessa forma, encontrou-se algumas misturas que apresentaram comportamento semelhante à amostra de Microcelulose 102 (teste de permeabilidade), apresentando potencial para eliminação de qualquer teor de lactose nesta formulação.

AGRADECIMENTOS

A empresa Farmanguinhos/RJ pela doação dos insumos farmacêuticos utilizados neste trabalho.

Ao Centro Universitário FEI pelo apoio técnico e bolsa de IC concedida.

REFERÊNCIAS

FARMACOPEIA BRASILEIRA, vol. 2, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anvisa, 2010. Disponível em <https://www2.fcfar.unesp.br/Home/Instituicao/Departamentos/principios_ativos_naturais_etoxicologianovo/farmacognosia/5-edicao---volume-2.pdf>

FERREIRA, V.L.O., **Avaliação de funcionalidade de excipientes lubrificantes em comprimidos em compressora instrumentada**. Dissertação. FIOCRUZ, 2013.

FREEMAN TECHNOLOGY, FT-4 **Powder Rheometer User's Manual**, 2008.

KIBBE, A. H. **Handbook of Pharmaceutical Excipients**. 6ª ed. American Pharmaceutical Association, 2009.

PRISTA, L. V. N.; ALVES, A. C.; MORGADO, R.; LOBO, J. S. **Tecnologia Farmacêutica**. 6ª ed. v. I. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2003.

SCHULZE, D. **Flow Properties of Powders and Bulk Solids**. Disponível em: <<http://www.dietmar-schulze.de/grdle1.pdf>>.

U.S. **Pharmacopeia**. Disponível em: <www.pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_c1174.html>.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DO FENÔMENO DE CAVITAÇÃO EM INJETORES DO CICLO DIESEL OPERANDO COM BIODIESEL: MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 09/05/2022

Luís Felipe Nunes Truta

Universidade Federal de Campina Grande,
Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica
Campina Grande - Paraíba
<https://lattes.cnpq.br/3874095908556955>

Boniek Evangelista Leite

Universidade Federal de Campina Grande,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Processos
Campina Grande - Paraíba
<http://lattes.cnpq.br/4452415926170275>

RESUMO: Com a crescente necessidade de substituição de combustíveis não-renováveis por combustíveis renováveis, o estudo a respeito do Biodiesel é fundamental para que possamos torna-lo uma opção viável como alternativa para os motores do ciclo Diesel, todavia, fatores como densidade e viscosidade, que diferem entre o Diesel e Biodiesel, fazem com que o comportamento que cada combustível apresenta dentro do injetor seja diferente, um dos exemplos disso é na formação de cavitação dentro do bico injetor. O objetivo desse trabalho é o estudo da cavitação no interior do canal do bico injetor de combustível de motores do ciclo Diesel operando com biodiesel. Para a simulação do injetor de combustível foi construída uma malha numérica do tipo tetraédrica, e com 1220258 elementos construída no *Ansys MESH®2015*, foi

utilizado o *software Ansys Fluent®2015*, para a simulação do fenômeno de cavitação, utilizando o modelo matemático de Schnner e Sauer, e o *K-ε Realizable* foi utilizado. Foram avaliados os parâmetros, diferença de viscosidade entre os combustíveis, o tempo e a pressão de injeção. Os resultados mostram que a viscosidade do combustível e a pressão de injeção são as principais influências para a formação das regiões de cavitação.

PALAVRAS-CHAVE: Cavitação, Biodiesel, Modelo de Schnner e Sauer, Ansys Fluent.

EVALUATION OF THE CAVITATION PHENOMENON IN DIESEL CYCLE INJECTORS OPERATING WITH BIODIESEL: MODELING AND SIMULATION

ABSTRACT: With the growing need to replace non-renewable fuels for renewable ones, the study of Biodiesel is fundamental for us to make it a viable alternative for the Diesel Cycle Engines, However, factor such as density and viscosity, that differs between Diesel and Biodiesel, makes their comportment different inside the injector nozzle, the cavitation formation inside the injector nozzle is an example of that. This study's object is the analysis of the cavitation inside the injector nozzle of Cycle Diesel Engines operating with Biodiesel. For the injector nozzle simulation, it was built a tetrahedral numerical mesh, with 1220258 elements, built in *Ansys MESH®2015*, it was used the *software Ansys Fluent®2015*, to simulate the cavitation phenomenon, using the Schnner and Sauer mathematical model, and the *K-ε Realizable* was used. There was evaluate the

following parameters, difference between the fuels viscosity, the injection time and injection pressure. The result shows that fuel's viscosity and injection time are the main influences to the formation of cavitation zones.

KEYWORDS: Cavitation, Biodiesel, Schnner and Sauer Model, Ansys Fluent.

1 | INTRODUÇÃO

Desde o século dezenove os motores de combustão interna tiveram seu desenvolvimento ligado a modelos termodinâmicos que descrevem o seu funcionamento.

Com a crise do petróleo na década de 70 procurou-se a substituição dos combustíveis de origem fóssil, considerados fontes não renováveis, por combustíveis de fontes renováveis, tornou-se um objetivo global.

No Brasil, o governo acabou apostando na cana de açúcar e nos óleos vegetais para alavancar o setor de biocombustíveis. Para motores do ciclo diesel o interesse pelos óleos vegetais decorre não só do consumo de biodiesel no mercado interno, mas também da produção descentralizada de energia, atuando com forte apoio à agricultura familiar e valorizando as potencialidades regionais (Amaral, 2006; Ramos et al, 2003).

A combustão e o desempenho de um motor ciclo Diesel em relação às emissões dependem da qualidade da mistura ar-combustível e da quantidade de combustível injetada. Uma mistura homogênea resulta em uma menor emissão de particulados e numa maior eficiência do motor.

A qualidade da mistura ar-combustível é afetada pelas características do escoamento no injetor de combustível, com isso o fenômeno de cavitação tem influência na qualidade da mistura injetada na câmara de combustão.

Diante da maior utilização de combustíveis derivados da biomassa (biodiesel) com propriedades físico-químicas distintas do óleo diesel comercial em motores do ciclo Diesel, há uma necessidade de estudos para a otimização do desempenho e emissões desses motores para o uso do combustível vegetal em maior percentual. Pois os sistemas de injeção de combustíveis dos motores atuais estão calibrados para uma utilização de no máximo de 20% de biodiesel, com isso tem-se problemas na utilização do combustível vegetal, para maiores concentrações de biodiesel, há o efeito negativo de entupimento de injetores, filtros e a má dispersão na câmara de combustão.

Para a otimização do escoamento e análise do fenômeno de cavitação do combustível em motores de ignição por compressão, a utilização de métodos computacionais como ferramenta é um método científico viável. O uso dessa ferramenta é benéfico em vários aspectos, principalmente na redução dos custos durante a fase de experimentação em protótipos.

O escoamento e a cavitação de combustíveis de alta viscosidade em motores diesel é um fenômeno de grande complexidade, pois envolve simultaneamente mecânica dos

fluidos e transferência de calor, todavia, a modelagem e simulação de casos desse tipo é de fundamental importância para que possamos entender o fenômeno para assim utilizá-lo para tornar os injetores de motores a diesel mais eficientes quando operados com biodiesel.

2 | OBJETIVOS

Objetivo geral: Estudar numericamente o escoamento no interior de injetores de alta pressão operando com biodiesel, e avaliar a ocorrência e o efeito da cavitação no canal de injeção

Objetivos específicos:

- Definir um modelo matemático tridimensional transiente capaz de representar fielmente o fenômeno de cavitação do biodiesel em um injetor de alta pressão;
- Analisar os efeitos da cavitação no escoamento do injetor operando biodiesel via software *Ansys FLUENT*[®];
- Avaliar o efeito da viscosidade do combustível na formação de cavitação no escoamento do injetor;
- Avaliar o efeito do tempo de injeção de combustível na formação de cavitação no escoamento do injetor;
- Avaliar o efeito da pressão de injeção de combustível na formação de cavitação no escoamento do injetor;

3 | METODOLOGIA

Para realização da avaliação do fenômeno se faz necessário primeiramente entender o que causa a cavitação em bicos injetores de motores do ciclo diesel e o que influência na sua formação.

Cavitação pode ser definido como a formação de zonas de vapor, ou bolhas, dentro de uma região com fluxo de líquidos. Esse fenômeno ocorre nos bicos injetores quando a pressão no local fica abaixo da pressão de vaporização do combustível, essa baixa pressão geralmente é encontrada na zona mais próxima a parede do canal de injeção, ocasionando assim a formação de regiões que possuem uma maior fração de vapor do que de líquido, assim moldando o fluxo do combustível, como podemos ver na **Figura.1**.

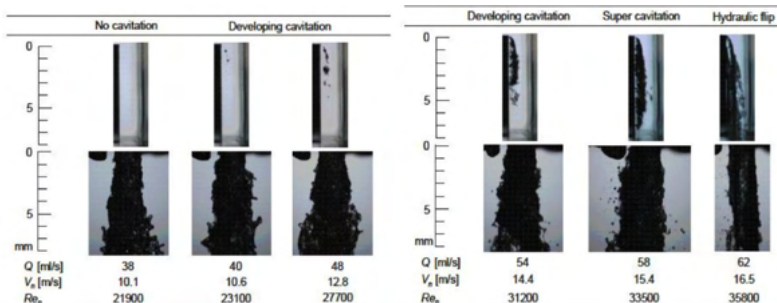


Figura 1. Exemplo formação de cavitação em uma análise experimental, a parte mais escura representa a formação cavitação.

Fonte: Bicer Et. al.

Após compreender o processo de formação da cavitação, se deu início a uma busca para encontrar uma ferramenta para realização da simulação computacional que fosse adequada para a análise desse fenômeno, o *software* escolhido foi o *Ansys FLUENT®2015*, pois o mesmo conta com opções de métodos de modelar cavitação que podem ser escolhidos de acordo com a necessidade de cada problema.

Em seguida a escolha da ferramenta, foi então analisado qual o domínio físico de interesse para o estudo, foi escolhido o canal interno de um bico injetor, e visando simplificação na simulação e maior eficiência no tempo computacional, foi adotado um modelo de ¼ de geometria de um bico injetor. A dimensão da geometria é baseada no trabalho de Zhou Chen et al., 2018, e pode ser vista na **Figura.2** e **Tabela.1**.

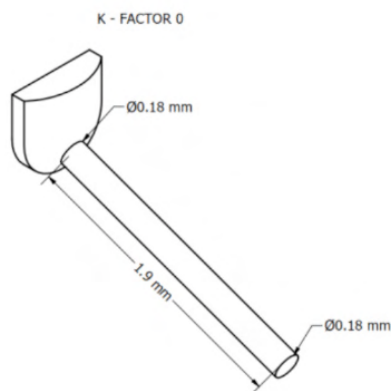


Figura 2. Geometria construída para simulação, volume interno do injetor.

Fonte. Desenhos de autoria própria baseados nos valores de Zhou Chen et al., 2018.

Geometria	Diâmetro Entrada (mm)	Diâmetro Saída (mm)	Comprimento (mm)	K-Factor
Cilíndrica	0,18	0,18	1,9	0

Tabela.1 - Dimensões canais do bico injetor.

Fonte. Desenhos de autoria própria baseados nos valores de Zhou Chen et al., 2018.

Após definição do domínio físico e das geometrias, foram geradas as malhas numéricas em cada geometria utilizando o *software Ansys MESH*®2015, e em seguida as malhas foram importadas para o *Ansys Fluent*®2015, como podemos ver na **Figura.3**, onde temos uma região de entrada de pressão, as regiões de parede e a região de saída da pressão.

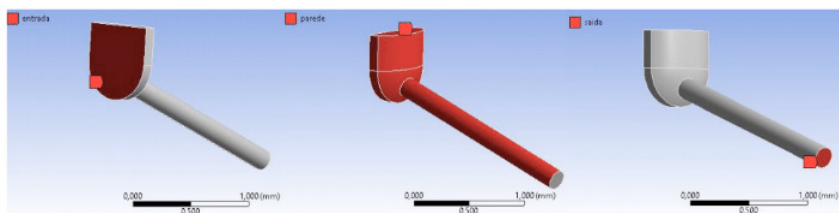


Figura 3. Domínio físico representado na geometria.

Fonte. Autoria própria.

Para as malhas foram utilizados elementos Tetraédricos e Hexaédricos, com tamanho máximo de 0,01 mm, em todas as geometrias, foi aplicado também a função *Inflation*, como ilustrado na **Figura.4**, com o objetivo de melhor adaptar a malha nas regiões próximas a parede do canal do bico injetor, local onde é esperada a formação de cavitação.

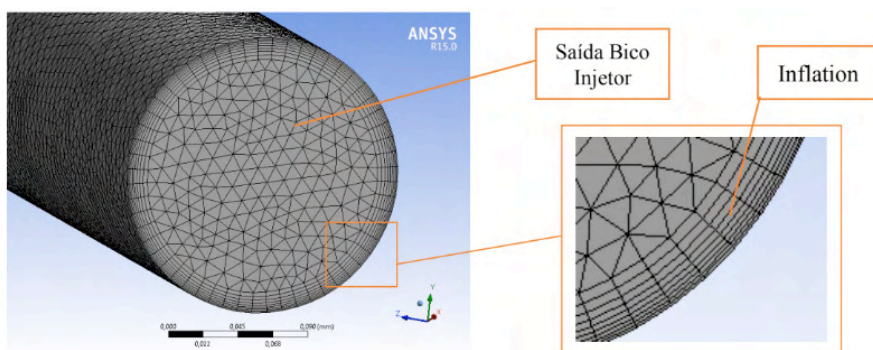


Figura 4. Representação da malha após aplicação da função Inflation.

Fonte. Autoria Própria.

Podemos ver o resultado do refinamento da malha com a função Inflation nas extremidades da saída do bico injetores, porém a mesma se estende por todo o canal do bico injetor.

A etapa seguinte foi identificar as propriedades físicas dos combustíveis que seriam analisados, sendo eles Diesel e Biodiesel, para assim avaliarmos a influência da viscosidade na cavitação. Na **Tabela.2**, temos, as propriedades físico-químicas dos combustíveis nas fases de líquido e de vapor.

	Biodiesel (líquido)	Diesel (líquido)	Biodiesel (Vapor)	Diesel (Vapor)
Densidade (kg/m³)	870	825	0,001	0,05
Viscosidade (kg/m.s)	0,0039	0,0021	1e-6	1e-6

Tabela 2. Propriedades Físico-Químicas dos combustíveis Biodiesel de óleo de Soja e Diesel.

Fonte. Battistoni et al., 2010.

Por fim os últimos dados necessários referentes aos combustíveis são suas respectivas pressões de Vaporização, tal informação foi retirada da Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) de cada combustível, tendo assim os valores apresentados na **Tabela.3**.

	Biodiesel	Diesel
Pressão de Vaporização (Pa)	420	400

Tabela 3. Pressões de Vaporização dos Combustíveis.

Fonte. Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ).

Para dar procedimento a simulação foram feitas algumas considerações para o modelo matemático, sendo elas:

- Simulação baseada em pressão
- Domínio físico focando apenas no canal do bico injetor
- Malha Fixa
- Processo isotérmico

O modelo matemático utilizado é disponibilizado pelo próprio *Ansys FLUENT® 2015*, sendo este o modelo de Schnner e Sauer (*Schnner and sauer model*), este sendo o modelo de análise padrão do *software* e pode ser utilizado em modelos multifásicos tanto de mistura quanto eulerianos. O modelo multifásico utilizado foi o modelo para mistura com 2 fases eulerianas e para turbulência foi utilizado um modelo K-ε *Realizable* com um tratamento

padrão para as proximidades das paredes.

Na cavitação a transferência de massa liquido-vapor é determinada pela equação de transporte de vapor:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha\rho_v) + \nabla \cdot (\alpha\rho_v\vec{V}_v) = R_e - R_c$$

Na qual:

v = Fase de vapor

α = Fração de volume de vapor

ρ_v = Densidade do vapor

\vec{V}_v = Velocidade da fase de vapor

R_e, R_c = Termos da fonte de transferência de massa conectados ao crescimento e colapso das bolhas de vapor, respectivamente

Com relação a dinâmica das bolhas no processo de simulação, em um líquido fluindo com deslimento de velocidade zero entre o fluido e as bolhas, a equação dinâmica da bolha pode ser derivada da equação generalizada de Rayleigh-Plesset e ser simplificada para:

$$\frac{D\mathfrak{R}_B}{Dt} = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{P_b - P}{P_l}}$$

Na qual

\mathfrak{R}_B = Raio da Bolha

σ = Coeficiente liquido de tensão superficial

ρ_l = Densidade do liquido

P_b = Pressão superficial da bolha

P = Pressão local de campo distante

As duas equações citadas anteriormente se aplicam a todos os modos de simular cavitação utilizando o *Ansys FLUENT® 2015*, desde ponto em diante será falado as equações referentes especificadamente ao modelo utilizado (*Schner and sauer model*).

A equação para a fração de volume de vapor tem uma forma geral:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha\rho_v) + \nabla \cdot (\alpha\rho_v\vec{V}_v) = \frac{\rho_v \rho_l}{\rho} \frac{Da}{Dt}$$

E o termo fonte de massa liquida se dá por:

$$R = \frac{\rho_v \rho_l}{\rho} \frac{da}{dt}$$

Esse modelo utiliza a seguinte expressão para conectar a fração de volume de vapor com o número de bolhas por volume de liquido:

$$a = \frac{n_b \frac{4}{3} \pi \mathcal{R}_B^3}{1 + n_b \frac{4}{3} \pi \mathcal{R}_B^3}$$

E por fim o modelo entrega a seguintes equações:

$$R = \frac{\rho_v \rho_l}{\rho} a (1 - a) \frac{3}{\mathcal{R}_B} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{(P_v - P)}{\rho_l}}$$

$$\mathcal{R}_B = \left(\frac{a}{1 - a} \frac{3}{4\pi} \frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Onde nelas temos:

R = Taxa de transferência de massa

\mathcal{R}_B = Raio da Bolha

Por fim é possível encontrar a fração de volume de vapor em determinado ponto, alimentado a equação de transporte de vapor com os dados obtidos pelo método, cálculo esse realizado também pelo *software*.

A última etapa para realizar as simulações fica sendo fornecer ao *software* as condições de contorno, sendo elas a pressão na entrada, pressão na saída e limitar o espaço físico pelas paredes, para que possamos realizar comparativos entre as diferentes geometrias e combustíveis, as condições de contorno se mantiveram as mesmas para todas as malhas geradas e podem ser vistas na **Tabela.4**.

Região	Variável	Valor
Entrada	Gauge Total Pressure (Pa)	1.5e+08
	Supersonic/Initial Gauge Pressure (Pa)	9.5e+07
	Turbulence Specification Method	K and ϵ
	Turbulent Kinect Energy (m ² /s ²)	0.02
	Turbulent Dissipation Rate (m ² /s ²)	1
Saída	Gauge Pressure (Pa)	8e+06
	Turbulence Specification Method	K and ϵ
	Turbulent Kinect Energy (m ² /s ²)	0.02
	Turbulent Dissipation Rate (m ² /s ²)	1

Tabela 4. Condições de contorno nas regiões de entrada e saída.

Fonte: Autoria Própria.

Refente a inizilização da solução e ao calculo em sí, configurações utilizadas em todas as geometrias estão presentes da **Tabela.5 e Tabela.6**.

Variável	Valor
Initialization Methods	Standard Initialization
Reference Frame	Relative to Cell Zone
Gauge Pressure (Pa)	9.5e+07

Tabela.5 - Configuração etapa Solution Initiazation

Fonte. Autoria Própria

Variável	Valor
Time Step Size (s)	1e-06
Number of Time Steps - Tempo 1	4000
Number of Time Steps - Tempo 2	7000

Tabela.6 - Configuração etapa Run Calculation.

Fonte. Autoria Própria.

4 | RESULTADOS

Antes de começar a análise com relação aos resultados, também foi realizada uma análise referente a origem da formação de cavitação, assim foi analisado os campos de pressão no interior do bico injetor, com a finalidade de validar que a cavitação realmente se origina na região com menor pressão, para isso utilizados a simulação com pressão de entrada de $1.5e^{+08}$ Pa e biodiesel no passe de tempo 100 unidades para melhor identificar o início da cavitação.

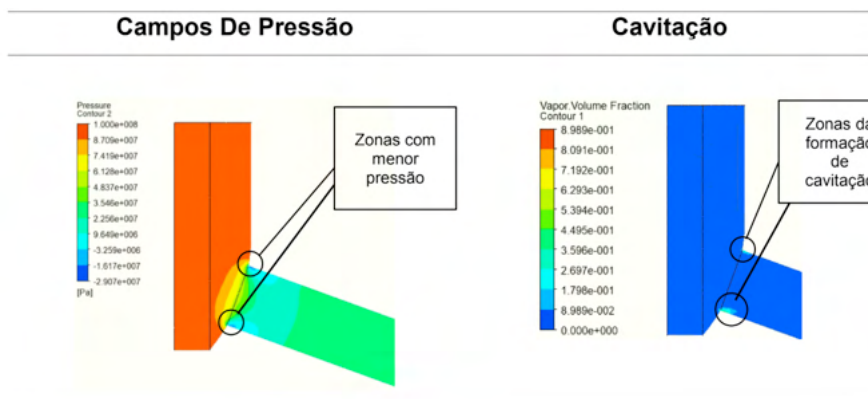


Tabela.7 - Análise Campos de pressão e região do início da cavitação.

Fonte. Autoria Própria.

Para a análise dos resultados, os mesmos foram organizados em 3 tabelas diferentes, onde em cada tabela foi analisada o impacto de uma variável em estudo para a formação do fenômeno de cavitação, sendo elas; Viscosidade do combustível, **Tabela.8**,

Tempo de injeção, **Tabela.9**, Pressão de Injeção, **Tabela.10**.

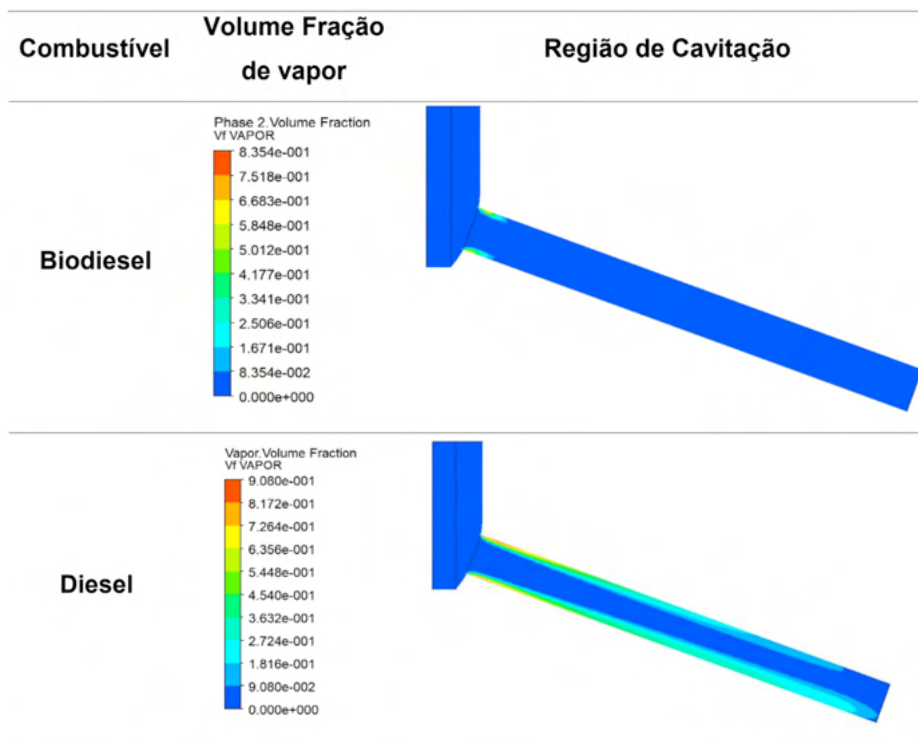


Tabela.8 - Análise impacto Viscosidade do combustível.

Fonte. Autoria Própria.

Para análise do impacto da viscosidade do combustível foram utilizados óleo Diesel e biodiesel com viscosidade respectivamente de 0,0021 kg/m.s e 0,0039 kg/m.s, na fase líquida e ambos possuem $1e^{-6}$ kg/m.s na fase de vapor, a pressão de injeção foi mantida constante em todos os casos ($1e^{08}$ Pa) e foram realizados 4000 passos de tempo com $1e^{-06}$ s em cada passo de tempo, totalizando o tempo de injeção de 4 milissegundos.

No caso com biodiesel teve um pico de 8,354% de fração de vapor, já para o caso com diesel, o pico foi de 9,08%, mostrando que para o combustível de menor viscosidade a formação de cavitação é maior, também é possível perceber que no caso com Biodiesel a cavitação é mais focada na entrada do canal do bico injetor, enquanto no Diesel a cavitação se dá por todos o canal do bico injetor.



Tabela.9 - Análise impacto do tempo de injeção.

Fonte. Autoria Própria.

Para analisar o impacto do tempo de injeção, na formação da cavitação, a pressão de injeção foi mantida constante em todos os casos ($1,5e^{08}$ Pa) e foi mantido o combustível Biodiesel em todas as análises.

Tendo em mente o passo de tempo de $1e^{-06}$ s, foram analisados 4 momentos da cavitação, o primeiro sendo com 100 passos tempos, momento em que a cavitação começou a se formar, o segundo sendo com 200 passos de tempo, o terceiro com 300, onde tivemos a estabilização da região de cavitação, e por fim com 7000 passos de tempo, sendo esse o tempo total de injeção, equivalente a 7 milissegundos de injeção. Durante toda a injeção tivemos um pico de fração de vapor em 8,989% e a região de cavitação

começa na região de entrada do bico injetor e se expande ao longo do canal do bico injetor.

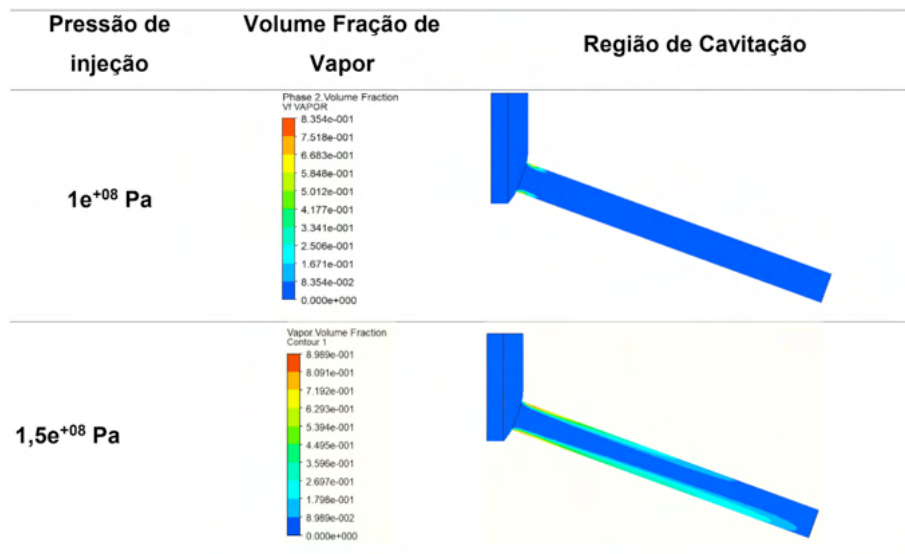


Tabela.10 - Análise impacto da pressão de injeção.

Fonte. Autoria Própria.

Para a análise do efeito da pressão de injeção, foram realizadas 2 simulações com Biodiesel utilizando duas pressões de entrada diferentes, sendo elas $1e^{+08}$ Pa e $1,5e^{+08}$ Pa e o tempo de injeção foi mantido o mesmo, 4000 passos de tempo de $1e-06$ s. Foi possível analisar que com o aumento da pressão de injeção a região de cavitação também aumentou, fazendo com que o fluxo de combustível ficasse com uma semelhança maior com o do Diesel, apresentado na **Tabela.8**, quando o mesmo possui a pressão de injeção equivalente a $1e^{+08}$ Pa.

5 I CONCLUSÃO

Por fim podemos concluir que dentre os fatores analisados nesse estudo, a viscosidade do combustível e a pressão de injeção são as principais influências para a formação das regiões de cavitação, de modo que, quanto maior a viscosidade do combustível menor será a região de cavitação, e quanto maior a pressão de injeção, maior será essa região de cavitação. Assim podemos observar que para que um motor do ciclo Diesel opere com Biodiesel da melhor maneira possível, ajustes na pressão de injeção podem se mostrar eficazes para que o fluxo do combustível seja o mais aproximado possível de modo que se possa contornar os problemas encontrados no combustível com maior viscosidade, todavia é válido ressaltar que, como vimos na análise do efeito do tempo de injeção, a formação

de cavitação possui um atraso de 0,3 ms e esse atraso deve ser considerado na hora do dimensionamento na escala da pressão de injeção que deve ser utilizada em cada modelo de motor do ciclo Diesel operando com Biodiesel.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil. PIBIC/CNPq-UFCG.

REFERÊNCIAS

Amaral, W. A. N. Pólo Nacional de Biocombustíveis: missão e desafios para sustentabilidade da produção de biodiesel. **Anais do II Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel**. Piracicaba: ESALQ/USP/LPV, p. 1-6, 2006.

BEN - Balanço Energético Nacional 2019 - Ano base 2018. Brasília: MME (Ministério das Minas e Energia - on-line), 2019. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2019>>. Acesso em 07 maio. 2022.

RAMOS, Luiz Pereira et al. Biodiesel: an economic and socio-environmental sustainability project for Brazil; Biodiesel: um projeto de sustentabilidade economica e socio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia Ciencia e Desenvolvimento**, v. 6, 2003.

CHEN, Zhou et al. Experimental study on the effect of nozzle geometry on string cavitation in real-size optical diesel nozzles and spray characteristics. **Fuel**, v. 232, p. 562-571, 2018.

SALVADOR, F. J. et al. Influence of biofuels on the internal flow in diesel injector nozzles. **Mathematical and Computer Modelling**, v. 54, n. 7-8, p. 1699-1705, 2011.

BATTISTONI, Michele; GRIMALDI, Carlo Nazareno. Analysis of transient cavitating flows in diesel injectors using diesel and biodiesel fuels. **SAE International Journal of Fuels and Lubricants**, v. 3, n. 2, p. 879-900, 2010.

BICER, Baris et al. Numerical simulation of cavitation phenomena in diesel injector nozzles. In: **Int. 16th Annual Conf. ILASS-ASIA**. 2013. p. 58-65.

CAPÍTULO 3

PREPARAÇÃO DE POTENCIAIS BIOLUBRIFICANTES A PARTIR DE MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NO ÓLEO DE SOJA REFINADO

Data de aceite: 01/06/2022

Paulo Roberto de Oliveira

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Campus Curitiba, Departamento Acadêmico de
Química e Biologia
Curitiba-PR

Ana Flávia de Oliveira

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Campus Curitiba, Departamento Acadêmico de
Química e Biologia
Curitiba-PR

Patrick Rodrigues Batista

Laboratório de Físico-Química Orgânica,
Instituto de Química, Universidade de
Campinas
Campinas-SP

Carlos Itsuo Yamamoto

Departamento de Engenharia Química, Centro
Politécnico, Jardim das Américas, Universidade
Federal do Paraná
Curitiba-PR

Francisco de Assis Marques

Universidade Federal do Paraná, Campus
Curitiba, Departamento de Química
Curitiba - PR

Palimécio Gimenes Guerrero Júnior

Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Campus Curitiba, Departamento Acadêmico de
Química e Biologia
Curitiba-PR

RESUMO: Estimativas de esgotamentos das reservas petrolíferas vêm motivando pesquisas no intuito de buscar alternativas para combustíveis e derivados, como os lubrificantes baseados em óleos diferentes dos óleos minerais, visando assim reduzir a contaminação provocada pelo uso dos lubrificantes convencionais. O objetivo deste trabalho consiste em realizar modificações químicas no óleo de soja refinado, através da reação de transesterificação seguida da epoxidação, hidroxilação e acetilação a fim de melhorar as características lubrificantes desse óleo. A reação de hidroxilação provocou um aumento significativo da viscosidade cinemática de 100,02, 34,18; 54,82 e 46,34 mm².s para os ésteres metílicos EMH-1, EMH-2, EMH-3 e EMH-4 respectivamente. Estes resultados mostram que a viscosidade para os compostos hidroxilados é superior ao do OSR. Com a reação a acetilação dos EMH, os valores de viscosidade cinemática foram de 49,30, 46,22; 42,22 e 28,44 mm².s para o EMA-1, EMA-2, EMA-3, EMA-4, respectivamente. O aumento no índice de viscosidade para os EMH ocorre na seguinte ordem EMH-1, EMH-2, EMH-3 e EMH-4. Para os acetilados a ordem é EMA-2, EMA-3, EMA-4, EMA-1. Estes resultados indicam que o tamanho da ramificação na cadeia éster altera o índice de viscosidade. Todos os produtos foram caracterizados por análises Físico-Químicas e por meio dos espectros de RMN de ¹H e ¹³C. Pode-se concluir que a metodologia apresentada neste trabalho possibilita a obtenção de potenciais lubrificantes biodegradáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Óleos vegetais; biolubrificantes; epoxidação; hidroxilação;

acetilação.

PREPARATION OF POTENTIAL BIO-LUBRICANTS FROM CHEMICAL MODIFICATIONS IN REFINED SOYBEAN OIL

ABSTRACT: Estimates of the lack of petroleum in the near future have motivated research to investigate fuels and refined products to petroleum alternative. Synthesizing various vegetable oils lubricants, to reduce the contamination caused by the use of conventional lubricants. The objective of this work is to carry out chemical modification of soybean oil by transesterification reaction followed by epoxidation, hydroxylation and acetylation to improve the characteristics of these oil lubricants. The reaction of hydroxylation caused a significant increase in the kinematic viscosity of 100.02, 34.18; 54.82 and 46.34 mm².s for HME-1, HME-2, HME-3 and HME-4 methyl esters, respectively. These results show that the viscosities of hydroxylated lubricants are superior to RSO. With the acetylation of HME, kinematic viscosity values were 49.30, 46.22; 42.22 and 28.44 mm².s for AME-1, AME-2, AME-3 and AME-4, respectively. The increase in viscosity for the hydroxylated compounds occurs in the following order: HME-1, HME-2, HME-3 and HME-4. For acetylated order is AME-2, AME-3, AME-4 and AME-1. These results indicate that the size of the ester chain branching alters the viscosity. All products were characterized by Physicochemical analyzes and by ¹H and ¹³C NMR spectra. It can be concluded that the method presented here enables obtaining potential biodegradable lubricants.

KEYWORDS: Vegetable oils; biolubricants; epoxidation; hydroxylation; acetylation.

1 | INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, surgiram novas tecnologias voltadas para o desenvolvimento de produtos a partir de fontes renováveis. As preocupações sobre o uso de produtos derivados do petróleo aumentam com o esgotamento progressivo das reservas mundiais de combustíveis fósseis, e também devido a impactos ambientais (SYAHIR et. al. 2017).

Estimativas de esgotamentos das reservas petrolíferas também vêm motivando inúmeros pesquisadores a buscarem alternativas para combustíveis e derivados, como os lubrificantes que tem como base óleos diferentes dos óleos minerais, visando assim reduzir a contaminação provocada pelo uso dos lubrificantes convencionais (TRINCHET et. al., 2020).

As perdas deliberadas ou acidentais de lubrificantes para o ambiente, por meios de vazamento de gases de escape, eliminação descuidada (SILVA, 2010) evaporação e derramamentos, induzem a uma grande preocupação com a poluição ambiental (TRINCHET et. al., 2020).

A NBR 10004 de 2004 relata que os óleos lubrificantes usados ou contaminados são considerados tóxicos, pois se enquadram como ameaça pela presença de um grande número de constituintes perigosos ou por causa do efeito do conjunto destes.

Segundo a SIDICOM (Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes), a qual é representante das empresas distribuidoras de combustíveis, cuja abrangência chega aos 80% do mercado nacional, em 2020 foram distribuídos 758.107 m³ de óleos lubrificantes no país.

Esse amplo uso de óleos lubrificante, incluem os óleos minerais e óleos sintéticos. Entre estes, os óleos minerais são os mais comumente usados, e consistem predominantemente em hidrocarbonetos, porém também contém enxofre e compostos nitrogenados, com traços de uma série de metais (ADHVARYU et al., 2005). Os lubrificantes sintéticos têm sido usados por muitos anos, contudo, antes de seu desenvolvimento, os óleos vegetais eram usados como principais lubrificantes (NAGENDRAMMA e KAUL, 2012).

Em todos os lugares a produção, aplicação e descarte de lubrificantes tem que cumprir alguns requisitos para a melhor proteção do meio ambiente em geral e, em especial, na vida dos seres vivos, e assim, tem havido uma procura crescente por lubrificantes “verdes” (AFIFAH et. al., 2021). O procedimento desejável é que seja reduzida a toxicidade e aumentado a biodegradabilidade, pois a utilização de lubrificantes biodegradáveis poderia reduzir significativamente o risco de poluição ambiental (NEGI et al., 2021).

Produtos de origem vegetal, bem como os óleos vegetais modificados podem ser usados como material para a produção de lubrificantes biodegradáveis (NEGI et al., 2021). Por ser um recurso renovável, o óleo vegetal torna-se uma boa alternativa ao óleo mineral, o qual possui natureza tóxica e baixa degradabilidade (SALIMON et al., 2010a), alto ponto de fulgor, baixa volatilidade, altos índices de viscosidade (HWANG; ERHAN, 2001) e alto poder calorífico. A ausência de enxofre na composição química dos óleos vegetais também contribui, não gerando, substâncias danosas ao meio ambiente (PIANOVIC, 2002).

2 | OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo realizar modificações químicas no óleo de soja refinado para a obtenção de potenciais biolubrificantes.

3 | METODOLOGIA

3.1 Caracterização físico-química e por RMN de ¹H e ¹³C do OSR, EM, EME, EMH e EMA

As caracterizações do óleo de soja refinado (OSR), dos ésteres metílicos (EM) e dos ésteres metílicos epoxidados (EME), hidroxilados (EMH) e acetilados (EMA) foram feitas através de análises de índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), índice de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de saponificação (AOCS Cd 3-25), densidade relativa (AOCS Cc10a-25), teor de umidade e voláteis (AOCS Da 2a-48), índice de oxigênio oxirano (ASTM D 1652-97), viscosidade cinemática (ASTM 445 e D2270), ponto de fluidez (ASTM D6371) e ponto de

fulgor (ASTM D93).

As análises por RMN foram feitas em tubos de ressonância de 5 mm de diâmetro, foram colocados 25 mg do composto, 0,5 mL de clorofórmio deuterado e o tetrametilsilano (TMS), usado como referência. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um equipamento de RMN de 200 MHz.

3.2 Preparação dos compostos

3.2.1 Reação de transesterificação

Em um reator de vidro de 5 L foram adicionados 800 g de OSR e uma solução de 220 mL de metanol contendo 6,77 g hidróxido de potássio de 85% de pureza. A mistura foi mantida sobre agitação mecânica a 45 °C por 1 hora.

Após este tempo, o excesso de metanol foi retirado em um evaporador rotatório e a mistura reacional foi transferida para um funil de separação. Foram feitas três lavagem com 100 mL de água destilada, duas lavagens com 50 mL de solução de ácido clorídrico 0,01 M e uma lavagem com 50 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Posteriormente os EM foram secos com sulfato de magnésio anidro e armazenado em frasco âmbar.

3.2.2 Reação de epoxidação

Em balão de fundo redondo de três bocas, de 1 L, contendo 300 g de EM sobre agitação mecânica, foram adicionados gota a gota 420 mL de ácido peracético 15%. Posteriormente manteve-se a mistura sobre agitação e aquecimento a 45 °C por uma hora. Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de separação. Foram feitas duas lavagens com 100 mL de solução de bicarbonato de sódio 10%. Posteriormente os EME foram secos com sulfato de magnésio anidro e armazenados em frasco âmbar.

3.2.3 Reação de abertura do anel oxirano dos EME

O sulfato férrico $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e o ácido p-toluenossulfônico (APTS) foram utilizados como catalisadores na abertura do anel oxirano do EME. As reações foram feitas utilizando 1, 3 ou 5% de catalisador em uma relação massa/massa com o EME. As relações molares de 1:3, 1:6 e 1:9 de EME e água, metanol, etanol, 1-propanol ou 2-propanol foram aplicadas.

Em um balão de 250 mL adicionou-se 100 g de amostra, o catalisador e água, metanol, etanol, 1-propanol ou 2-propanol. As reações foram realizadas em um sistema de refluxo e agitação por 2 horas. Após este tempo, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação. Foram feitas três lavagem com 100 mL de água destilada, e uma lavagem com 50 mL de solução saturada de cloreto de sódio. Posteriormente os ésteres metílicos hidroxilados (EMH) foram secos com sulfato de magnésio anidro.

3.2.4 Reação de acetilação dos EMH

Em um sistema de refluxo, contendo 100 g dos EMH em um balão de fundo redondo de 250 mL de três bocas, foram adicionados 12 mL de piridina e 16 mL de anidrido acético gota a gota sob agitação. A reação ficou sobre agitação e aquecimento a 80 °C por 2 horas. Depois, foram adicionadas pedras de gelo. A mistura reacional foi transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi lavada duas vezes com 25 mL de água e duas vezes com 25 mL de solução de bicarbonato de sódio 5%. Posteriormente os ésteres metílicos acetilados (EMA) foram secos com sulfato de magnésio anidro e armazenados em frasco âmbar. Para a obtenção do éster metílico diacetilado foi utilizado 32 mL de anidrido acético.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a obtenção dos potenciais biolubrificantes foram feitas algumas modificações químicas no OSR. As reações estão demonstradas na Figura 1.

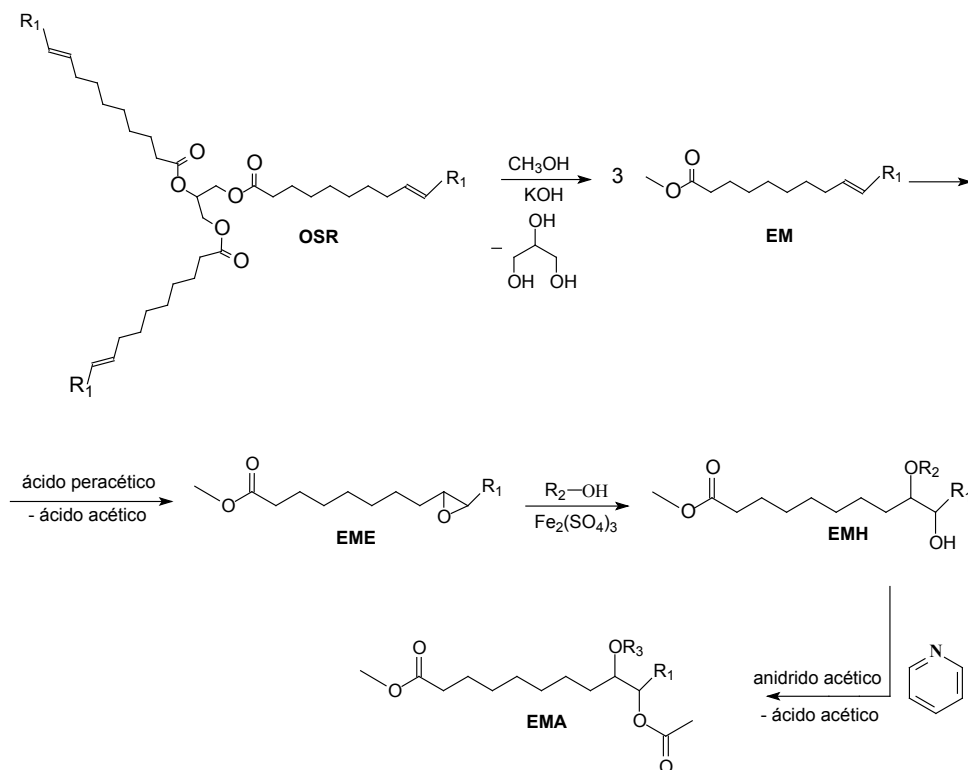


Figura 1. Reações realizadas com o OSR para obtenção dos EM, EME, EMH e EMA. R₁ é uma representação geral para os diferentes tipos de ácidos graxos insaturados. R₂ = H (1), -CH₃ (2), -CH₂CH₃ (3) ou -CH₂CH₂CH₃ (4). R₃ = COCH₃ (5), -CH₃ (6), -CH₂CH₃ (7) ou -CH₂CH₂CH₃ (8).

4.1 Análises físico-química do OSR, EM, EME, EMH e EMA

Analisando os resultados apresentados na Tabela 1, pode-se observar que o valor do índice de acidez e índice de saponificação para o OSR estão dentro do limite estabelecido pela ANVISA. Para o EM o valor de índice de acidez foi de 0,16 mg KOH.g⁻¹, está abaixo do estabelecido Agência Nacional de Petróleo (ANP). Com o índice de acidez e de saponificação, foi possível obter a massa molar de 883,46 g.mol⁻¹ para o OSR (COCKS; VAN, 1998).

Para o OSR, o índice de iodo apresentado foi de 118,78 mg de I₂/g estando bem próximo do instituído pela ANVISA. O valor encontrado para o EM (107,66 mg I₂.g⁻¹) teve um pequeno decréscimo quando comparado ao índice de iodo do OSR indicando que a reação de transesterificação não reduziu, de uma forma expressiva, as duplas ligações das moléculas.

Análises	OSR	EM	EME
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	0,02	0,16	---
Índice de iodo (mg I ₂ .g ⁻¹)	118,78 ± 0,20	107,66 ± 0,55	8,73 ± 1,4
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	190,16 ± 0,70	194,75 ± 2,30	---
Densidade relativa a 20 °C (g.mL ⁻¹)	920,72 ± 0,02	885,58 ± 0,02	950,02 ± 0,05
Teor de umidade (% H ₂ O)	0,05 ± 0,01	0,06	0,10 ± 0,02
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	29,05 ± 1,00	4,16	12,49 ± 0,06
Viscosidade cinemática a 100 °C (mm ² .s ⁻¹)	7,08	---	3,18 ± 0,25
Índice de Viscosidade	216	---	121
Ponto de Fluidez (°C)	-9	-2	0
Ponto de Fulgor (°C)	350	139	210
Índice de Oxigênio Oxirano (%)	---	---	13,20 ± 0,01

Tabela 1. Análises Físico-Químicas dos OSR, EM e EME.

A Tabela 1 mostra que o índice de iodo sofreu uma redução significativa de 107,66 para 8,73 mg de I₂/g dos EM em relação aos EME. Estes resultados indicam que as ligações duplas foram convertidas em anéis oxiranos. O índice de oxigênio oxirano foi de 13,20%, mostrando que as reações de epoxidação foram bem sucedidas visto que para ser considerado eficaz, deve ser superior a 6,3% (BALTACIOGLU; BALKOSE, 1999).

Valores de viscosidade cinemática (29,05 mm².s⁻¹) do OSR encontrados na literatura (MARQUES, 2012) a 40 °C indicam que as moléculas de triglicerídeos presentes no óleo dificultam sua fluidez (SANTOS, 2011). Nota-se também que o índice de viscosidade de 216 para o OSR é considerado muito alto, mostrando que a viscosidade não tem variações

extremas com a variação da temperatura. Dados da literatura mostram que viscosidade a 40 °C dos EM, quando comparado à viscosidade do OSR (Tabela 1) é reduzida para 4,16 mm².s (SANTOS, 2011). A reação de transesterificação, por retirar a molécula de glicerol do triglicerídeo reduz a viscosidade do OSR, melhorando sua característica lubrificante (SANTOS, 2011).

A viscosidade dos EME a 40 °C (12,49 mm².s) foram maiores que os EM, confirmando a reação de conversão das ligações duplas em anéis oxiranos. A densidade relativa encontrada nos EME (950,02 g×mL⁻¹) foi maior que a do EM (885,58 g×mL⁻¹).

O ponto de fulgor de 350 °C (FACHAGENTUR; NACHWACHSENDE; ROHSTOFFE, 2008) encontrado na literatura para o OSR é considerado alto. Para os EM, os pontos de fulgor que tem sido encontrado na literatura são próximos de 139 °C (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008). Este valor indica que nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento os EM não são inflamáveis. O ponto de fulgor do EME foi de 210, ou seja, não apresenta risco de armazenamento e menor risco de incêndio (MACHADO, 2003).

O bom ponto de fluidez, de -9 °C para o OSR (SANTOS, 2008) é ocasionado pelo excesso de ácidos graxos insaturados, que dificultam a formação de macroestruturas cristalinas à baixas temperaturas. O ponto de fluidez dos EM apresentaram um aumento para -2 °C (MELO, 2009), indicando que a reação de transesterificação, mesmo não diminuído as insaturações presentes nos ácidos graxos, aumenta o ponto de fluidez.

O valor do ponto de fluidez para os EME aumenta para 0 °C quando comparado aos valores obtidos para os éster metílicos (-2 °C, Tabela 1), indicando que a remoção das insaturações resulta na diminui de sua aplicação em baixas temperaturas caso não sejam adicionados aditivos compensatórios (SALIMON et al. 2010b).

O índice de viscosidade dos EME foi de 121 mm².s, é considerado muito alto e sugere que ocorrerá pouca modificação na viscosidade dos EME com alterações de temperatura.

Os resultados obtidos na caracterização Físico-Químicas dos ésteres metílicos hidroxilados EMH-1, EMH-2, EMH-3 e EMH-4 estão apresentados na Tabela 2. Estes EMH foram preparados através da melhor condição reacional encontrada, ou seja, uma relação molar EME/reagente de 1:3 e uma relação massa/massa de 3% de Fe₂(SO₄)₃ como catalisador.

O maior ponto de fulgor foi obtido para o EMH-2 (148,5 °C). Os demais EMH apresentaram ponto de fulgor de 128,5 °C (EMH-4), 115,0 °C (EMH-3) e 108,5 °C (EMH-1). Estes resultados indicam que o EMH-2 é o que apresentou menos voláteis e é o mais resistente ao fogo como um potencial biolubrificante. O ponto de fulgor deve ser elevado, para garantir a segurança operacional e volatilização mínima no funcionamento à máxima temperatura (SALIMON et al., 2012).

ANÁLISES	1	2	3	4
Ponto de Fulgor (°C)	108,5	148,5	115,0	128,5
Ponto de Fluidez (°C)	9	3	3	3
Densidade relativa a 20 °C (kg×m ⁻³)	971,0	966,8	965,4	957,4
Índice de Oxigênio Oxirano (%)	0,55	0,47	0,39	0,52
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² .s)	100,08	34,18 ± 0,02	54,82 ± 0,09	46,34 ± 0,02
Viscosidade Cinemática 100 °C (mm ² .s)	7,18	5,15 ± 0,18	7,21 ± 0,09	6,66 ± 0,03
Índice de Viscosidade	25	69	87	95

Tabela 2. Análises Físico-Químicas dos EMH 1-4.

Os valores de ponto de fluidez foram superiores a 0 °C. Estes valores podem limitar o uso destes compostos para uso à baixas temperaturas, caso não sejam adicionados aditivos para melhorar esta propriedade. O valor de 3 °C foi obtido para EMH de 2 a 4. O EMH-1 apresentou o maior ponto de fluidez (9 °C) indicando que quanto mais hidroxilas são adicionados a cadeira carbônica, maior será a interação intermolecular por ligação de hidrogênio entre as moléculas, dificultando a movimentação destas e consequentemente a fluidez do líquido.

Os valores de densidade relativa apresentadas na Tabela 2 são maiores do que o apresentado para o EME (950,02 kg.m⁻³, Tabela 1). Estes resultados mostram que ocorre um aumento da densidade relativa na conversão do EME nos EMH. O maior valor de densidade relativa foi para o EMH-1 (971,8 kg.m⁻³), diminuindo para 966,8, 965,4 e 957,4 kg.m⁻³ para EMH-2, EMH-3 e EMH-4, respectivamente. A diminuição da densidade do EMH-2 para o EMH-4 pode estar relacionada ao aumento do tamanho do substituinte.

Os valores de índice de oxigênio oxirano baixos indicaram que a maior parte dos anéis oxiranos foram quebrados durante a reação de hidroxilação dos EM. Estes resultados também indicaram que o catalisador Fe₂(SO₄)₃ se mostrou bastante eficiente para este tipo de reação.

As viscosidades cinemáticas do EMH-1 foram de 100,88 e 7,32 mm².s para as temperaturas de 40 °C e 100 °C. Com base na classificação ISO 3448, este material pode ser caracterizado como um óleo ISOGV 100 indicados para sistemas hidráulicos de máquinas operatrizes, compressores a ar, e equipamentos industriais para condições normais de uso. O índice de viscosidade para este composto foi de 25, considerado um índice baixo, demonstrando que sua viscosidade varia sensivelmente com a alteração da temperatura.

Para o EMH-2 obteve-se a viscosidade de 34,18 e 5,165 mm².s a 40 °C e 100 °C. Com base na classificação da ISO 3448, este material pode ser caracterizado como um óleo ISOVG32. Tanto sua viscosidade a 40 °C, quanto a 100 °C foram relativamente baixas,

típico de óleos para sistemas hidráulicos, pneumáticos, bombas de vácuo, compressores de parafusos, de pistões, caixas de engrenagens, mancais e outros equipamentos que operam em alta rotação, sem a exigência de aditivos antidesgaste, e de alta pressão (PETROQUIM). O índice de viscosidade de 69 mm².s para o EMH-2 é considerado mediano.

As viscosidades cinemáticas a 40 °C e a 100 °C foram 54,82 e 7,21 mm².s para o EMH-3. Com esses valores, pode-se classificar esta amostra, segundo a norma SAE J300, como óleo tipo SAE 20, mais comumente usados em pequenos motores a gasolina, como os encontrados em cortadores de grama, que não precisa ser iniciado em temperaturas frias (HINTZ, 2012). O índice de viscosidade do EMH-3 foi de 87 mm².s.

As viscosidades cinemáticas do EMH-4 foram de 46,34 e 6,66 mm².s para as temperaturas de 40 °C e 100 °C. Com base na classificação da ISO 3448, este material pode ser caracterizado como um óleo ISOVG46, recomendado para sistemas hidráulicos, pneumáticos, bombas de vácuo, mancais, sem exigência de aditivo AW (em baixas temperaturas), compressores de parafusos, de pistões, caixas de engrenagens, sem exigência de aditivo EP (em altas pressões) e outros recomendados para sistemas hidráulicos que operam em altas temperaturas. O índice de viscosidade desta amostra foi de 95, sendo o maior índice entre os três produtos sintetizados, e considerado alto. Um biolubrificante, com um elevado índice de viscosidade sofre uma mudança muito pequena da viscosidade com temperaturas elevadas (HWANG et al., 2003).

Os valores de índice de viscosidade para os compostos EMH-2, EMH-3 e EMH-4 indicam que o aumento do tamanho da ramificação aumenta o índice de viscosidade.

Os resultados obtidos na caracterização Físico-Químicas dos EMA estão apresentados na Tabela 3.

ANÁLISES	5	6	7	8
Ponto de Fulgor (°C)	136,5	148,5	127	179
Ponto de Fluidez (°C)	6	3	0	0
Densidade relativa a 20 °C (kgxm ⁻³)	986,1	972,3	971,0	962,3
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² .s)	49,30	46,22	42,29	28,44
Viscosidade Cinemática 100 °C (mm ² .s)	8,26	6,00	5,92	5,25
Índice de Viscosidade	142	62	75	120

Tabela 3. Análises Físico-Químicas dos AME 5-8.

Após a acetilação dos HME pode-se observar, através dos resultados da Tabela 3, que o EMA-8, apresenta o maior ponto de fulgor (179 °C), seguido pelo EMA-6 (148,5 °C), EMA-5 (136,5 °C) e EMA-7 (127 °C). Estes resultados mostram que a reação de acetilação aumentou o ponto de fulgor quando comparado com os EMH (Tabela 2). Após

as acetilações, exceto para o EMA-6, os compostos sofreram uma redução nos valores de ponto de fluidez de 3 °C. Dentre estes os melhores valores foram encontrados para EMA-7 e EMA-8 (0 °C). Estes resultados demonstram que a adição de grupos acetila melhoram o ponto de fluidez.

O maior valor de densidade relativa foi para o EMA-5. Este valor diminuiu para 972,3, 971,0 e 962,3 kg.m⁻³, para EMA-6, EMA-7 e EMA-8, respectivamente. Comparando com os valores de densidade relativa entre os EMH e EMA, nota-se que os valores de densidade relativa aumentaram para todos os produtos da reação de acetilação, muito provavelmente por causa do aumento do volume das ramificações da cadeia principal.

As viscosidades cinemáticas do EMA-5, para as temperaturas de 40 °C e 100°C, foram de 49,30 e 8,26 mm².s. Estes compostos são caracterizados como um óleo ISOGV46. O índice de viscosidade para estes compostos foram de 142, valor considerado muito alto. Quando comparado aos compostos EMH-1, cujo índice de viscosidade foi 25, foi possível verificar que as reações de acetilação dos grupos hidroxilas, aumentam o índice de viscosidade e conseqüentemente a sua estabilidade com a variação da temperatura.

O EMA-6 forneceu um valor de viscosidade de 46,22 e 6,00 mm².s a 40 °C e 100 °C. Com base na classificação da ISO 3448, este material pode ser classificado da mesma forma que o EMH-4, ou seja, como óleo ISOGV46. Comparando com a amostra EMH-2 (34,18 mm².s, Tabela 2), a amostra do EMA-6 teve um aumento da viscosidade cinemática a 40 °C e a 100 °C, porém, os valores de índice de viscosidade de ambos foram bem próximos (EMH-2, 69 mm².s e o EMA-6, 62 mm².s). Estes valores são classificados como índice de viscosidade medianos.

As viscosidades cinemáticas para o EMA-7 a 40 °C e a 100 °C foram 42,29 mm².s e 5,92 mm².s. Devido aos valores encontrados de viscosidade cinemática, assim como o EMH-3, o EMA-7 também pode ser classificar como óleo tipo SAE 20.

As viscosidades cinemáticas do EMA-8 foram de 28,84 mm².s e 5,65 mm².s para as temperaturas de 40 °C e 100 °C. Estes compostos podem ser classificados como ISOGV32, a mesma classificação da amostra EMH-2. O índice de viscosidade do EMA-8 foi de 120. Este valor é considerado muito alto, demonstrando novamente que o aumento do tamanho da ramificação na cadeia aumenta o índice de viscosidade.

5 | CONCLUSÕES

Pode-se concluir com base nos valores de ponto de fluidez que os EMA são mais adequados para serem usados como biolubrificantes a temperaturas mais baixas. Mas tanto os EMA quanto os EMH necessitarão de aditivos para serem usados em temperaturas abaixo de 0 °C.

A variação no tamanho das ramificações da cadeia principal tanto para os EMH quanto para os EMA não alteraram significativamente os valores de ponto de fluidez, mas

a mudança de EMH para EMA provocou uma redução nestes valores provavelmente pela diminuição das interações intermoleculares devido a alteração do grupo hidroxila para um grupo acetila. Isto pode ser confirmado com base nos compostos dos EMH-1 que apresentaram os maiores valores de ponto de fluidez, visto que possuem duas hidroxilas na cadeia principal. As alterações químicas realizadas no OSR demonstraram claramente que as características, para uso como biolubrificantes, dos compostos produzidos foram melhoradas.

AGRADECIMENTOS

Fundação Araucária, CNPq, CAPES, LACAUT, LAMAQ e UTFPR/DAQBI.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004. Classificação de Resíduos Sólidos, 2004.**

ADHVARYU, A.; LIUB, Z. ERHAN; S. Z. **Synthesis of novel alkoxyated triacylglycerols and their lubricant base oil properties.** Industrial Crops and Products. 21, 113–119, 2005.

AFIFAH, A. N.; SYAHRULLAIL S.; AZLEE, N. I. W.; ROHAH A. M. **Synthesis and tribological studies of epoxidized palm stearin methyl ester as a green lubricant.** Journal of Cleaner Production. 280, 124320, 2021

ALPTEKIN, E; CANAKC, M. **Determination of the density and the viscositie of biodiesel-diesel fuel blends.** Renewable Energy, v. 33, p. 2623-2630, 2008.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 4 de 02 fevereiro de 2010.** retificada DOU 22.02.2010.

ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitária - Resolução- RCD nº 482, de 23 de setembro de 1999. **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos de gorduras vegetais.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, p. 82-87, 1999.

AOCS Cd 1-25: **Iodine Value of Fats and Oils Wijs Method.** 5ª ed., Champaign: AOCS, 1997.

AOCS Cd 3d-63: **Acid Value.** AOCS. 5ª ed., Champaign: AOCS, 1997.

AOCS Cd 3-25: **Saponification Value of Fats and Oils.** 5ª ed., Champaign, AOCS, 1998.

AOCS Cc 10a-25: **Specific Gravity of Oils and Liquid Fats Method.** 5ª ed., Champaign: AOCS, 1995.

AOCS Da-2a-48: **Moisture and Volatile Matter, Air Oven Method.** 5ª ed., Champaign: AOCS, 1997.

ASTM - American Society for Testing Materials. **Standard Test Method for Kinetic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids, ASTM (D 445-97).** Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 2000.

ASTM - American Society for Testing Materials. **Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins, ASTM (D 1652-97)**. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 1997.

ASTM - American Society for Testing Materials. **Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels, ASTM (D 6371)**. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM - American Society for Testing Materials. **Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, ASTM (D 93)**. Annual Book of ASTM Standards, West Conshohocken, PA, 2002.

BALTACIOGLU H; BALKOSE, D. “**Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability on PVC-DOP plastigels**”, Journal of Applied Polymery Science. 74, 2488-2498, 1999.

CARRARETO, C; MARCOR, A; MIRANDOLA, A; STOPPATO, A; TONNON, S. **Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations**. Energy, 29, 2195-2211, 2004.

FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE. eV. **Biokraftstoffe basisdaten Deutschland**. 2008. Media Cologne Kummunikationsmedien: Hürth, 2008.

HINTZ, M. **SAE 30 Vs. SAE 20**. Acessado em abril de 2022. Disponível <http://www.ehow.com/facts_5904584_sae-30-vs_-sae-20.html>

HWANG, H. S; ADHVARYU, A; ERHAN, S. Z; **Preparation and properties of lubricant base stocks from epoxidized soybean oil and 2-ethylhexanol**. Journal American Oil Chemistry Society. 80, 811–815, 2003.

HWANG, H; ERHAN, S.Z. **Modification of Epoxidized Soybean Oil for Lubricant Formulations with Improved Oxidative Stability and Low Pour Point**. Journal American Oil Chemistry Society. 78, 1179–1184, 2001.

ISO 3448: 1975, **Industrial Liquid Lubricants**. Viscosity Classification, ISO: Geneva.

NAGENDRAMMA, P.; KAUL, S. **Development of ecofriendly/biodegradable lubricants**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 16, 764-774, 2012.

MACHADO, P. R.M. **Avaliação de Desempenho do Óleo de Soja Como Combustível para Motores à Diesel**. 2003. Dissertação. Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria – RS, 2003.

MARQUES, A. **Estudo do efeito da adição de diésteres em fluidos industrias de origem vegetal e suas propriedades**. Dissertação. Universidade de São Paulo, São Carlos. 2012.

MELO, M. A. R. **Monitoramento da estabilidade oxidativa no armazenamento do biodiesel metílico de soja/mamona e blendas em recipientes de vidro**. Dissertação. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009.

NEGI, P.; SINGH, Y.; TIWARI, K. **A review on the production and characterization methods of bio-based lubricants**. Materials Today: Proceedings. 46, 10503-10506, 2021.

PIANOVIC J. G. **Utilização de Misturas de Óleo Diesel e Ésteres Etílicos de Óleo de Soja como Combustíveis Alternativos: Análise do Desempenho e do Processo de Combustão no Motor Diesel**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Curitiba. Pontifícia Universidade Católica do Paraná -Departamento de Engenharia Mecânica, 2002.

SAE J300 to Viscosity Grades below SAE 20, **SAE International Journal of Fuels and Lubricants**, 3, 2, 1030-1040, 2010.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. **Biolubricants: raw materials, chemical modifications and environmental benefits**. *European Journal of Lipid; Science Technology*. 112: 519-530, 2010a.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. **Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester base stocks for biolubricant applications**. *Arabian Journal of Chemistry*. 112, 5, 519 – 530, 2010b.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. **Triester derivatives of oleic acid: The effect of chemical structure on low temperature, thermo-oxidation and tribological properties**. *Industrial Crops and Products*. 38, 107– 114, 2012.

SANTOS, E. H. **Síntese e Caracterização de Biolubrificantes a Partir do Óleo de Soja Refinado**. TCC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

SANTOS, R. B; SERRATE, J. W; CALIMAN, L. B; L. Jr, Valdemar; C.; Eustáquio V. R. **Estudo da transesterificação de óleo de soja com álcoois de cadeia de até quatro carbonos**. 31º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 2008.

SYAHIR, A. Z.; ZULKIFLI, N. W. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A.; ALABDULKAREM, A.; GULZAR, M.; KHUONG, L. S.; HARITH, M. H. **A review on bio-based lubricants and their applications**. *Journal of Cleaner Production*. 168, 997-1016, 2017.

SILVA, J. A. C. **Biodegradable Lubricants and Their Production Via Chemical Catalysis**. *Tribology - Lubricants and Lubrication*, 185-200, 2010.

TRINCHET, C. C.; MURRU, C.; GARCIA, M. E. D.; GONZALEZ, A. F.; LAINO, R. B. **Artificial Intelligence and fourier-transform infrared spectroscopy for evaluating water-mediated degradation of lubricant oils**. *Talanta*. 219, 121312, 2020.

INFLUÊNCIA DO MESOCARPO DE COCO BABAÇU NA FORMAÇÃO DE BIOFILMES ADITIVADOS COM COMPOSTOS ANTIOXIDANTES – CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*)

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 08/04/2022

Meyrelle Figueiredo Lima

Universidade Federal do Maranhão
São Luís- Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/3921464601801025>

Dennys Correia da Silva

Universidade Federal do Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/8567051112814180>

Audirene Amorim Santana

Universidade Federal do Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/7431678688628387>

Harvey Alexander Villa Vélez

Universidade Federal do Maranhão
<http://lattes.cnpq.br/9207609617198847>

RESUMO: Filmes biodegradáveis são produzidos a partir de polímeros naturais, principalmente polissacarídeos e proteínas com potencial aplicação na indústria farmacêutica e alimentícia. A incorporação do mesocarpo de coco babaçu além de conferir maior resistência ao filme, proporciona melhores propriedades físico-químicas. O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento do mesocarpo de coco babaçu e da incorporação de extratos de frutas, no caso o cupuaçu, a fim de lhes conferir atividade antioxidante durante o processo de confecção de filmes de carboidratos e proteínas, assim como caracterizar as interações sinérgicas entre os plastificantes orgânicos, a estrutura reticulada dos

carboidratos e proteínas e o poder plastificante da água e seus reflexos sobre as propriedades físicas de interesse para embalagens de alimentos e fármacos. O cupuaçu foi aliado a uma matriz de melhor rigidez, pois possui um alto teor de água, sendo necessária a utilização de uma matriz mais resistente. Os biofilmes apresentaram boa visibilidade, flexibilidade e facilidade de desprendimento do suporte. Altas concentrações de alginato de sódio, mesocarpo de coco babaçu e glicerol seriam ideais para uma futura produção de sacolas.

PALAVRAS-CHAVE: Biopolímeros; Coco babaçu; Cupuaçu; Antioxidante.

THE INFLUENCE OF BABAÇU COCONUT MESOCARP ON BIOFILMS FORMATION WITH ANTIOXIDANT COMPOUNDS - CUPUACU (*Theobroma grandiflorum*)

ABSTRACT: Biodegradable films are produced from natural polymers, mainly polysaccharides, and proteins with potential application in the pharmaceutical and food industry. The incorporation of babassu coconut mesocarp gives greater resistance to the film, and it also provides better physicalchemical properties. The objective of this work is to evaluate the behavior of the babassu coconut mesocarp and the incorporation of fruit extracts, in this case, cupuaçu, in order to provide them with antioxidant activity during the production process of carbohydrate and protein films. And also characterize the synergistic interactions between organic plasticizers, the cross-linked structure of carbohydrates and proteins, and the plasticizing power of water and its reflections on the physical properties of

interest for food and drug packaging. Cupuaçu was combined with a matrix that presented the best rigidity due to its high water content, requiring the use of a more resistant one. The biofilms showed good visibility, flexibility, and ease of detachment from the support. High concentrations of sodium alginate, babassu coconut mesocarp, and glycerol would be ideal for future bag production.

KEYWORDS: Biopolymers; Babassu Coconut; Cupuacu; Antioxidant.

1 | INTRODUÇÃO

O babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) é uma das mais importantes representantes das palmeiras brasileiras. Esta palmeira é nativa das regiões norte, nordeste e centro-oeste do Brasil. O Nordeste brasileiro possui uma área de cerca de 18 milhões de hectares plantados com babaçu, sendo que a maior parte está concentrada no estado do Maranhão. Ele tem 64 usos catalogados, dos quais cerca de uma dezena poderia ser economicamente viável; contudo, seu potencial continua inexplorado, devido à falta de escala e estrutura produtiva (Carraza et al., 2012).

O Cupuaçu pertence à família Sterculiaceae de denominação *Theobroma grandiflorum* schum. É uma fruta típica da Amazônia, mas também cultivada nos estados do Pará, Maranhão e Tocantins. Sua polpa possui um forte aroma e um notável sabor ácido, sendo empregada em doces no geral e possui maior comercialização quando congelada. Há diversos estudos científicos, tanto no Brasil quanto no exterior, que utilizam as sementes do cupuaçu e sua polpa para tratar doenças no trato gastrointestinal. Essas pesquisas apontam também o uso do cupuaçu como antioxidante e como base para desenvolvimento de produtos de beleza.

Pesquisas focadas no desenvolvimento de películas comestíveis/biodegradáveis baseada em polissacarídeos e proteínas como matrizes para ser utilizado como proteção de alimento e fármacos têm aumentado nos últimos anos. Filmes e recobrimentos comestíveis/biodegradáveis são aqueles formados a partir de polímeros naturais, de origem animal ou vegetal, como polissacarídeos, lipídios e proteínas e que quando lançados no meio ambiente, convertem-se em compostos simples, mineralizados, que, redistribuídos através dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre não agridem o biossistema.

Os filmes biodegradáveis são preparados geralmente pelo método casting pelo qual a solução aquosa é depositada numa superfície apropriada e secada posteriormente. A formação do filme envolve ligações inter e intramoleculares ou a reticulação das cadeias dos polímeros, formando assim uma rede tridimensional semi-rígida que retém e imobiliza o solvente. O grau de coesão depende da estrutura do polímero, do solvente usado, da temperatura e a presença de outras moléculas, como os plastificantes (Jiménez, 2007). A escolha do plastificante a ser adicionado aos filmes depende da compatibilidade deste com o polímero e o solvente utilizados, isto é, deve ser miscível no polímero e no solvente, de forma a evitar a separação prematura no decorrer do processo de secagem. A concentração

de plastificante usado na elaboração de filmes geralmente varia de 10 a 60g/100g de matéria seca de polímero, dependendo da flexibilidade desejável no filme (Guilbert et al., 1996).

Uma das tecnologias mais promissoras da área de embalagens e conservação de alimentos é a utilização de filmes e coberturas comestíveis formadas por polímeros incorporados de compostos naturais, que além de manter a qualidade e a segurança dos alimentos, conferem ao produto extensão da vida útil e proteção à inibição dos efeitos de oxidação do mesmo.

Este trabalho teve por finalidade avaliar o comportamento do mesocarpo de coco babaçu e da incorporação de extratos de frutas, caracterizar as interações sinérgicas entre os plastificantes orgânicos, a estrutura reticulada dos carboidratos e proteínas e o poder plastificante da água e seus reflexos sobre as propriedades físicas de interesse para embalagens de alimentos e fármacos.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matérias-Primas

Para a confecção dos filmes foi utilizado coco babaçu disponível na flora da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), cloreto de cálcio dihidratado (Merck – Alemanha), glicerol (Dinâmica Química Contemporânea LTDA), alginato de sódio puríssimo (Isofar) e polpa de cupuaçu proveniente da cidade de Anajatuba- Ma.

2.2 Elaboração dos Filmes

Os cocos babaçu foram lavados em água corrente para retirar as sujidades grosseiras (como areia, palha e materiais indesejáveis). Em seguida, foram retirados os mesocarpos e secados em estufa à vácuo a 105°C até obtenção de umidade menores que 3%, que são propícias a produtos em pó. Depois, foram triturados em moinhos de martelo, bola e faca e peneirados.

Os filmes foram confeccionados de acordo com metodologia estabelecida por Silva et al. (2016) e Santana et al. (2013), sendo obtidos segundo a técnica de *casting*, a qual consiste na preparação da solução filmogênica e aplicação conveniente da mesma em um suporte (placas de estireno, d=14 cm).

A espessura dos filmes foi controlada através da massa de solutos na solução filmogênica vertida no suporte (aproximadamente 50 ml). A secagem dos filmes foi a 40°C em estufa com recirculação de ar (Nova Ética, 400 1ND, Brasil) durante 18- 20 horas. Após a secagem, os filmes foram removidos do suporte e armazenados a uma umidade relativa de 52%.

2.3 Caracterização dos Filmes

Silva et al. (2016a) concluiu através de seus ensaios que os biofilmes preparados pela mistura de pectina e MCB apresentaram propriedades melhoradas quando comparadas aos filmes preparados a partir de pectina pura, apresentando variabilidade na aparência e facilidade de remoção dos moldes. A resposta obtida através de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para permeabilidade de água não foi influenciada ao nível de 10% de significância pelas variáveis independentes (alginato de sódio, mesocarpo de coco babaçu e glicerol) estudadas. Já as respostas umidade, solubilidade e espessura apresentam R² de 75%, 64% e 88%, respectivamente.

Foram utilizadas então nesse trabalho formulações chamadas de formulações ótimas, substituindo a pectina pelo alginato. A Formulação 1 possui maior quantidade de glicerol (5 ml) enquanto a Formulação 2 possui quantidade menor (1 ml), além da adição da polpa do cupuaçu em conjunto com a água destilada. O cupuaçu possui a função de antioxidante, fator proposto por Silva et al. (2016b). Após a confecção das duas formulações, testes de umidade (ω), solubilidade (S), espessura (δ), gramatura (G) e cinética de secagem foram realizados.

Conteúdo de umidade (ω): determinado por gravimetria usando estufa à vácuo a 105°C durante 24 h. O cálculo da umidade é expresso em fração de massa conforme a Equação 1:

$$\omega = \left(m_i - \frac{m_f}{m_i} \right) * 100 \quad (1)$$

onde ω é a porcentagem de umidade; m_i é a massa inicial do material e m_f é a massa final do material seco.

Solubilidade em água (S): A massa (m_i) de uma amostra dos filmes é quantificada e imersa em 50 ml de água destilada sob agitação (175 rpm) à 25°C por 24 h, utilizando-se uma mesa agitadora orbital (Tecnal, modelo TE-145, Brasil). Após esse tratamento, as soluções com as amostras são levadas à estufa para a determinação da massa seca final, m_f . A porcentagem de solubilidade foi calculada segundo Gontard através da Equação 2.

$$\%S = \left(m_i - \frac{m_f}{m_i} \right) * 100 \quad (2)$$

Espessura (δ): medida com micrômetro digital com resolução 0,001 mm (Mitutoyo, modelo MDC-25S, Japão).

Gramatura (G): foi determinada segundo SOBRAL (1999) pela pesagem de uma área definida do filme em balança analítica utilizando-se a Equação 3.

$$G = 100000 * \frac{P}{A} \quad (3)$$

Cinética de Secagem: Pedacos de filme contendo a solução polimérica foram pesados em intervalos de tempo predefinidos durante o processo de secagem (controle gravimétrico), a fim de avaliar a secagem cinética para cada condição. Os pedacos foram secos até atingir peso constante (estado de equilíbrio), observando-se diferentes tempos de secagem.

O teor final de umidade das películas compostas foi determinado no final do processo de secagem, sendo os resultados cinéticos representados em função do teor de umidade com base no peso seco, representado pela Equação 4.

$$RU = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (4)$$

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores obtidos para o conteúdo de umidade (ω) e solubilidade em água (S) dos filmes são mostrados na Tabela 1.

Formulações	ω (%)	S (%)
1	15,48 ± 0,01	49,67 ± 2,43
2	28,11 ± 0,01	69,34 ± 6,03

Média em triplicata ± desvio padrão.

Tabela 1: Conteúdo de umidade (ω) e Solubilidade em água (S) dos filmes contendo mesocarpo d coco babaçu.

Os filmes da Formulação 2 obtiveram maior resultado para umidade (ω) e solubilidade (S) do que os de formulação 1. Este fato ocorreu devido a menor quantidade de plastificante existente nesta formulação, o que permite um maior preenchimento de umidade e melhor solubilidade do filme, possibilitando a quebra das moléculas do polímero. Altos valores de solubilidade em água podem estar também relacionados à evaporação do plastificante durante o ensaio gravimétrico em estufa.

De acordo com a Tabela 2, não houve diferença entre as formulações em relação à gramatura dos filmes. Porém a formulação 1 apresentou maior espessura em relação a Formulação 2. Esse comportamento pode ser explicado pela presença do antioxidante (polpa de cupuaçu) nos filmes, o que causa maior rigidez nas suas ligações.

Formulações	G (g/cm ²)	δ (mm)
1	260,72 ± 0,81	0,37 ± 0,11
2	260,72 ± 0,81	0,33 ± 0,04

Média em triplicata ± desvio padrão.

Tabela 2: Gramatura (G) e espessura (δ) dos filmes contendo mesocarpo de coco babaçu.

Devido ao alto teor de água presente na polpa do cupuaçu, a cinética de secagem dos filmes foi realizada a uma temperatura de 80 °C. Na Figura 1, observa-se os gráficos das variações das razões de umidade para os filmes de formulação 1 e 2.

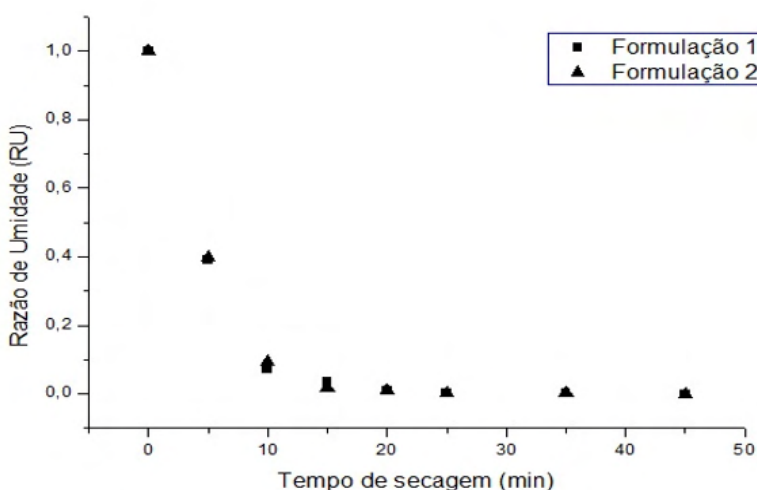


Figura 1: Variação da razão de umidade em função do tempo para os filmes contendo mesocarpo de coco babaçu.

É observada a influência do ar na cinética do processo sendo esperado que, quanto maior a temperatura, menor tempo para que a amostra se estabilize. As duas formulações apresentaram aproximadamente o mesmo comportamento da curva, porém a formulação 2 apresentou um maior teor de secagem devido ao fato de possuir uma menor quantidade de glicerol, o que ocasiona um maior preenchimento de água no meio poroso.

4 | CONCLUSÕES

Os biofilmes apresentaram boa visibilidade, flexibilidade e fácil de manusear (facilidade de desprendimento do suporte). A polpa do cupuaçu possui um alto teor de água, por isso foi necessário alia-lo a uma matriz de melhor rigidez, como o mesocarpo do

coco babaçu, para a confecção dos filmes biodegradáveis.

Apesar da formulação com menor quantidade de glicerol ser mais solubilizável e degradável, ela apresentou manualmente maior resistência aos filmes. A incorporação do extrato de cupuaçu aos filmes conferiu a eles uma maior resistência à solubilidade e uma maior espessura.

REFERÊNCIAS

CARRAZA, L. R.; SILVA, M. L. D. A.; ÁVILA, J. C. C. Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto do babaçu. Brasília: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2012.

GONTARD, N. GUILBERT, S. CUQ, J. L. Edible wheat gluten film: I. Influence of the main process variables on films properties of an edible using response surface methodology. Food Sci. Technol (Campinas), v. 57, p. 190, 1992.

JIMÉNEZ, E. N. Propriedades mecânicas e de barreira, solubilidade e microestrutura de filmes de farinha de amaranto modificada com epicloridrina ou misturada com poli (vinil álcool). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. Braz. J. Chem. Eng., v. 30, p. 835 – 845, 2013.

SILVA, D. C., SILVA, L. J.S., SANTANA, A.A., LOPES, I.A. Filmes de pectina incorporado de mesocarpo de coco babaçu. Anal do XXI Congresso de Engenharia Química. Fortaleza, 2016a.

SILVA, D. C.; PESSOA, M. A.; LIMA, M. F.; VÉLEZ, H. A. V. SANTANA, A.A. Estudo da modelagem de cinética de secagem da polpa de cupuaçu na produção de biopolímeros. Anal do 3º. Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros. Fortaleza, 2016b.

CATALISADORES QUE VIABILIZAM A TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA: UMA ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 11/04/2022

Priscila Pereira Silva

Engenharia Química, Universidade Federal do
Triângulo Mineiro
Uberaba – MG
<http://lattes.cnpq.br/5638976958537764>

Thaina Firmino Voltolini

Engenharia Química, Universidade Federal do
Triângulo Mineiro
Uberaba – MG
<http://lattes.cnpq.br/9309774371053781>

Evandro Roberto Alves

Engenharia de Alimentos, Universidade Federal
do Triângulo Mineiro
Uberaba – MG
<http://lattes.cnpq.br/7142325592005603>

RESUMO: Atualmente a obtenção de matrizes energéticas variadas é uma necessidade fundamental devido às instabilidades econômicas, sociais e climáticas, havendo grande demanda pela substituição dos recursos fósseis por fontes renováveis. O biodiesel é um combustível renovável que pode substituir o óleo diesel poluente derivado do petróleo, cuja obtenção é por meio da reação de transesterificação catalisada. A crescente demanda mundial por biodiesel resultou na necessidade da redução de custos de produção e o interesse de aprimorar sua cadeia produtiva, a fim de tornar todo o processo mais sustentável. Deste modo, a

procura por catalisadores heterogêneos mais eficientes e que possam ser reciclados após a catálise tem sido avaliada. Diversos compostos catalíticos ativos utilizados na transesterificação têm sido estudados, tais como zeólitas, resinas de troca iônica, bases orgânicas, hidróxidos duplos lamelares, óxidos e sais inorgânicos e também catalisadores obtidos por fontes naturais, como dolomita, casca de ovo e escamas de peixe. Parâmetros reacionais como tempo, temperatura, porcentagem de catalisador e rendimento foram analisados nesta revisão bibliográfica que avaliou dezessete trabalhos analisados, a fim de identificar as propriedades, aplicações e desempenho dos catalisadores.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, biocombustíveis, catalisador, sustentabilidade.

CATALYSTS THAT ENABLE HETEROGENEOUS TRANSESTERIFICATION: A LITERATURE REVIEW

ABSTRACT: Currently, obtaining varied energy matrices is a fundamental need due to economic, social and climatic instabilities, with a great demand for the replacement of fossil resources by renewable sources. Biodiesel is a renewable fuel that can replace the polluting diesel oil derived from petroleum, which is obtained through the catalyzed transesterification reaction. The growing worldwide demand for biodiesel resulted in the need to reduce production costs and the interest in improving its production chain, in order to make the entire process more sustainable. Thus, the search for more efficient

heterogeneous catalysts that can be recycled after catalysis has been evaluated. Several active catalytic compounds used in transesterification have been studied, such as zeolites, ion exchange resins, organic bases, lamellar double hydroxides, inorganic oxides and salts and also catalysts obtained from natural sources, such as dolomite, eggshell and fish scales. Reaction parameters such as time, temperature, percentage of catalyst and yield were analyzed in this bibliographical review that evaluated seventeen analyzed works, in order to identify the properties, applications and performance of the catalysts.

KEYWORDS: Biodiesel, biofuels, catalyst, sustainability.

1 | INTRODUÇÃO

O consumo crescente de combustíveis fósseis aumenta a liberação de gases tóxicos gerados durante a sua combustão, causando impactos ambientais significativos como aquecimento o global, poluição do ar, chuva ácida, dentre outros danos que prejudicam o meio ambiente e a saúde humana (VIEGAS; RAMOS; FERNANDES, 2018). A busca por biocombustíveis que amenizem esses impactos é relevante por preservar o planeta e melhorar a qualidade de vida (CORDEIRO et al., 2011). Além dos problemas ambientais, a instabilidade econômica apresentada no cenário atual levou ao aumento do preço do petróleo bruto e a dependência do dólar impactou diretamente o custo dos combustíveis fósseis, afetando serviços que utilizam essa fonte de energia, tais como os fretes, que tiveram reajustes significativos desde o início da pandemia ocasionada pelo Covid-19 (FERREIRA; VIEIRA, 2019). O biodiesel é um produto biodegradável derivado de biomassa renovável que não apresenta toxicidade e pode ser utilizado em motores a diesel, sendo considerado um substituto eficiente para o diesel derivado do petróleo. A substituição reduz os índices de gases tóxicos produzidos durante a combustão como o dióxido de carbono (CO_2), dióxido de enxofre (SO_2) e materiais particulados (RAMOS et al., 2008).

O biodiesel pode ser obtido por meio da reação de transesterificação, também denominada de alcoólise, ou pela esterificação de ácidos graxos livres, utilizando um catalisador homogêneo ou heterogêneo, o qual pode ser ácido, básico ou enzimático. A transesterificação ocorre na presença de um catalisador, triglicerídeos (óleos vegetais ou animais) com um álcool de cadeia simples (metanol ou etanol). Os produtos da reação são o éster (biodiesel) e o glicerol. A via mais comum de obtenção do biodiesel industrial é a transesterificação catalítica homogênea alcalina utilizando hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Sua viabilidade depende de baixos teores de ácidos graxos livres no óleo utilizado, a fim de evitar o consumo do catalisador e de baixa umidade no material graxo. Entretanto, a maior dificuldade do processo homogêneo é a etapa de purificação do biodiesel, em função dos monoésteres e da glicerina estarem contaminados com sais e sabões e também devido ao catalisador estar na mesma fase líquida da solução. O catalisador deve ser neutralizado para ser descartado de forma adequada. Todas essas etapas envolvem várias operações unitárias que encarecem o

custo de produção (CORDEIRO et al, 2011).

Os catalisadores heterogêneos não são corrosivos e apresentam vantagens como menor dificuldade de descarte no meio ambiente, facilidade de serem separados do produto final em comparação com catalisadores líquidos, proporciona maior rentabilidade ao processo reacional e, em alguns casos, possuem maior vida útil em relação aos homogêneos (LIU et al, 2008). Diante destas considerações, diversas pesquisas sobre o uso de catalisadores heterogêneos objetivando a transesterificação em escala industrial mais eficiente, econômica e ambientalmente correta têm sido realizadas. A natureza dos sítios ácidos ou básicos presentes nestes sólidos possibilitam sua atividade catalítica o que vai determinar seu potencial como catalisador (CORDEIRO et al, 2011). Desta maneira, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre os seguintes catalisadores heterogêneos: zeólitas, resinas de troca iônica, bases orgânicas, hidróxidos duplos lamelares, óxidos e sais inorgânicos e catalisadores obtidos por fontes naturais. A análise dos parâmetros reacionais foi importante para determinação das condições de operação e possibilidade de replicação, e foi realizada uma proposta experimental dando continuidade nas pesquisas sobre esse tema.

2 | METODOLOGIA

Nesta revisão bibliográfica foram selecionados artigos científicos e teses publicadas em periódicos, totalizando 17 trabalhos, a partir da busca no banco de dados do Google Acadêmico do período entre 2008 e 2021. Estes trabalhos se referem aos diversos tipos de potenciais catalisadores utilizados em reações de transesterificação, levando em consideração a temperatura, o tempo reacional, a razão molar (RM) de metanol e óleo, a agitação do sistema, a porcentagem de catalisador em relação ao peso do óleo e a avaliação de seus rendimentos. Assim, foi possível comparar a influência dos catalisadores estudados na obtenção do biodiesel e a viabilidade de produção industrial, levando em consideração a duração do processo e os custos envolvidos.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir de uma análise dos artigos publicados sobre a reação de produção do biodiesel via heterogênea foi possível identificar as principais estruturas catalíticas testadas. São elas: zeólitas, resinas de troca iônica, bases orgânicas, hidrotalcitas, óxidos e sais inorgânicos e catalisadores obtidos a partir de fontes naturais como a casca de ovo e escama de peixe.

Zeólitas

As zeólitas são um grupo de minerais que apresentam adsorção reversível de água e possuem capacidade de troca iônica. São aluminossilicatos hidratados naturais e sintéticos de estrutura tridimensional, cuja composição é de átomos de silício e alumínio ligados

por átomos de oxigênio dispostos em unidades tetraédricas de silício-oxigênio ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) e tetraedros de alumínio-oxigênio ($[\text{AlO}_4]^{5-}$) arranjados em uma estrutura cristalina (SOUZA, 2018). No entanto, o termo zeólitas vem sendo empregado para qualquer estrutura tridimensional que possui átomos tetraedricamente coordenados (átomos T) uns aos outros através de átomos de oxigênio compartilhados, onde o limite de densidade estrutural seja inferior a 21 átomos T por 1000 Å (CORDEIRO et al, 2011). As zeólitas normalmente são sintetizadas na forma sódica a partir da reação de sais, como Na^+ e uma fração desses cátions na estrutura final funcionarão como cátions de compensação. A referida estrutura apresenta acidez de Bronsted e Lowry e acidez de Lewis, sendo que a quantidade de sítios ácidos está relacionada à razão Si:Al. Quanto mais Al estiver presente na estrutura e maior a quantidade de cátions de compensação, maior será o número de sítios ácidos, sendo que estes conferem o efeito catalítico ao mineral (MORENO; RAJAGOPAL, 2009). Além disso, esses materiais são frequentemente utilizadas em processos industriais que envolvam catálise ácida, como catalisador ácido heterogêneo em reações de transesterificação a partir de óleos vegetais (CARDOSO et al, 2020). Seus sítios básicos ocorrem devido a ponte $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ e a permuta de hidrogênios por metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos. Para se intensificar os sítios catalíticos básicos utiliza-se a impregnação de óxidos desses metais alcalinos e alcalino-terrosos (CORDEIRO et al, 2011).

A zeólita Ba/USY que é impregnada com Ba foi estudada na reação de transesterificação etílica do óleo de soja refinado para a produção de biodiesel fornecendo rendimentos superiores a 97%. As reações ocorreram em um reator de aço inoxidável de elevada pressão com controle de temperatura e agitação. A razão molar foi 30:1 (álcool:óleo) com 10% de catalisador durante 24 horas a 200°C com agitação de 1000 rpm. Ao se impregnar a mesma zeólita com Sr, Sr/USY, o catalisador apresentou três vezes menos de quantidade de sítios básicos comparados à de Ba/USY, reduzindo consideravelmente na sua conversão de triglicerídeos. Ambos os catalisadores recuperados não apresentaram redução das atividades catalíticas no reuso em outros ciclos reacionais, o que pode tornar as reações economicamente viáveis (GHESTI et al, 2012).

Rendimento de 95,1% foi obtido com um catalisador misto composto por 35% de zeólita NaX e 65% de bentonita sódica, empregado na metanólise do óleo de girassol, com RM (Razão molar) de 6:1 (álcool:óleo), 10% de catalisador em relação ao peso do óleo, temperatura de 65°C e intervalo de tempo de 7 horas. Esta atividade catalítica em função da troca iônica é devida à elevada concentração de sítios básicos fortes incorporados pelo Na, aumentando seu rendimento. Além de o sistema proporcionar elevados rendimentos, as propriedades físicas e químicas do biodiesel produzido como a acidez, o teor de água e a viscosidade cinemática satisfizeram os padrões europeus. (RAMOS et al, 2008).

Resinas de troca iônica

Resinas de troca iônica são formadas por polímeros reticulados que podem assumir

caráter ácido ou básico, responsáveis por permutas catiônicas ou aniônicas com a solução de contato. São muito empregadas na catálise heterogênea (CARDOSO et al, 2020). Estas são matrizes poliméricas insolúveis, em que a capacidade trocadora de íons é devido às cargas fixas presentes no esqueleto polimérico, que podem ser positivas ou negativas. O método mais empregado para seu preparo é a síntese da matriz polimérica seguida da introdução dos grupos funcionais responsáveis pela troca iônica, como $(-\text{SO}_3^-)$, $(-\text{COO}^-)$ e $(-\text{PO}_3^-)$ em resinas catiônicas e os grupos funcionais $(-\text{NH}_3^+)$, $(=\text{NH}_2^+)$ e $(-\text{NR}_3^+)$ em resinas aniônicas (OLIVEIRA, 2010). Na aplicação de catálise heterogênea, principalmente em meios não polares, as resinas macroporosas são as mais utilizadas. Isto se deve ao fato de as resinas convencionais (microporosas) terem os sítios ativos inacessíveis aos reagentes, dificultando o processo da catálise, principalmente para triglicerídeos de alto peso molecular. Dentre as vantagens da utilização de resinas macroporosas, a boa resistência físico-química e a elevadas temperaturas, estabilidade à oxidação, facilidade de acesso a moléculas de grande peso molecular e pequena variação de volume na transição de um meio polar para o apolar são atrativas. Entretanto, as principais desvantagens são a menor capacidade de troca iônica, baixa eficiência e elevado custo de regeneração (REZENDE et al, 2005).

A resina de troca aniônica Indion 810 é macroporosa, fortemente básica e apresenta grupos funcionais de amônio quaternário em sua matriz composta por poliestireno, os quais conferem a basicidade. A transesterificação etílica do óleo de pongâmia não comestível foi realizada a 75°C em pressão atmosférica durante 1 hora. A razão molar foi 9:1 (etanol:óleo) e a mistura reacional continha 2% em peso de catalisador. Nessas circunstâncias o rendimento reacional foi de 85%, refletindo em um bom desempenho reacional (JAYA; SELVAN; VENNISON, 2015). Na sulfonação da resina é utilizado poli divinilbenzeno (DVB). As resinas macroporosas que foram sintetizadas com 100% de DVB e submetidas à reação de transesterificação sob refluxo com RM 100:1 (álcool:óleo) com 1g de resina em temperaturas que variam entre 63-65,8°C, foram observados rendimentos superiores a 90%, no entanto, resinas sintetizadas com quantidades inferiores de DVB apresentaram aglomerações com porosidade inferior, resultando em um menor rendimento (REZENDE et al, 2008).

Outra abordagem envolvendo resinas de troca iônica foi feita com as resinas aniônicas Amberlyst A26 e A27 e a resina catiônica Ameberlyst 15. As reações de transesterificação metílica foram estudadas em um reator de tanque agitado com um condensador de refluxo a 600 rpm, com RM 6:1 (álcool: óleo), com 1% de catalisador em relação ao peso do óleo, à pressão atmosférica e temperatura constante de 60°C, durante 8 horas. Sabe-se que a conversão aumenta com o tempo de reação e com a temperatura, porém temperaturas elevadas excedem o ponto de ebulição do CH_3OH e intervalos de tempos superiores tornaria a produção impraticável industrialmente. Nestas condições as resinas Amberlyst A26 e A27 obtiveram rendimentos de apenas 0,1% e 0,4%, respectivamente, e a resina Amberlyst 15

de 0,7%. Os autores concluíram que as condições propostas não foram eficazes para a produção de biodiesel (VICENTE et al, 1998).

Entretanto, outro estudo apontou um rendimento de 100% para a resina Amberlyst A26 na transesterificação do óleo de soja para produção de ésteres metílicos com as condições reacionais RM 150:1 (álcool: óleo), entre 12,5 a 50% de catalisador em relação ao óleo, durante 8 horas, a uma temperatura de 65°C e rotação de 300 rpm. (OLIVEIRA, 2010). Nesse contexto, foi notável o avanço da ciência frente a diferença significativa de rendimento reacional descrita nos artigos publicados entre 1998 e 2010, demonstrando um avanço de 0,1% para 100% em trabalhos que utilizaram o mesmo catalisador, cuja principal diferença reacional foi a razão molar de metanol e óleo e a porcentagem de catalisador. A catálise heterogênea necessita de condições mais energéticas para obter melhor rendimento, tais como elevada temperatura, intervalo de tempo reacional superior a 8 h e elevadas razões molares álcool/óleo, oscilando entre 20:1 e 800:1 (REZENDE et al, 2005).

Bases orgânicas

De acordo com a Teoria de Ácidos e Bases de Bronsted, a base é uma substância aceitadora de próton e, para isso apresenta pares de elétrons livres. Bases não-iônicas foram testadas como catalisador na reação de transesterificação de óleos vegetais a fim de obter condições reacionais brandas (COSTA, 2011). Entre elas se destacaram as guanidinas que possuem basicidade semelhante aos hidróxidos alcalinos e podem ser heterogeneizadas em polímeros orgânicos. Guanidinas são compostos puros cristalinos com estrutura geral do tipo (R1R2N) (R3R4N) C=N-R5, sendo considerada uma classe de catalisadores alternativos (CARDOSO et al, 2020). A 1,1,3,3-tetrametilguanidina, obtida pela fixação de tetrametilguanidina na superfície de gel de sílica, resultou em rendimento de 86,73% na produção de ésteres metílicos. As condições reacionais foram RM 10:1,5 (álcool:metanol), 5% de catalisador em relação à massa pesada, temperatura de 80°C e 3 horas. A recuperação do catalisador possibilitou sua reutilização nove vezes, com eficiência catalítica próxima de 62%, satisfazendo princípios da Química Verde (FARIA et al, 2008).

Outra abordagem sobre esses catalisadores orgânicos foi realizada com a peneira molecular SAC-15 incorporada com alumínio. Trata-se de um silicato com estrutura mesoporosa, no qual a substituição do silício por alumínio possibilita o ajuste da acidez favorecendo a reação. As reações de transesterificação etílica com óleo de soja foram efetuadas em um reator batelada na ausência de agitação, e com ajuste da temperatura em estufa a 200°C. A razão molar foi 12:1 (etanol:óleo) e a mistura reacional continha 5% de catalisador em relação ao peso do óleo. Nesse trabalho, a atividade catalítica do catalisador foi 96,5%, confirmando sua atividade para a conversão de biodiesel (MARINHO et al, 2016).

Hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) sintéticos ou naturais também designados

por “argilas aniônicas” quando possuem espécies aniônicas em seu domínio interlamelar ou “argilas catiônicas” quando as espécies são catiônicas. No último caso, é usado em materiais constituídos por camadas carregadas negativamente de alumino silicatos com cátions de Al ocupando o sítio do Si ou cátions divalentes (Mg^{2+} e Ca^{2+}) ocupando o sítio do Al, os quais apresentam grande potencial como catalisadores. Outras designações também são comuns, como “compostos do tipo hidrotalcita”, que é uma argila aniônica natural de ânions carbonato intercalados com as lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio (CREPALDI; VALIM, 1998). O sistema de hidrotalcita $Mg-Al-CO_3$ foi estudado como potencial catalisador sólido para a transesterificação metílica do óleo de algodão refinado, juntamente com ácido proveniente do óleo de algodão, cuja acidez é imprescindível para a eficiência da reação. A mistura foi efetuada a uma proporção de 6:1 (álcool:óleo), com 1% de catalisador em peso do óleo, a temperaturas e pressões variando de 180-210°C e 2200-2900 kPa, respectivamente, durante 3 horas, obtendo-se uma conversão de 99%. Para evitar oxidação, o sistema foi mantido em atmosfera de N_2 (BARAKOS; PASIAS; PAPAYANNAKIS, 2008).

As atividades catalíticas dos óxidos estruturados provenientes da calcinação dos HDLs em camadas de Li/Al, Mg/Al e Mg/Fe foram estudadas na transesterificação metílica do tributirato de glicerila sob condições reacionais de 1 g de catalisador, em proporções de 600 mmol de metanol e 20 mmol de óleo, a 65°C durante 3 horas em um reator agitado sob refluxo. Os sistemas Li/Al apresentaram rendimentos superiores a 98% e os sistemas Mg/Al e Mg/Fe de 32 e 23,9%, respectivamente. Os sítios básicos do Li e do Mg combinados com a porosidade adequada possibilitam que os HDLs atuem como catalisadores no processo de produção de biodiesel (SHUMAKER et al, 2008).

Um estudo mais recente utilizando HDLs em camadas de Mg/Al proporcionou rendimento de 71,76% na transesterificação etílica utilizando o óleo de soja em uma reação com intervalo de tempo reacional de 1 hora, 8% de catalisador em relação ao peso do óleo, com razão molar de 10:1 (etanol:óleo) a 65°C. Esse fato demonstrou a importância da continuidade dos estudos dos catalisadores e a avaliação das condições reacionais que podem ser variáveis do processo, tais como o método de síntese do catalisador, e parâmetros reacionais como tempo, temperatura, porcentagem de catalisador e razão molar (LIMA et al, 2020).

Óxidos e sais inorgânicos

Os óxidos inorgânicos, simples ou mistos, foram estudados como catalisadores heterogêneos para obtenção de biodiesel e sua obtenção provém da calcinação de sais, juntamente com o óxido desejado (KNOTHE, 2006). Cátions e ânions compõem a estrutura dos óxidos metálicos, conferindo os comportamentos de ácido e base de Lewis, respectivamente (COSTA, 2011). Essa característica confere o potencial catalítico deste material. O composto inorgânico trióxido de molibdênio (MoO_3) foi suportado na estrutura

micro-mesoporosa MCM-22/MCM-41 com o objetivo de ser utilizado como catalisador heterogêneo na transesterificação metílica do óleo de soja em um reator batelada. Para a obtenção da base sólida, a zeólita MCM-22 foi adicionada no gel MCM-41 e o MoO_3 foi impregnado ao suporte conferindo a presença de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted ao catalisador. Foi obtido 100% de conversão dos triglicerídeos ao se incorporar 15% de MoO_3 à base sólida, em reação que ocorreu em 3 horas, a 150°C , com rotação de 500 rpm sob pressão autógena. A mistura reacional continha razão molar 20:1 (álcool:óleo) com 3% de catalisador em relação ao peso do óleo (SILVA et al, 2019).

O metóxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ também foi estudado como um potencial catalisador na transesterificação do óleo de soja. O composto apresenta propriedade básica forte e sua estrutura é composta por poros moderados a grandes (10-1000 nm). Apesar de a conversão aumentar com o aumento da concentração do catalisador, o excesso torna a difusão externa uma etapa limitante, tendo sido identificado que a porcentagem de catalisador ideal em relação à massa de material graxo foi a de 2%. O intervalo de tempo reacional foi de 2 horas e, após o efeito da temperatura ter sido avaliado concluiu-se que o valor ótimo foi de 65°C . Como o aumento da temperatura eleva a taxa de conversão, o ponto de ebulição do CH_3OH não pode ser ultrapassado, pelo fato de restringir a reação apenas à interface das bolhas gasosas, o que promove o aumento considerável do tempo reacional. A razão molar também foi verificada, tendo sido utilizado um excesso de CH_3OH . O melhor resultado foi para a proporção em volume de 1:1 para metanol e triglicerídeo (LIU et al, 2008). Um aspecto que faz com que o $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ se destaque entre outros catalisadores sólidos é a sua capacidade de reuso mantendo a capacidade catalítica superior a 90%, mesmo após 20 usos da mesma amostra, o que lhe confere elevada estabilidade na reação de transesterificação (LIU et al, 2008).

Fontes naturais

Casca de ovo

A casca de ovo é um resíduo pouco valorizado, cuja principal finalidade na agricultura é a correção de pH de solos ácidos. Entretanto, apresenta um potencial valor econômico por amenizar a poluição causada ao meio ambiente e substituir a rocha calcária, que é natural e não renovável (OLIVEIRA et al, 2009). Catalisadores heterogêneos podem ser formados a partir da casca de ovo por apresentar o Ca como principal componente, um metal alcalino-terroso de propriedades básicas. Após alguns processos de preparo da casca do ovo, como limpeza, trituração, maceração e calcinação, obtém-se o carbonato de cálcio (CaCO_3). Ao realizar a mistura física do CaCO_3 com o óxido de ferro III (Fe_2O_3) e realizar o processo de sinterização, é possível obter a ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) que é um potencial catalisador na reação de transesterificação (HILLESHEIN Jr. et al, 2017). Sua estrutura é do tipo perovskita, a qual apresenta propriedades magnéticas, ópticas e elétricas e seu potencial de catálise está relacionado aos seus sítios ativos básicos (KAWASHIMA;

MATSUBARA; HONDA, 2008).

Hilleshein Jr. e colaboradores utilizaram a ferrita de cálcio para a obtenção de biodiesel em um sistema batelada aquecido com jaqueta a 60°C, acoplado a um condensador de refluxo, durante 10 horas. A razão molar foi 10 g:2,6 g (óleo:metanol), tendo sido utilizado 1g de catalisador sob agitação magnética. Desta forma, o rendimento foi de 83,57%, demonstrando o potencial catalítico (HILLESHEIN Jr. et al, 2017). Outro estudo utilizando o mesmo catalisador foi realizado variando-se o intervalo de tempo reacional e comparando com os teores de ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos. Foram realizados quatro experimentos a 64°C, com razão molar 7:1 (metanol:óleo) e 8% de catalisador (SANTIAGO; MARTINS; CARDOSO, 2014). Os rendimentos obtidos para as durações de 3, 5, 7 e 10 horas foram avaliados e, pode-se analisar que o rendimento aumenta após 7 horas de reação e no decorrer de 10 horas de reação, os teores de ésteres metílicos atingem 99%. Ao comparar os dois estudos abordados neste tópico foi possível notar que o aumento do metanol, juntamente com a quantidade de catalisador, possibilitou uma elevação de aproximadamente 15% no rendimento, durante um mesmo período reacional.

Dolomita

A dolomita é um mineral abundante encontrado na natureza na forma de rochas sedimentares continentais e marinhas e também rochas metamórficas. Sua formação provém da substituição, por meio de troca iônica. O Mg passa a ocupar o lugar do Ca no calcário (CaCO_3), assim, a dolomita apresenta em sua composição um carbonato duplo de cálcio e de magnésio assumindo a seguinte fórmula $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (CORREIA et al, 2015). Para utilizá-la como catalisador realiza-se o processo de calcinação, no qual os carbonatos irão se decompor em óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO), os quais apresentam caráter básico, responsável pela atividade catalítica (CARDOSO et al, 2020). A transesterificação utilizando óleo de canola foi estudada ao se aplicar o catalisador proveniente da dolomita. Foi possível identificar que a temperatura de calcinação do mineral influenciou diretamente no rendimento reacional. Nos testes em que não houve calcinação ou que esta foi efetuada a 500 e 600°C, não foram observadas conversões significativas. No entanto, para temperaturas de 700, 850 e 900°C houveram conversões de 73,23, 91,78 e 84,63%, respectivamente. As condições reacionais foram: razão molar 6:1 (metanol:óleo de canola), na temperatura de refluxo do metanol (67,5°C), 3% de catalisador em relação ao peso do óleo, intervalo de tempo reacional de 3 horas (ILGEN, 2011). Um ponto interessante neste estudo foi a temperatura de decomposição do MgCO_3 de 300°C, e a do CaCO_3 de 825°C. Sendo assim, como os rendimentos mais elevados ocorreram próximos à temperatura de decomposição do CaCO_3 , e que abaixo desta temperatura, as conversões foram bem reduzidas, pode-se afirmar que o CaO foi o óxido com melhor potencial catalítico na reação de transesterificação do óleo de canola. Neste trabalho também foi avaliada a capacidade de reutilização do catalisador, tendo sido identificado que o mesmo não

apresenta alteração na atividade catalítica até o terceiro uso. Entretanto, houve redução do rendimento para 75% e antes do quinto reuso o catalisador recuperado passou por outro processo de calcinação e atingiu o rendimento de 81,78% (ILGEN, 2011).

Este mesmo catalisador foi utilizado para analisar a transesterificação do óleo de girassol além do óleo de canola. Igualmente à pesquisa de Ilgen, a calcinação foi realizada a 850°C durante 3 horas, e o catalisador pode ser reutilizado três vezes sem decréscimo no rendimento. A razão molar (metanol:óleo) para o óleo de canola também foi 6:1, e para o óleo de girassol 9:1. A temperatura manteve-se constante em 60°C durante 4 horas, sob agitação de 1000 rpm e a porcentagem de catalisador em relação à massa de óleo foi de 1% para o óleo de canola e 2% para o óleo de girassol. Os rendimentos máximos para as reações utilizando óleo de girassol e de canola foram 98,81% e 96,52%, respectivamente. Também foi estabelecido que a partir de 1 kg de dolomita pode-se obter 55,88 kg de biodiesel derivado do óleo de canola e 27,19 kg de biodiesel proveniente do óleo de girassol (CORREIA et al, 2015). Fazendo uma comparação entre as pesquisas de Ilguer e Correia foi possível identificar que mesmo em temperaturas brandas e menor porcentagem de catalisador, o rendimento de, aproximadamente 7% na transesterificação do óleo de canola foi obtido ao aumentar o tempo da reação em 1 hora.

Escamas de peixe

As escamas de peixe são resíduos pesqueiros com pouca ou nenhuma finalidade. Toneladas são descartadas diariamente em aterros sanitários ou lixões, prejudicando o meio ambiente, entretanto, a utilização como um potencial catalisador é vantajosa por ser economicamente viável e ecologicamente correto. Substâncias inorgânicas e orgânicas, como a hidroxiapatita e o colágeno tipo I estão presentes na maioria de sua estrutura (CARDOSO et al, 2020). Escamas de peixe (*L.rohita*) foram testadas na reação de transesterificação metílica do óleo de soja para análise da sua atividade catalítica. Após as escamas serem limpas, foram moídas e calcinadas a 997,42°C durante 2 horas, gerando o β -Ca₃(PO₄)₂ que é proveniente da hidroxiapatita. A reação foi realizada em um reator acoplado a dois condensadores sob agitação de 500 rpm, a temperatura manteve-se constante em 70 °C durante 5 horas, cuja razão molar ideal foi 6,27:1(metanol:óleo) com 1,01% de catalisador em peso do óleo. Pode-se obter um rendimento de ésteres metílicos de 97,73%. O catalisador pode ser reutilizado mais 5 vezes, ou seja, manteve sua atividade catalítica durante 30 horas de reação sem perdas significativas. Essa estabilidade pode estar relacionada a sua elevada basicidade. Desta maneira, as escamas de peixe tratadas se mostraram como um excelente catalisador para a obtenção de biodiesel de forma econômica e sustentável (CHAKRABORTY; BEPARI; BANERJEE, 2011).A seguir, será apresentada a **Tabela 1**, na qual está demonstrado de forma resumida as classes dos catalisadores mencionados nesse trabalho.

Classe	Catalisador Heterogêneo	RM álcool/ óleo	T(°C)	t (h)	Quantidade de catalisador (m/m %)	Teor de éster (%)	Referência
zeólitas	Ba/USY	30:1	200	24	10	97	GHESTI et al, 2012
	35% Nax e 65% bentonita sódica	6:1	65	7	10	95,1	RAMOS et al, 2008
Resinas de troca iônica	Amberlyst A26	150:1	65	8	12,5	100	OLIVEIRA, 2010
	Indion 810	9:1	75	2	2	85	JAYA; SELVAN; VENNISON, 2015
	Resinas sulfonadas	100:1	63-65	8	1g	97	REZENDE et al, 2008
Bases orgânicas	SAC-15	12:1	200	24	5	96,5	MARINHO et al, 2016
	1,1,3,3-tetrametilguanidina	1,5:10	80	3	5	86,73	FARIA et al, 2008
Hidróxidos duplos lamelares	Mg-Al-CO ₃	6:1	180-210	3	1	99	BARAKOS; PASIAS; PAPAYANNAKIS, 2008
	Li/Al	600:20	65	3	1g	98	SHUMAKER et al, 2008
	Mg/Al	10:1	65	1	8	71,76	LIMA et al, 2020
Óxidos inorgânicos	MoO ₃	20:1	150	3	3	100	SILVA et al, 2019
	Ca(OCH ₃) ₂	1:1	65	2	2	98	LIU et al, 2008
Fontes naturais	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	10:2,6	60	10	1g	83,57	HILLESHEIN Jr. et al, 2017
	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	7:1	64	10	8	99	SANTIAGO; MARTINS; CARDOSO, 2014
	Dolomita (canola)	6:1	67,5	3	3	91,78	ILGEN, 2011
	Dolomita (canola)	6:1	60	4	1	99,81	CORREIA et al, 2015
	Dolomita (girassol)	9:1	60	4	2	96,52	CORREIA et al, 2015
	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	6,27:1	70	1,01	5	97,73	CHAKRABORTY; BEPARI; BANERJEE, 2011

Tabela 1. Resumo dos catalisadores utilizados, suas condições reacionais, rendimento e referências.

4 | CONCLUSÕES

Na análise dos artigos científicos desta análise bibliográfica foram selecionados catalisadores heterogêneos de diferentes classes, suas propriedades, influência no rendimento com variações dos parâmetros reacionais e reutilização. Foi possível identificar que os catalisadores podem ser provenientes de minerais, polímeros, substâncias naturais, dentre outros e o que determina a sua atividade catalítica são os sítios básicos ou ácidos. Inicialmente, foi possível observar que o preparo do catalisador é uma etapa fundamental para a eficiência da reação. A morfologia do catalisador como a porosidade e o grau de inchamento é de grande importância por facilitar ou não o acesso dos reagentes aos sítios ativos, viabilizando a catálise. Alguns catalisadores exigem a etapa de calcinação para a geração dos sítios ativos. Se forem estáveis e não se dissociarem no álcool, apresentam vida útil prolongada podendo ser reciclado, mantendo a atividade catalítica. A razão molar

influencia diretamente no rendimento reacional. O aumento da concentração de álcool pode favorecer a reação de transesterificação, porém se for elevada, desloca o equilíbrio, reduzindo o rendimento. Temperaturas elevadas também colaboram com o rendimento reacional, no entanto, se ultrapassar o ponto de ebulição do álcool, a reação se restringe à interface de bolha, aumentando consideravelmente o tempo reacional. Apesar do aumento da concentração de catalisador favorece a reação de transesterificação, o excesso pode tornar a difusão externa uma etapa limitante do processo. O intervalo de tempo reacional é um parâmetro relevante, sendo imprescindível alcançar elevadas conversões em menor tempo, a fim de reduzir os custos de produção. Cada tipo de catalisador apresenta parâmetros reacionais diferentes, porém é possível identificar que a catálise heterogênea necessita de condições energéticas, como temperatura suficiente para obter rendimento significativo, recomendando a necessidade de um estudo de parâmetros específicos de cada catalisador para a otimização do processo reacional.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; MORENO-TOST, R.; POVES, M. Z.; GRANADOS, M. L. (2007). Lixiviação de potássio durante a transesterificação de triglicerídeos usando catalisadores $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 12, p. 2074-2080, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.04.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736707001410>. Acesso em 08 nov. 2021.
- BARAKOS, N.; PASIAS, S.; PAPAYANNAKIS, N. Transesterification of triglycerides in high and low quality oil feeds over an HT2 hydrotalcite catalyst. **Bioresource Technology**, v. 99, n.11, p. 5037-5042, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407007481>. Acesso em 08 nov 2021.
- CARDOSO, T. S.; SANTOS, R. A.; COSTA, R. T. T.; AVIZ, E. O.; ARAÚJO, J. F.; SILVA, A. P., et al. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. **Brazilian Applied Science Review**, v. 4, n. 1, p. 240-276, 2020. DOI: 10.34115/basrv4n1-016. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Josiney-Araujo/publication/339565785_Brazilian_Applied_Science_Review_Uma_revisao_da_utilizacao_de_catalisadores_heterogeneos_para_a_producao_de_biodiesel_A_review_of_the_use_of_heterogeneous_catalysts_for_the_production_of_biodiesel/links/5e5d07af92851cefa1d51e47/Brazilian-Applied-Science-Review-Uma-revisao-da-utilizacao-de-catalisadores-heterogeneos-para-a-producao-de-biodiesel-A-review-of-the-use-of-heterogeneous-catalysts-for-the-production-of-biodiesel.pdf. Acesso em 03 nov. 2021.
- CHAKRABORTY, R. ; BEPARI, S. ; BANERJEE, A. Aplicação da escala de resíduos de peixes calcinados (Labeo rohita) como catalisador heterogêneo de baixo custo para síntese de biodiesel. **Tecnologia Bioresource**, v. 102, n. 3, pág. 3610-3618, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.123>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410017797>. Acesso em 09 nov. 2021
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. D.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/qn/a/6SJ5B5tn79sgbkjZ9RZdZ3m/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 03 nov. 2021.

CORREIA, L. M.; CAMPELO, N. S.; NOVAES, D. S.; CAVALCANTE Jr., C.L.; CECILIA J. A.; CASTELLÓN, E. R.; VIEIRA, R. S. Caracterização e aplicação de dolomita como precursor catalítico de óleos de canola e girassol para produção de biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 35-43, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.097>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715001345>. Acesso em 09 no. 2021.

COSTA, P. P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. **Embrapa Agroenergia- Documentos (INFOTECA-E)**. 2011. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/918436/1/doc07.pdf>. Acesso em 06 nov. 2021.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química nova**, v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/w8VrMpGjTYmT8WhWzrxHjK/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em 08 nov. 2021.

FARIA, E. A.; RAMALHO, H. F.; MARQUES, J. S.; SUAREZ, P. A.; PRADO, A. G. Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, n. (1-2), p. 72-78, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.021>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07007429>. Acesso em 06 nov. 2021.

FERREIRA, M. D. P.; VIEIRA FILHO, J. E. R.(org.). Política de preços dos combustíveis. **Diagnóstico e desafios da agricultura brasileira**. Ipea Editora, 2019. cap. 8, p. 207-228.

Ghesti, G. F.; Macedo, J. L. D.; Dias, J. A.; Dias, S. C. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Química Nova**, v. 35, p. 119-123, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000100022>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/N9rwY98Xqscpk3zPZZKxvXK/?lang=pt>. Acesso em 15 nov. 2021.

HILLESHEIN JR., J., et al. Síntese de biodiesel via catálise heterogênea a partir de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ produzido a partir de material residual e laboratorial - **XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica** UFSCar – São Carlos – SP, 2017. Disponível em: https://web.archive.org/web/20180719165158id_/http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2017/054.pdf. Acesso em 09 nov. 2021.

ILGEN, O. Dolomita como catalisador heterogêneo para transesterificação de óleo de canola. **Tecnologia de Processamento de Combustível**, v. 92, n. 3, pág. 452-455, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.10.009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382010003577>. Acesso em 09 nov. 2021.

JAYA, N.; SELVAN, B.; VENNISON, S. Synthesis of biodiesel from pongamia oil using heterogeneous ion-exchange resin catalyst. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 121, p. 3-9, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.035>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651315300427>. Acesso em 17 nov. 2021.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 1, p. 61-66, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.025>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S13858947050004122>. Acesso em 03 nov. 2021.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Desenvolvimento de catalisadores de base heterogênea para produção de biodiesel. **Tecnologia Bioresource**, v. 99, n. 9, pág. 3439-3443, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.009>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407006323>. Acesso 09 nov. 2021.

KNOTHE, G. Analisando biodiesel: padrões e outros métodos. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 83, n. 10, p. 823-833, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-006-5033-y>. Disponível em: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-006-5033-y>. Acesso em 08 nov. 2021.

LIMA, Bruno Felipe Bernardo de et al. Síntese de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleo de soja etílico catalisado por hidróxidos duplos lamelares (HDL). 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/7739>. Acesso em 17 nov. 2021.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H. Metóxido de cálcio como catalisador de base sólida para a transesterificação de óleo de soja em biodiesel com metanol. **Fuel**, v. 87, n. 7, p. 1076-1082, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.059> Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236107003109>. Acesso em 03 nov. 2021.

MARINHO, J. C. et al. Catalisadores do tipo SBA-15 e AL-SBA-15 usados na reação de transesterificação do óleo de soja com etanol para produção de biodiesel em reator batelada sem agitação. 2016. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/327>. Acesso em 17 nov. 2021.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200044>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/JHtZL9Sr8FyzRnVtXJx6dpG/?lang=pt>. Acesso em 03 nov. 2021.

MULLER, J. M. **A influência do processo de desaluminação na estrutura, acidez e propriedade catalítica de zeólitas**. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, p. 14. 2017.

NI, J.; MEUNIER, F. C. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, n. 1, p. 122-130, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.019>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07005704>. Acesso em 03 nov. 2021.

OLIVEIRA, E. V. A. **Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catálises homogênea e heterogênea**. 131 p. Dissertação (Mestrado em Química ambiental; Polímeros) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. Valorização de resíduos sólidos: casca de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos. **Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change, São Paulo**, 2009. Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sexoes/6a/1/e.%20r.%20amante%20-%20resumo%20exp%20-%206a-1.pdf>. Acesso em 09 nov. 2021.

POZZO, D. M. **Aplicação de diferentes zeólitas como catalisadores heterogêneos para a síntese de ésteres alquílicos**. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, p. 23. 2018.

RAMOS, M. J.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; ROMERO, R.; PÉREZ, A. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 346, n. 1-2, p. 79-85, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X08003104>. Acesso em: 03 nov. 2021.

REZENDE, S. M.; CASTRO, R. M.; REID, M. G.; SILVA Jr, P. L.; COUTINHO, F. M.; SAN, R. A. D. S., et al. Transesterification of vegetable oils promoted by poly (styrene-divinylbenzene) and poly (divinylbenzene). **Applied catalysis A: general**, v. 349, n. 1-2, p. 198-203, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.030>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X08004821>. Acesso em 03 nov. 2021.

REZENDE, S. M.; SOARES, B. G.; COUTINHO, S. F.; REIS, S. C. M.; REID, M. G.; LACHTER, E. R. et al. Aplicações de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de janeiro, v. 15, n. 3, p. 186-192, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000300008>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/p39mgQWnjsyF5ZvSWNnQmDL/abstract/?lang=pt&format=html>. Acesso em: 03 nov. 2021.

SANTIAGO, T. S. A.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L. Síntese de catalisador do tipo perovskita para produção de biodiesel. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 1, p. 520-522, 2014. DOI: 10.5151/chemeng-cobec-ic-05-rc-099. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/sntese-de-catalisador-do-tipo-perovskita-para-produo-de-biodiesel-11122>. Acesso em 09 nov. 2021.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R. M.; GELBARD, G. Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 99, n.2, p. 65-70, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00039-9](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00039-9). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1381116995000399>. Acesso em 06 nov. 2021.

SHUMAKER, J. L.; CROFCHECK, C.; TACKETT, S. A.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; MORGAN, T.; JI, Y.; TOOPS, T. J. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p. 120-130, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.010>. Disponível em <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308000386>. Acesso em 08 nov. 2021.

SILVA, André Miranda da et al. Avaliação do MoO₃ suportado em material microporoso na reação de transesterificação do óleo de soja. 2019. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/12620>. Acesso em 17 nov. 2021.

SOUZA, V. C. **Estudo das propriedades de zeólitas naturais modificadas por tratamentos ácidos e/ou básicos**. 2018. 5 p. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2018.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Appl Catal A: Gen**, v. 257, n. 2, p. 213-223, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.07.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X03006859>. Acesso em 03 nov. 2021.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Industrial crops and products**, v. 8, n. 1, p. 29-35, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(97\)10003-6](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(97)10003-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669097100036>. Acesso em 03 nov. 2021.

VIEGAS, M.; RAMOS, M. J.; FERNANDES, P. A. Biocombustíveis, serão a solução?, **Revista de Ciência Elementar**, v. 6, n. 2, p. 043, 2018. DOI: <http://doi.org/10.24927/rce2018.043>. Disponível em: <https://rce.casadasciencias.org/rceapp/art/2018/043/>. Acesso em: 03 nov. 2021.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterificação de óleo de soja catalisada por potássio carregado em alumina como um catalisador de base sólida. **Catálise A aplicada: General**, v. 300, n. 1, p. 67-74, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.10.048>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X05008197>. Acesso em 08 nov. 2021.

CAPÍTULO 6

ESPECTROSCOPIA RAMAN *IN SITU* OU OPERANDO NO ESTUDO DE REAÇÕES CATALISADAS POR ÓXIDOS

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 04/04/2022

Diego Rodrigues de Carvalho

Faculdade de Irecê – FAI
Centro Territorial de Ensino Profissional de
Irecê – CETEP
Irecê – BA
<http://lattes.cnpq.br/7216399042471205>

Rômulo Batista Vieira

Universidade do Estado da Bahia – UNEB
Departamento de Tecnologia e Ciências Sociais
– DTCS – Campus III
Juazeiro – BA
<http://lattes.cnpq.br/7235526332495510>

Luelc Souza da Costa

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de São Paulo – IFSP – Campus
Avaré
Avaré – SP
<http://lattes.cnpq.br/5863988822917521>

RESUMO: Este trabalho apresenta a espectroscopia Raman como uma poderosa ferramenta para análise estrutural de catalisadores baseados em óxidos metálicos, que vem sendo utilizada para elucidar e estudar os sítios ativos presentes na estrutura dos catalisadores sólidos. A configuração *in situ* e *operando* da espectroscopia Raman poderá correlacionar os sítios ativos estruturais, como vacâncias de oxigênio e espécies oxigenadas do catalisador com o ambiente reacional, além de

realizar uma análise da influência da temperatura e de pré-tratamentos nos catalisadores baseados em óxidos. Nesse sentido, o presente trabalho traz uma revisão da literatura que aplicam a configuração *in situ* e *operando* da espectroscopia Raman para o estudo de catalisadores baseados em óxidos, além de apresentar os conceitos sobre a teoria Raman. Os detalhes teóricos e instrumentais sobre efeito Raman e suas abordagens clássica e quântica são de extrema importância para um melhor entendimento dos espectros Raman, tendo assim uma base sólida para a apresentação e discussão dos resultados obtidos por esta técnica de caracterização.

PALAVRAS-CHAVE: Catalise, caracterização, espectroscopia Raman.

IN SITU OR OPERANDO RAMAN SPECTROSCOPY IN THE STUDIES OF OXIDES-CATALYZED REACTIONS

ABSTRACT: This work presents Raman spectroscopy as a powerful tool for structural analysis of metal oxide-based catalysts, which has been used to elucidate and study the active sites present in the structure of solid catalysts. The *in situ* and *operando* configuration of Raman spectroscopy will be able to correlate structural active sites, such as oxygen vacancies and oxygenated species of the catalyst with the reaction environment, in addition to performing an analysis of the influence of temperature and pre-treatments on oxide-based catalysts. In this sense, the present work presents a literature review that applies the *in situ* and *operando* configuration of Raman spectroscopy to the study

of oxide-based catalysts, in addition to presenting the concepts about the Raman theory. The theoretical and instrumental details about the Raman effect and its classical and quantum approaches are extremely important for a better understanding of Raman spectra, thus providing a solid basis for the presentation and discussion of the results obtained by this characterization technique.

KEYWORDS: Catalysis, characterization, Raman spectroscopy.

1 | INTRODUÇÃO

Atualmente uma importante ferramenta para o entendimento da catálise é a espectroscopia, tendo destaque entre elas a espectroscopia Raman devido as importantes informações sobre a estrutura dos catalisadores, dos sítios catalíticos e dos intermediários da reação e além disto é uma técnica de instrumentação simples quando comparadas com outras técnicas espectroscópicas. Tais informações sobre os catalisadores são importantes para o desenvolvimento de catalisadores com melhores desempenhos catalíticos (CALVINO-CASILDA; BAÑARES, 2012; LÓPEZ-LORENTE, 2021; LORIDANT, 2021).

Houve um aumento no interesse da investigação dos catalisadores através da espectroscopia Raman nos últimos anos, este aumento se deve ao desenvolvimento da técnica para análises *in situ* e *operando*. A espectroscopia Raman *in situ* consiste em medidas Raman do material em condições controladas de temperatura e ambiente, isto fornece informações estruturais do material em condições controladas, podendo simular uma condição de reação, porém informações mais completas sobre catalisadores são fornecidas pela espectroscopia Raman *operando* (GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2006; LI et al., 2021; LIANG et al., 2021).

A espectroscopia Raman *operando* é a obtenção de espectros Raman simultaneamente a medidas de atividade do catalisador, com isto pode se obter uma relação direta entre estrutura e atividade do catalisador durante a reação catalítica. Para a realização do experimento Raman *operando*, o espectrômetro Raman é acoplado com outra técnica para medir a atividade catalítica, geralmente cromatografia gasosa ou espectroscopia de massas. Este melhor entendimento da relação estrutura/atividade do catalisador será a chave para o desenvolvimento de novos catalisadores e do aprimoramento dos catalisadores já utilizados comercialmente (BAÑARES, 2005; ROGG; HESS, 2021; TERNERO-HIDALGO et al., 2022).

2 | EFEITO RAMAN

Na interação luz-matéria pode ocorrer os fenômenos de transmissão, absorção, reflexão e espalhamento. O fenômeno de espalhamento pode ser dividido em duas classes: (i) o espalhamento elástico, onde a luz incidente e luz espalhada possui a mesma frequência e (ii) o espalhamento inelástico, onde a luz incidente e luz espalhada possui

diferentes frequências.

O efeito Raman se deve ao espalhamento da luz após a interação com a matéria. O espalhamento Raman consiste na extinção da luz incidente (fóton incidente) e geração de uma luz espalhada (fóton espalhado), sendo que a luz espalhada possui uma frequência diferente da luz incidente, ou seja, um fenômeno de espalhamento inelástico. O fenômeno de espalhamento pode ser representado pela Equação 1, na qual w_i é a frequência da luz incidente, w_e é a frequência da luz espalhada e w_r é a frequência Raman que irá formar o espectro Raman.

$$w_i = w_e \pm w_r \quad (1)$$

A luz espalhada no espalhamento elástico possui a mesma energia da luz incidente ($E_e = E_i$) sendo denominado espalhamento Rayleigh. A luz espalhada no espalhamento inelástico possui energia diferente da luz incidente ($E_e \neq E_i$) sendo denominado espalhamento Raman Stokes quando a energia incidente for maior que a energia da luz espalhada ($E_i = E_e + E_r$) e denominada espalhamento Raman anti-Stokes quando a energia da luz incidente for menor que a energia da luz espalhada ($E_i = E_e - E_r$). Estas denominações são mais facilmente visualizadas na Figura 1 (SALA, 2008, 2011).

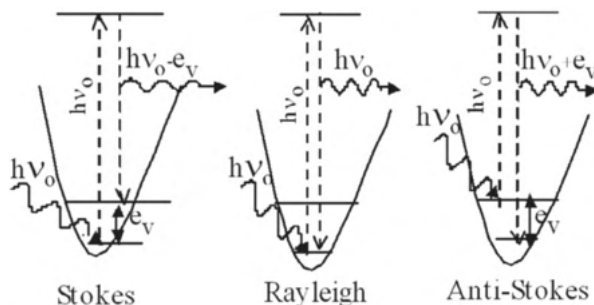


Figura 1: Representação do espalhamento Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.

No espalhamento Raman (Stokes e anti-Stokes) a variação de energia da luz incidente e luz espalhada é devido as transições de estados quânticos da matéria. No caso de moléculas o espalhamento Raman está relacionado com os níveis vibracionais dos átomos na molécula e no caso de sólidos o espalhamento Raman está relacionado com os fônons, que são as vibrações dos átomos na rede cristalina.

3 | TEORIA RAMAN

3.1 Abordagem Clássica

No espalhamento Raman a perda ou ganho de energia da luz incidente corresponde

às frequências de vibrações dos átomos na matéria. No mecanismo para o espalhamento Raman é associado à interação campo elétrico da luz incidente (\vec{E}) com o momento de dipolo induzido da matéria (\vec{P}), a relação entre os dois é representado na Equação 2, onde α é a polarizabilidade do meio incidente (FERRADO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SALA, 2008, 2011; SMITH; DENT, 2019).

$$\vec{P} = \alpha \times \vec{E} \quad (2)$$

As vibrações dos átomos na molécula ou na estrutura cristalina são responsáveis pelo efeito Raman através da modulação da polarizabilidade. A polarizabilidade não será um escalar e sim uma entidade matemática chamada de tensor, que irá relacionar cada componente do vetor momento de dipolo induzido (\vec{P}) com cada componente do vetor do campo elétrico da luz incidente como na representação matricial da Equação 3 (FERRADO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SMITH; DENT, 2019).

$$\begin{matrix} P_x & \alpha_{xx} & \alpha_{yx} & \alpha_{zx} & E_x \\ P_y & \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{zy} & E_y \\ P_z & \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} & E_z \end{matrix} \quad (3)$$

A polarizabilidade será modulada pelo campo elétrico da luz incidente em torno de uma posição de equilíbrio em termos de coordenadas atômicas (μ_j), esta modulação pode ser descrita em uma expansão em série (Equação 4) ((FERRADO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SALA, 2008, 2011).

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\delta\alpha}{\delta\mu_j} \mu_j + \frac{\delta^2\alpha}{\delta\mu_j\delta\mu_i} \mu_j\mu_i \dots \quad (4)$$

Considerando somente o espalhamento Raman de primeira ordem a Equação 4 é truncada no primeiro termo e substituindo μ_j por $\mu_0 \cos(w_r t)$, tem-se a Equação 5.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\delta\alpha}{\delta\mu_j} \right) \cdot \mu_0 \cos(w_r t) \quad (5)$$

Substituindo o campo elétrico da luz incidente ($E=E_0 \cos(w_i t)$) e a polarizabilidade na Equação 2, obtém a Equação 6 (FERRADO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SALA, 2008, 2011; SMITH; DENT, 2019).

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(w_i t) + \frac{\mu_0 E_0}{2} \cdot \left(\frac{\delta\alpha}{\delta\mu_j} \right) [\cos(w_i + w_r)t + \cos(w_i - w_r)t] \quad (6)$$

A Equação 6 descreve muito bem o fenômeno de espalhamento na abordagem clássica. O primeiro termo da Equação 6 ($\alpha_0 E_0 \cos(w_i t)$) é dependente somente da frequência da luz incidente (w_i), sendo este termo correspondente ao espalhamento Rayleigh. O segundo termo da Equação 6 depende da frequência da luz espalhada, correspondendo ao espalhamento Raman anti-Stokes ($w_i + w_r$) e Stokes ($w_i - w_r$) (FERRADO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SMITH; DENT, 2019).

A derivada da polarização em relação às coordenadas atômicas ($\delta\alpha/\delta\mu_j$) é chamada

de tensor Raman, este tensor é muito importante pois ele é responsável por uma regra de seleção da espectroscopia Raman, no qual somente ocorrerá o espalhamento Raman se algum componente do tensor Raman for diferente de zero. Esta regra de seleção, representada na Equação 7, é uma regra de seleção restrita pois foi obtida através de aproximações matemáticas (FERRADO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SMITH; DENT, 2019).

$$\left(\frac{\delta\alpha}{\delta\mu_j}\right) \neq 0 \quad (7)$$

3.2 Abordagem Quântica

Como cada nível energético da matéria é caracterizado por uma função de onda ψ , então o momento de dipolo induzido devido à transição do nível energético A para o nível energético B é representado pela Equação 8, onde ψ_A e ψ_B são as funções de onda para cada nível energético e τ é o volume sobre qual é feita a integração (SALA, 2011).

$$\overrightarrow{P_{AB}} = \int \Psi_A \overrightarrow{P} \Psi_B d\tau \quad (8)$$

Substituindo as Equações 2 e 4 na Equação 8, origina-se a Equação 9.

$$\overrightarrow{P_{AB}} = \vec{E}\alpha_0 \int \Psi_A \Psi_B d\tau + \vec{E} \left(\frac{\delta\sigma}{\delta\mu_j}\right) \int \Psi_A \mu_j \Psi_B d\tau \quad (9)$$

Devido à ortonormalidade das funções de onda, a primeira integral da Equação 9 será nula quando houver uma transição de níveis energéticos ($A \neq B$) e esta integral terá um valor unitário quando não ocorrer a transição de níveis energético ($A=B$), que é o caso do espalhamento Rayleigh (SALA, 2011).

O segundo termo da Equação 9 representa o espalhamento Raman, para ocorrer o efeito Raman este termo tem que ser diferente de zero e para isto ocorrer é necessário ter as seguintes condições: (i) $(\delta\alpha/\delta\mu_j)$ tem que ser diferente de zero, ou seja, alguma componente do tensor Raman tem que ser diferente de zero e (ii) $\int \Psi_A \mu_j \Psi_B d\tau$ tem que ser diferente de zero, para que isto ocorra o produto $\Psi_A \mu_j \Psi_B$ tem que ser uma função par, como μ_j é uma função ímpar, então o produto $\Psi_A \Psi_B$ tem que ser uma função ímpar (SALA, 2011).

No espalhamento Raman Stokes a molécula está em um estado fundamental e depois da interação fóton-matéria, a molécula irá ficar em um estado excitado, pois houve uma transferência de energia do fóton para a molécula. Por outro lado, no espalhamento Raman anti-Stokes a molécula já se encontrado em um estado excitado e depois da interação fóton-matéria a molécula irá para um estado fundamental, pois houve uma transferência de energia da molécula para o fóton.

Como a intensidade Raman depende da probabilidade de transição e como a população de estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, é esperada uma maior intensidade das bandas Stokes quando comparada com as bandas anti-Stokes no espectro

Raman. A relação entre as intensidades anti-Stokes e Stokes é dada pela Equação 10, em que I_A e I_S são as intensidades anti-Stokes e Stokes respectivamente, w_i e w_r são as frequências da luz incidente e frequência Raman respectivamente, h é a constante de Planck, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Através desta equação pode se encontrar a temperatura no *spot* do laser que está iluminando a amostra incidente (FERRADO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SALA, 2011).

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{w_i + w_r}{w_i - w_r} \right)^4 e^{\frac{hw_r}{KT}} \quad (10)$$

4 | INSTRUMENTAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

4.1 Instrumentação Característica

A espectroscopia Raman normalmente é formada por quatro componentes: (i) a fonte de luz, (ii) o caminho ótico, (iii) o monocromador e (iv) o detector.

A fonte de luz mais utilizada por volta de 1950 era uma luz da radiação de mercúrio, outras lâmpadas foram testadas, porém devido à baixa intensidade elas foram deixadas de lado. Uma grande revolução ocorreu com a utilização de laser como fonte de luz. O laser é uma fonte de luz altamente monocromática com alta precisão de colimação e alta intensidade, os lasers mais utilizados atualmente são os de He:Ne (632.8 nm), íons de argônio (458.0, 488.0, e 514.5 nm), íons de criptônio (530.9 e 647.1 nm), He:Cd (441.6 nm), Nd:YAG (532 nm) e lasers diodo (630 e 780 nm). A escolha do laser é importante, pois com a escolha do laser adequado pode-se eliminar interferência de fluorescência da amostra, ou ter informações eletrônicas e aumento da intensidade das bandas nos espectros (ZHU et al., 2014).

Em espectroscopia Raman dispersiva utiliza grades ou monocromadores de múltiplos estágios para ter o sinal em suas componentes espectrais. O caminho ótico na espectroscopia Raman será responsável pelo transporte da radiação espalhada da amostra até o detector, o caminho ótico pode ser feito diretamente através de lentes e espelhos, ou pode ser feito por fibras óticas. A utilização fibra ótica confere uma maior mobilidade para o experimento, entretanto há uma maior perda de sinal quando comparado com ligação direta (ZHU et al., 2014).

Os primeiros detectores para a espectroscopia Raman foram placas fotossensíveis, mas o detector que tornou a espectroscopia Raman comercial foi os tubos fotomultiplicadores (PMT). Porém atualmente se utiliza como detector os dispositivos de carga acoplada (CCD – *charge-coupled device*), este detector possui uma maior sensibilidade e um maior limite de detecção do que os tubos fotomultiplicadores (ZHU et al., 2014).

A Figura 2 mostra a montagem comumente usada na espectroscopia Raman, esta montagem pode variar a depender da marca e do modelo. Há casos que o próprio laboratório

faz a montagem do espectrômetro Raman, isto deixa o equipamento mais maleável para o uso do laboratório.

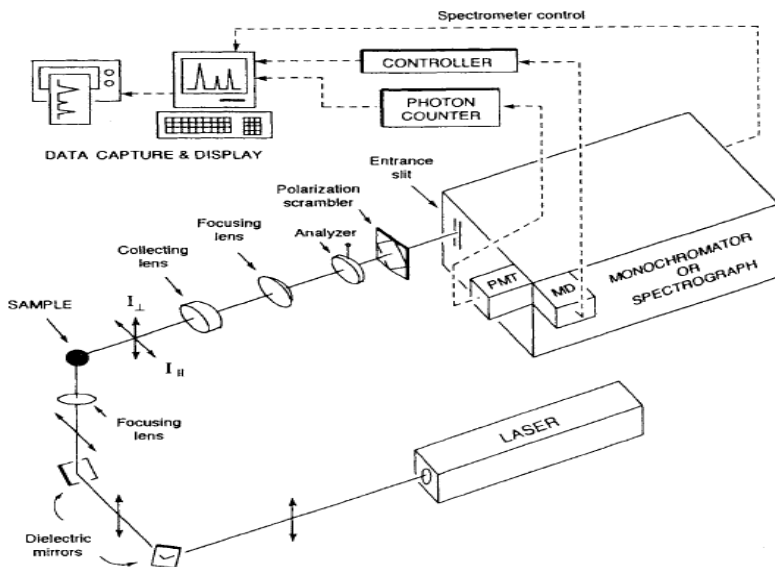


Figura 2: Representação da montagem de espectrômetro Raman (FERRADO; NAKAMOTO; BROWN, 2003).

4.2 Celas *in situ* e Reatores *operando*

Um componente adicional a montagem tradicional da espectroscopia Raman são as células *in situ* ou reatores *operando* para estudos de materiais em temperatura e ambientes reacionais. Para experimentos *in situ* com temperatura e ambiente controlados são utilizadas células *in situ* que já são bem comuns e existe comercialmente como mostrado na Figura 3 a célula *in situ* comercializada pela Horiba. Geralmente a célula *in situ* é utilizada no próprio espectrômetro Raman e é realizado estudo da estrutura de sólidos durante tratamentos térmicos e ou exposição a ambientes redutores ou oxidantes.

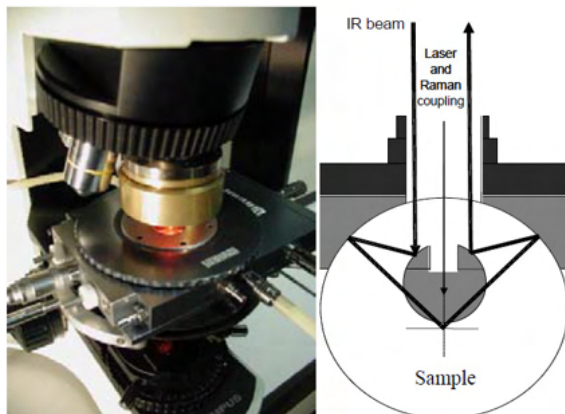


Figura 3: Foto e representação da cela *in situ* comercializada pela empresa Horiba (HORIBA, 2003).

Para experimentos de espectroscopia Raman *operando* em reações catalíticas são utilizados reatores *operando*, no qual são feitas as medidas Raman simultaneamente às medidas de atividade. As reações ocorridas nos reatores *operando* precisam apresentar conversão e seletividade próximas ou comparáveis as reações realizadas com os reatores convencionais. Como a técnica de espectroscopia Raman *operando* é razoavelmente nova, todos os reatores *operando* utilizados são montados nos próprios laboratórios no qual ocorre o experimento.

Geralmente os reatores *operando* são bem parecidos com os convencionais, como pode ser observado na Figura 4, diferenciando somente em uma pequena abertura no forno para que a amostra seja iluminada pelo laser.

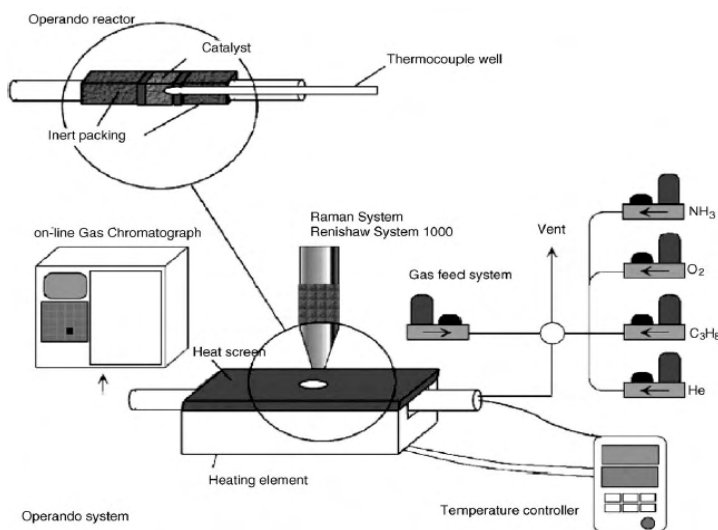


Figura 4: Representação da espectroscopia Raman *operando* (GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2006).

Utiliza-se também fibras óticas para o transporte do sinal espalhado da amostra durante a espectroscopia Raman *operando*, pois geralmente o reator *operando* é um reator volumoso ou o ambiente de reação é perigoso, por isto que para algumas configurações de experimento não é possível colocar o reator *operando* no espectrômetro Raman como é feito com a cela *in situ*.

5 | APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA RAMAN *IN SITU* E *OPERANDO*

A espectroscopia Raman *in situ* e *operando* são técnicas muito importantes na área de catálise heterogênea. A espectroscopia Raman *in situ* fornece informações sobre a estrutura do catalisador em condições controladas de temperatura, pressão e ambiente. Por outro lado, através da espectroscopia Raman *operando* pode-se relacionar estrutura do catalisador com a sua atividade catalítica para a reação estudada, obtendo informações sobre a natureza do sítio catalítico e dos intermediários reacionais de superfícies.

Xènia Garcia e colaboradores (GARCIA et al., 2021) testou catalisadores de céria nanoestrutura para a reação de oxidação de fuligem, particulados oriundos da combustão do diesel, a investigação da estrutura da céria durante a reação foi acompanhada pela espectroscopia Raman *operando*. Para obter as medidas da espectroscopia Raman foi utilizado equipamento comercial da marca *Renishaw* com laser de comprimento de onda de 532 nm com potência de 10 mW e as medidas *operando* foram coletadas em uma célula que contém controle de aquecimento e atmosfera. No artigo foram produzidos catalisadores de céria com diferentes formas, os nanocubos (CeO₂-c), nanobastões (CeO₂-r) e nanopolicristalina (CeO₂-p).

As medidas de Raman *operando* no trabalho de Xènia Garcia e colaboradores (GARCIA et al., 2021) foram realizadas com aquecimento em ambiente inerte e com pulsos de O₂, para avaliar a formação de defeitos de superfície e as espécies oxigenadas formada nas superfícies, estas duas características do catalizador de céria são importantes para a atividade catalítica na oxidação da fuligem. Entretanto, as bandas características da céria ocorrem na faixa de 830-860 cm⁻¹ e 1125-1139 cm⁻¹ e é exatamente nesta faixa que ocorre as bandas referente a fuligem com isso em condições reacionais da oxidação da fuligem há uma sobreposição das bandas dos espectros Raman da céria e da fuligem dificultando assim a utilização destas medidas para uma análise mais profunda sobre as estruturas do catalisador durante a reação. Como pode ser visto na Figura 5, no qual é apresentada o espectro da amostra CeO₂-r durante a reação de oxidação da fuligem ocorre uma sobreposição das bandas que caracteriza as céria e da absorção da própria fuligem, pode fazer uma deconvolução destas bandas sobreposta, com isso separando as bandas características da céria e da fuligem, com isso podendo realizar a análises das formações dos defeitos de superfícies e espécies oxigenadas formadas durante a reação.

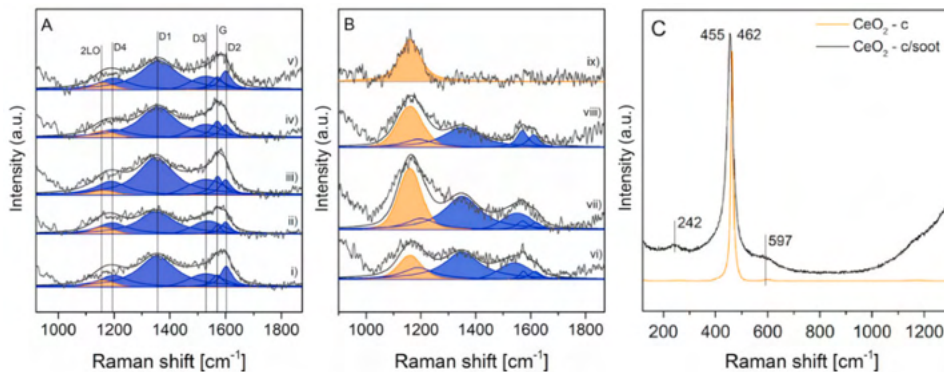


Figura 5: Espectro Raman da amostra antes da reação (CeO₂-c) e durante a reação de oxidação da fuligem (CeO₂-c/soot). Os espectros em A aquecidos em Argônio e B em pulso de oxigênio.

Guerrero-Pérez e colaboradores (GUERRERO-PÉREZ et al., 2011) utilizaram a espectroscopia Raman *operando* e *in situ* para estudo da reação de amoxidação de etano sobre catalisadores óxido de níquel e nióbio. O espectro Raman foi obtido em um equipamento da Renishaw, equipado com um detector CCD e utilizou um laser de argônio com comprimento de onda 514 nm, a potência utilizada do laser foi de 9 mW.

No trabalho de Guerrero-Pérez e colaboradores (GUERRERO-PÉREZ et al., 2011), foi analisado um catalisador de óxido de níquel com baixa quantidade de nióbio (Ni₉₀Nb₁₀) e um catalisador de óxido de níquel com um alto teor de nióbio (Ni₆₀Nb₄₀). A Figura 6 apresenta os espectros Raman do catalisador Ni₉₀Nb₁₀ durante a reação de amoxidação do etano e as medidas de conversão de etano e seletividade aos produtos para cada espectro Raman.

Pode-se notar na Figura 6 que todos os espectros apresentam uma banda Raman em torno de 505 cm⁻¹ que é característica do estiramento Ni-O presente do óxido de níquel. Para o catalisador Ni₉₀Nb₁₀ até a temperatura de 200 °C não apresenta nenhuma conversão de metano e não apresenta nenhuma banda na região de 700 a 1000 cm⁻¹.

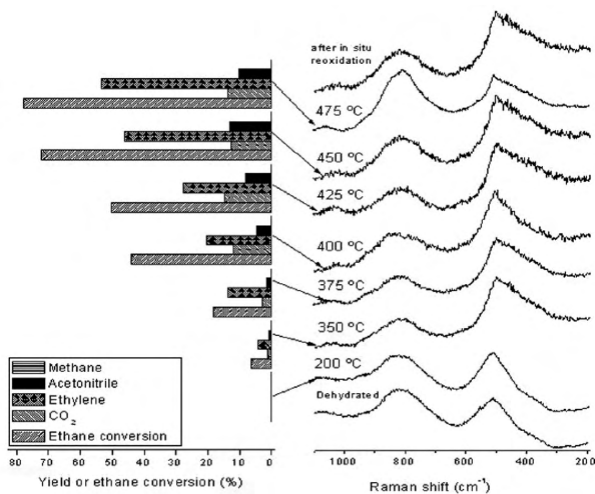


Figura 6: Espectro Raman *operando* e medidas catalíticas do catalisador Ni₉₀Nb₁₀ na reação de amoxidação do etano e espectro da reoxidação *in situ* do catalisador em ar (GUERRERO-PÉREZ et al., 2011).

Entre as temperaturas de 350 a 400 °C já ocorre uma baixa conversão de etano e baixa produção de acetonitrila e nos espectros nestas mesmas temperaturas começa aparecer bandas na região de 700 a 1000 cm⁻¹. Nas temperaturas acima de 400 °C já possui uma alta conversão de etano e nos espectros tornam notáveis as bandas em 950, 858 e 775 cm⁻¹, que são atribuídas às vibrações das ligações Ni-O-Nb, indicando que durante a reação há uma interação entre as espécies de nióbio e o óxido de níquel.

Após a reação o catalisador é reoxidado *in situ* e no espectro do catalisador reoxidado as bandas atribuídas à espécie Ni-O-Nb não são mais notadas. Através das informações fornecidas pela espectroscopia Raman *operando* pode-se sugerir que a espécie Ni-O-Nb seja o sitio ativo para a reação de amoxidação de etano.

Jing Xu e colaboradores (XU et al., 2013) estudaram através da espectroscopia Raman *in situ* e *operando* um nanocatalisador de óxido de manganês (α -Mn₂O₃) na reação de oxidação de CO. O experimento Raman *in situ* e *operando* foi feito num microscópio Raman da Horiba (LabRAM HR), a cela *in situ* e *operando* utilizada foi uma cela comercial da Linkam (CCR1000) e o laser utilizado foi o de Argônio (514 cm⁻¹).

O primeiro passo neste estudo foi realizar um experimento Raman *in situ*, com ambiente inerte (Ar) e aumentando a temperatura de 25 a 500 °C, todos os espectros nas diferentes temperaturas apresentam as mesmas bandas: 341 cm⁻¹ referente às vibrações fora do plano do Mn₂O₃, 563 e 455 cm⁻¹ referente ao estiramento assimétrico do oxigênio em ponte (Mn-O-Mn) e 635 cm⁻¹ atribuído ao estiramento simétrico do Mn₂O₃. Estas bandas não são afetadas durante o tratamento *in situ* em ambiente inerte, devido a isto pode afirmar que não há mudança estrutural do α -Mn₂O₃ devido a efeito de temperatura e do laser.

Os espectros Raman do estudo *in situ* do catalisador $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ em um ambiente de 1% de CO em Ar durante o aquecimento de 25 até 500 °C, e o resfriamento para 25 °C sobre fluxo de Ar. Sobre o ambiente de CO, o espectro a 25 °C é bastante parecido com os espectros em ambiente inerte, porem nos espectros acima de 200 °C há uma diminuição e desaparecimento da banda em 647 cm^{-1} (estiramento assimétrico do Mn_2O_3) e o surgimento de uma nova banda em torno de 494 cm^{-1} . Porém, após o resfriamento para 25 °C sobre fluxo de Ar a banda em 647 cm^{-1} é restaurada e a banda em 495 cm^{-1} desaparece, indicando que há uma reversibilidade na transformação estrutural do catalisador devido à interação com o CO. Esta transformação estrutural do Mn_2O_3 em altas temperaturas na presença de CO se deve a oxidação do CO adsorvido pelo oxigênio da rede do óxido, por isto há a formação de espécies Mn_jO_k intermediárias. Ao trocar a alimentação de CO por Ar durante o resfriamento, ocorre a migração do oxigênio do *bulk* do óxido para a superfície, reconstruindo a superfície do Mn_2O_3 .

A Figura 7 apresenta os espectros Raman em condições *operando* para a reação de oxidação de CO, com uma mistura reação de composição 1% de CO, 20% O_2 em Ar, também nesta figura estão apresentadas as conversões de CO nas temperaturas que foram adquiridos os espectros Raman.

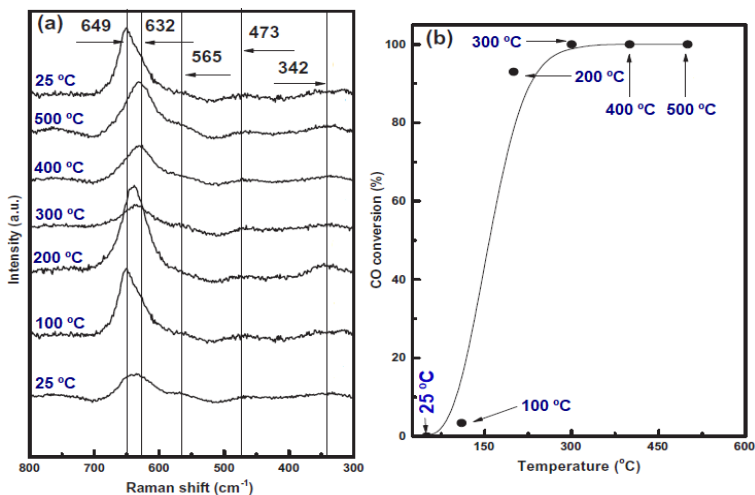


Figura 7: Espectros Raman *operando* na oxidação de CO com mistura reacional 1% de CO e 20% de O_2 em Ar e conversão de CO em diferentes temperaturas (XU et al., 2013).

Pode-se notar que os espectros nas temperaturas de 25 a 200 °C são bem parecidos com os espectros com um ambiente contendo somente de CO nas mesmas temperaturas, apresentando a banda em 649 cm^{-1} , esta banda desloca para 632 cm^{-1} quando a temperatura é maior que 200 °C, contudo esta banda retorna para 649 cm^{-1} quando o catalisador é resfriado a 25 °C sobre o mesmo ambiente da reação.

Os espectros nas temperaturas de 25 e 100 °C apresentam a banda em 649 cm⁻¹ e as conversões de CO nestas mesmas temperaturas são muito baixas. Entretanto, nas temperaturas de 200 °C, ou superiores, a conversão de CO é muito elevada e a banda de 649 cm⁻¹ é deslocada para aproximadamente 632 cm⁻¹, este deslocamento deve-se a perda de oxigênio da rede do óxido, por isto pode-se atribuir a elevada conversão da oxidação de CO à mobilidade do oxigênio da rede do Mn₂O₃.

6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a revisão de literatura sobre espectroscopia Raman e sua aplicação na caracterização estrutural de catalisadores heterogêneos, pode-se considerar esta técnica como uma ferramenta bastante útil para um pesquisador na área de Catálise Heterogênea, pois fornece valiosas informações sobre a estrutura molecular do catalisador, não destrutiva, além de possui uma rápida e fácil aquisição dos resultados.

Outra consideração importante que deve ser feita em relação à espectroscopia Raman na área de Catálise Heterogênea é que, apesar desta técnica já ser bem explorada e a utilização desta técnica em condições *in situ* ou *operando* ainda tem muito a ser desenvolvida, principalmente a espectroscopia Raman *operando*, é que há uma nova utilização desta espectroscopia que vem fornecendo informações muito importantes como a relação estrutura do catalisador, desempenho catalítico e natureza do sitio catalítico. Informações estas que levam a uma maior compreensão das reações catalíticas e conseqüentemente ao desenvolvimento de catalisadores com melhor desempenho que atingirão positivamente diversos setores da sociedade, desde o meio ambiente até a economia.

REFERÊNCIAS

BAÑARES, M. A. Operando methodology: Combination of in situ spectroscopy and simultaneous activity measurements under catalytic reaction conditions. **Catalysis Today**, v. 100, n. 1–2, p. 71–77, 2005.

CALVINO-CASILDA, V.; BAÑARES, M. A. Recent advances in imaging and monitoring of heterogeneous catalysts with Raman spectroscopy. In: **Catalysis**. [s.l.: s.n.]. v. 24p. 1–47.

FERRADO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. Second Edition. Amsterdam: Academic Press, 2003.

GARCIA, X. et al. X-ray photoelectron and Raman spectroscopy of nanostructured ceria in soot oxidation under operando conditions. **Carbon**, v. 178, p. 164–180, 2021.

GUERRERO-PÉREZ, M. O. et al. In situ Raman studies during sulfidation, and operando Raman-GC during ammoxidation reaction using nickel-containing catalysts: A valuable tool to identify the transformations of catalytic species. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 20, p. 9260–9267, 2011.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; BAÑARES, M. A. From conventional in situ to operando studies in Raman spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 113, n. 1–2, p. 48–57, 2006.

HORIBA, J. Y. **In Situ Characterisation of Heterogeneous Catalytic Reactions by Raman and IR Vibrational Spectroscopies on a single Instrument**, 2003.

LI, W. Q. et al. Identification of the molecular pathways of RuO₂ electroreduction by in-situ electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v. 400, p. 367–371, 2021.

LIANG, X. et al. Shape control of exposed planes in ceria-zirconia based electrocatalysts for methanol oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 54, p. 27483–27494, 2021.

LÓPEZ-LORENTE, Á. I. Recent developments on gold nanostructures for surface enhanced Raman spectroscopy: Particle shape, substrates and analytical applications. A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1168, 2021.

LORIDANT, S. Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 373, n. November 2019, p. 98–111, 2021.

ROGG, S.; HESS, C. CO₂ as a soft oxidant for propane oxidative dehydrogenation: A mechanistic study using operando UV Raman spectroscopy. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 50, n. May, p. 101604, 2021.

SALA, O. Uma molécula didática. **Química Nova**, v. 31, n. 4, p. 914–920, 2008.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª ed. São Paulo: Editora UNESP, 2011.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy – a practical approach**. 2nd. ed. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd Edition, 2019.

TERNERO-HIDALGO, J. J. et al. A simultaneous operando FTIR & Raman study of propane ODH mechanism over V-Zr-O catalysts. **Catalysis Today**, v. 387, n. January, p. 197–206, 2022.

XU, J. et al. Operando Raman spectroscopy and kinetic study of low-temperature CO oxidation on an α-Mn₂O₃ nanocatalyst. **Journal of Catalysis**, v. 300, n. x, p. 225–234, abr. 2013.

ZHU, X. et al. Technical development of raman spectroscopy: From instrumental to advanced combined technologies. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 49, n. 1, p. 64–82, 2014.

CONCEPÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE PLANTA PIROLÍTICA DE BAIXO CUSTO EM ESCALA LABORATORIAL PARA PROCESSAMENTO TÉRMICO

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 15/05/2022

Victor Hugo Andreis Sebben

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul
Porto Alegre, Rio Grande do Sul
lattes.cnpq.br/9143378982341556

Fabiano Perin Gasparin

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre, Rio Grande do Sul
lattes.cnpq.br/5631639380223151

Lúcia Allebrandt da Silva Ries

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul
Porto Alegre, Rio Grande do Sul
lattes.cnpq.br/0862172420046110

RESUMO: A pirólise de diferentes tipos de biomassa exige um reator que atinja as temperaturas desejadas e que tenha flexibilidade para o ajuste dos diferentes parâmetros operacionais, tais como taxa de aquecimento, tempo de residência e vazão do gás de arraste. Diante do elevado custo de soluções orçadas por empresas de equipamentos científicos, optou-se pela elaboração de um projeto próprio e pela construção, de modo artesanal, de uma planta de pirólise laboratorial, levando em consideração o menor custo possível, a segurança operacional, a robustez nos ensaios, o rendimento e a qualidade dos produtos gerados. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi projetar e construir um reator de pirólise laboratorial de leito fixo e de baixo custo, e comprovar sua eficiência técnica para a

realização de ensaios de pirólise, empregando a biomassa residual da colheita do eucalipto. São apresentadas as soluções técnicas desenvolvidas ao longo da execução do projeto, bem como os resultados alcançados para o rendimento da fase sólida, o biochar, produto de interesse nesse trabalho.

PALAVRAS-CHAVE: Reator de pirólise, baixo custo, processamento termoquímico, biochar, bio-óleo.

CONCEPTION AND DEVELOPMENT OF A LOW COST LABORATORY SCALE PYROLYTIC PLANT FOR THERMAL PROCESSING

ABSTRACT: The pyrolysis of different types of biomasses require a reactor that reaches the desired temperatures and at the same time has the flexibility to adjust different operating parameters, such as heating rate, residence time and carrier gas flow. Considering the high cost presented by scientific equipment companies, it was decided to design and build in the workshops of the university a laboratory pyrolysis plant, taking into account the lowest possible cost, operational safety, robustness in tests, the yield and quality of the products generated. In this context, the objective of this work was to design and build in an artisanal way a low-cost, fixed-bed laboratory pyrolysis reactor, and to prove its technical efficiency for carrying out pyrolysis tests, using residual biomass from the eucalyptus harvest. The technical solutions developed during the execution of the project are presented, as well as the results achieved for the yield of the solid phase, the biochar, product of interest in this work.

KEYWORDS: Pyrolysis reactor, low cost, thermal processing, biochar, bio-oil.

1 | INTRODUÇÃO

A reutilização de resíduos é um método de grande destaque no âmbito fabril e ambiental tendo em vista a possibilidade de utilizar matérias-primas alternativas em processos industriais, além de auxiliar a conservação do meio ambiente (MANHÃES & HOLANDA, 2008). O processamento termoquímico de biomassas surgiu como uma oportunidade de agregar valor à resíduos de vários segmentos, bem como fortalecer o conceito de economia circular – uma das frentes do desenvolvimento sustentável.

A tecnologia da pirólise apresenta elevado potencial no contexto do reaproveitamento de resíduos, considerando que é possível utilizar diversas biomassas como matéria-prima neste processo. A pirólise é um processo físico-químico de termoconversão no qual a biomassa é aquecida à temperatura na faixa de 400-800°C, em atmosfera não oxidante, produzindo um resíduo sólido rico em carbono denominado de biocarvão ou biochar, uma fração de vapores orgânicos condensáveis também conhecida por bio-óleo e uma fração de vapores não condensáveis constituída basicamente de H₂, CO, CO₂ e CH₄ (KUMAR & SINGH, 2011).

Segundo Silva et al., (2019) a composição química e a proporção das fases produzidas sofrem influência direta dos parâmetros do processo, do tipo de reator e da natureza da biomassa empregada. A temperatura de operação do reator é um dos principais parâmetros. Além deste, a taxa de aquecimento, o tempo de residência, o fluxo de gás de arraste e a granulometria da matéria-prima também influenciam na fração dos produtos da reação (LEWANDOSKY et al., 2019).

A partir da determinação das condições operacionais do processo, é possível caracterizar o tipo pirólise, podendo se enquadrar como pirólise lenta, que faz uso de baixas rampas de aquecimento, tempo de residência elevado e apresenta como produto principal a fração sólida – biochar (PARADELA, 2012); pirólise rápida, que ocorre com alta taxa de aquecimento e curto tempo de processamento, neste caso, o produto majoritário a ser formado é o bio-óleo (BRIDGWATER, 2011); ou, por fim, a pirólise flash que de acordo com Mota et al., (2015) tem como características taxas de aquecimento muito altas e tempo muito baixo de residência da matéria-prima no reator. Este último tipo resulta em maior proporção da fase de gases não condensáveis.

A Tabela 1 apresenta as principais características e os produtos majoritários para cada tipo de pirólise.

Tipo de Pirólise	Taxa de Aquecimento	Tempo de Residência	Produto Majoritário
Lenta	Baixa	Longo	Biochar
Rápida	Alta	Curto	Bio-óleo
Flash	Muito Alta	Muito Curto	Gases não condensáveis

Tabela 1 – Principais características e produtos majoritários de cada tipo de pirólise.

Fonte: O Autor.

As fases líquida e gasosa podem ser empregadas na geração de calor e eletricidade ou serem convertidas, através de rotas químicas, em biocombustíveis e produtos químicos de grande demanda industrial (KABIR & HAMEED, 2017). A fase sólida, por sua vez, é fonte de material carbonáceo de baixo custo, que apresenta múltiplas aplicações, das quais o emprego como material bioadsorvente para remoção de poluentes ambientais vem chamando a atenção dos pesquisadores nos últimos anos (FAKAYODE et al., 2020).

Para o processo de degradação térmica em atmosfera inerte é necessário fazer uso de um reator específico. A depender do produto de interesse, existem diferentes tipos de reatores no mercado, variando entre leito fixo, leito fluidizado circulante, leito fluidizado borbulhante e parafuso (DA SILVA, 2016).

A Figura 1 apresenta uma representação simplificada do processo de pirólise com alimentação contínua da matéria-prima.

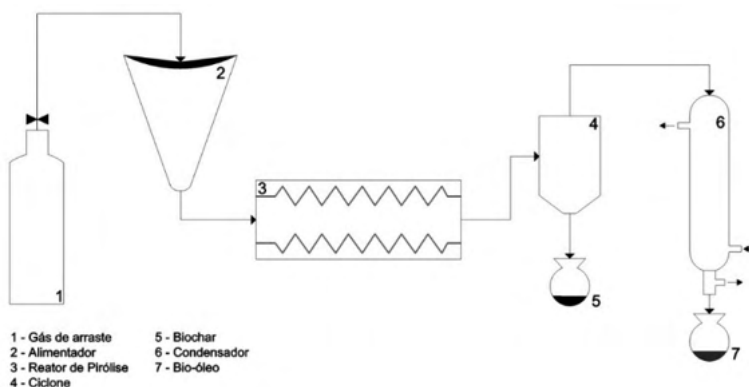


Figura 1 - Concepção básica do processo de pirólise.

Fonte: O autor.

Apesar do grande interesse energético, ambiental e industrial que o processo desperta, ainda existem dificuldades para empregá-lo em larga escala e um dos desafios

que precisam ser enfrentados é o desenvolvimento de reatores mais baratos. A necessidade de reator específico, gás inerte de arraste e elevadas temperaturas elevam o investimento em equipamentos que atendam as premissas dessa tecnologia.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma planta de pirólise laboratorial, eficiente e de baixo custo para o processamento termoquímico de diferentes biomassas, de modo a possibilitar o domínio dos diferentes parâmetros do processo, visando atingir rendimentos satisfatórios das frações dos produtos de interesse. Destaca-se, no trabalho, as etapas desenvolvidas durante a execução do projeto e discute-se os resultados obtidos a partir da pirólise lenta para avaliação da eficiência do biochar produzido, produto de interesse nesse trabalho.

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A concepção do projeto foi idealizada em software de projetos 3D, baseada na revisão de literatura, visando implementar um sistema relativamente simples e de baixo investimento, porém com a segurança e eficiência para o processamento de diferentes tipos de matéria-prima. A construção dos equipamentos foi realizada de forma artesanal em bancada de laboratório utilizando ferramentas manuais e recursos básicos e uma parte em oficina mecânica da universidade com maiores recursos técnicos de construção mecânica.

O reator foi projetado para apresentar robustez e foi desenvolvido a partir de um tubo cilíndrico de aço inoxidável e processos mecânicos convencionais de produção, incluindo solda e usinagem. O reator tem 13 cm de altura e 11 cm de diâmetro, resultando em volume interno aproximado de 1.235 cm³. A entrada e saída de gases é efetuada através de tubos de 6 mm de diâmetro de aço inoxidável soldados na lateral do corpo do reator para serem utilizados como entrada e saída do gás de arraste do sistema. A condução do gás é efetuada por mangueiras de silicone conectadas aos tubos de entrada e saída, este último conduzindo os gases da reação para a unidade de condensação. No corpo do reator foi adaptado um poço termométrico no qual foi inserido um termopar tipo K para medição e controle da temperatura. A tampa do reator foi projetada visando auxiliar na vedação do sistema. Nela foi usinada uma borda interna, a qual serve de base para a colocação de uma vedação de fibra cerâmica para operação até 1100 °C. A tampa é fixada no corpo da câmara do reator por meio de dois parafusos. Além disto, um dispositivo para encaixe da haste de manuseio do reator foi soldado na parede externa do cilindro.

A Figura 2 apresenta a concepção inicial e final do reator de pirólise, respectivamente.



Figura 2 - Concepção inicial e final do reator de pirólise.

Fonte: Sebben et al., 2021.

O aquecimento do reator é realizado por um forno mufla, também construído artesanalmente, constituído de tijolos isolantes Insulibar 1208/9073, um material refratário constituído de uma mistura de dióxido de silício, óxido de alumínio, óxido de ferro II e dióxido de titânio, com aproximadamente 1,58 kg/unidade e dimensões de 22,9 x 11,4 x 6,3 cm, muito utilizado em fornos industriais, por suportar temperaturas até 1350°C. Os tijolos foram dispostos de forma a se encaixarem um no outro e alguns foram serrados para alcançar a disposição necessária. Na parte superior do forno, os tijolos foram unidos por meio de três barras roscadas, visando a sustentação do topo. Os refratários foram perfurados com o auxílio de uma furadeira de bancada e furadeiras manuais. O forno possui uma estrutura composta por perfis de alumínio fixados com parafusos, rebites e unidos por meio de barras roscadas de ¼” de aço galvanizado. A mufla também apresenta outro controlador de temperatura independente com sensor termopar do tipo K para medição da temperatura interna do forno. A Figura 3, abaixo, destaca o projeto do forno mufla em que apresenta o forno com tampa e o reator no interior (a) e o forno sem tampa e sem o reator (b).

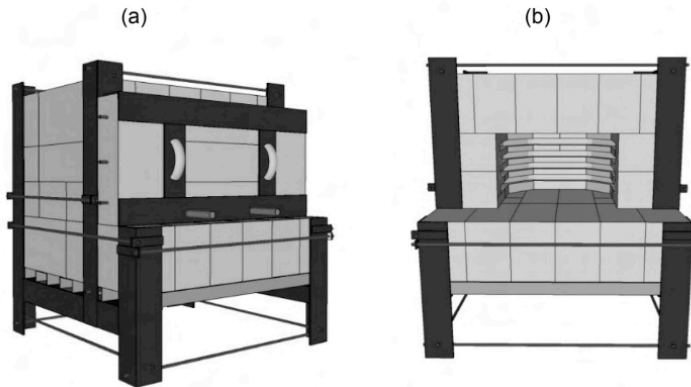


Figura 3 - Projeto do forno mufla.

Fonte: O autor.

O sistema opera em regime de batelada, como reator de leito fixo e a alimentação da biomassa é feita manualmente. Foi desenvolvido um suporte em aço inoxidável, de aproximadamente 10,0 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro com cinco aberturas para posicionar os cilindros de contenção da biomassa. Os cilindros são infusores comerciais também em aço inoxidável da marca Tramontina. Com 8,0 cm de altura e 2,2 cm de diâmetro, cada infusor possui um volume interno de 30 cm³. Dessa forma, o volume máximo de biomassa que pode ser introduzida no reator é de 150 cm³. A Figura 4 reflete o suporte da biomassa e os infusores para disposição da matéria-prima.



Figura 4 - Suporte, infusores e conjunto de disposição da biomassa.

Fonte: Sebben et al., 2021.

O forno mufla opera com o uso de resistência elétrica que foi confeccionada a partir de um fio de liga ferrítica de ferro-cromo-alumínio (Fe-Cr-Al) para uso em temperaturas até 1400°C. O material escolhido é comercialmente conhecido como liga Kanthal A-1, que tem como características resistividade elétrica a 20°C de 1,45 Ω mm²/m e baixa oxidação. A resistência foi confeccionada com aproximadamente 21 m de fio com bitola 14 AWG (0,696 Ω /m) que uma vez bobinada em um espiral com 13 mm de diâmetro externo formou

uma resistência de aproximadamente 2 m de comprimento, que foi inserida em canaletas escavadas nos tijolos isolantes. A resistência final possui potência aproximada de 3000 W para operar em tensão de 220 V. Os controladores de temperatura PID utilizados no forno mufla e no reator de pirólise são da marca Novus, modelos N1030-PR e N480D-RP, respectivamente. A temperatura máxima do forno é de 1100°C tendo em vista os materiais utilizados e suas respectivas características.

A Figura 5 apresenta o esquema do projeto elétrico desenvolvido.

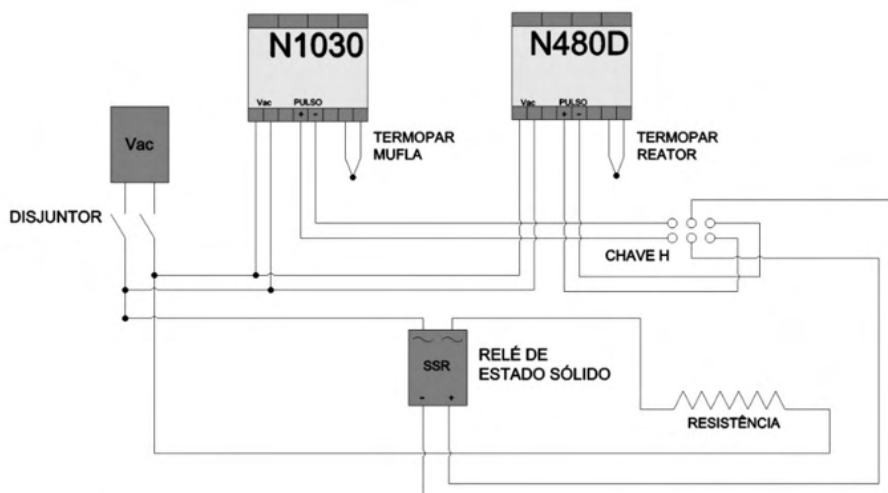


Figura 5 - Esquema do projeto elétrico.

Fonte: Sebben et al., 2021.

Os gases do processo são conduzidos ao sistema de condensação, que possui um condensador de vidro alimentado por um banho termostático de água resfriada à temperatura de 5°C. O bio-óleo produzido é armazenado em balão de vidro acoplado ao condensador e a fração de gases não condensáveis é levada ao exterior do laboratório. O biochar produzido fica retido no interior dos infusores e pode ser coletado após o resfriamento do reator.

Para avaliação da eficiência da planta desenvolvida, foram realizados ensaios de pirólise com a biomassa residual da colheita do eucalipto (*Eucalyptus saligna*), sob condições de pirólise lenta. A biomassa residual foi empregada sob forma de suas diferentes componentes separadamente – casca, folha e galho – e na forma de resíduo com todos os seus componentes, com granulometria média entre 1-5 mm e com umidade de 10%. As condições do processamento estabelecidas foram baseadas em ensaios termogravimétricos previamente realizados em analisador termogravimétrico da TA Instruments SDT Q600, e são definidas a seguir: temperatura de 600 °C, taxa de aquecimento de 20 °C/min, vazão do gás de arraste (N_2) de 1 L/min que considerando o volume do reator equivale a 0,81 L/

dm³.min e tempo de residência na temperatura de 600°C de 60 minutos. Após o ensaio, empregou-se o biochar produzido em ensaios de adsorção com o objetivo de avaliar a eficiência do mesmo frente à remoção de ácido acetilsalicílico (AAS) presente em soluções sintéticas contendo 50 ppm do fármaco.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da confecção do projeto e desenvolvimento das etapas previstas, a planta de pirólise foi concluída e iniciou-se a sua operação. O valor investido na confecção do sistema foi de aproximadamente R\$ 5.200, destacando que há custos que não foram contabilizados no valor total, como materiais reaproveitados e mão-de-obra empregada. O valor total do projeto contempla o custo da oficina mecânica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que realizou os processos de solda e usinagem, além do custo com o cilindro de nitrogênio, tijolos refratários, sistema de controle de temperatura, resistência elétrica e material de consumo. Quando comparado ao valor estabelecido por empresas de equipamentos científicos, alcançou-se uma redução próxima de 74% no investimento.

A Figura 6 apresenta a concepção final do processo de pirólise implementado.

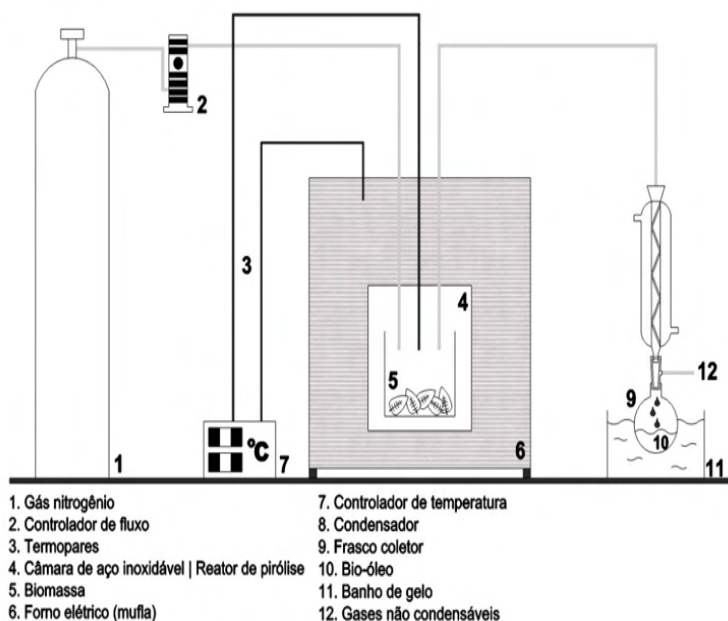


Figura 6 – Concepção final do processo de pirólise.

Fonte: Dorneles et al., 2021.

O reator desenvolvido apresentou boa resposta ao aquecimento e resfriamento, sem

qualquer dano à estrutura do equipamento, além de robustez e segurança operacional. O forno mufla confeccionado também revelou bons resultados considerando o aquecimento e controle da rampa de temperatura e isolamento térmico do sistema. A Figura 7 apresenta o forno mufla e o reator de pirólise desenvolvidos.



Figura 7 - Forno mufla e reator de pirólise desenvolvidos.

Fonte: Sebben et al., 2021.

Os ensaios de pirólise com o *Eucalyptus saligna* realizados apresentaram os seguintes rendimentos gravimétricos para a fase sólida (biochar): 34,29%; 38,96%; 33,86% e 30,06% para o resíduo, cascas, folhas e galhos, respectivamente. A análise termogravimétrica realizada com analisador termogravimétrico forneceu os seguintes valores: 35,54%; 26,07%; 41,43% e 36,08% para o resíduo, cascas, folhas e galhos, respectivamente. Verificou-se boa concordância dos resultados obtidos a partir da pirólise quando comparados com as análises termogravimétricas.

A Figura 8 destaca os produtos de interesse obtidos no processo.



Figura 8 - Bio-óleo e biochar produzidos.

Fonte: O autor.

A caracterização via ensaio de adsorção apresentou uma eficiência de remoção média de 62,5% do ácido acetilsalicílico (AAS) com a utilização do biochar produzido a partir do *Eucalyptus saligna* (DORNELES et al., 2021). Em outros ensaios de adsorção realizados, empregando a biomassa residual do sisal (*Agave itaporanga*), alcançou-se uma remoção do corante azul de metileno de aproximadamente 98% após duas horas de contato.

Após os ensaios de pirólise e de caracterização, a próxima etapa do projeto foi a otimização dos parâmetros de processo. Inicialmente o banho de gelo, da unidade de condensação, era composto por um recipiente com água e cubos de gelo imersos. Posteriormente, substituiu-se por água resfriada a 5°C empregando um banho termostático visando alcançar maior eficiência na condensação do bio-óleo.

A Figura 9 destaca a disposição final da planta pirólítica em escala laboratorial desenvolvida.



Figura 9 – Concepção final da planta de pirólise laboratorial desenvolvida.

Fonte: O autor.

4 | CONCLUSÕES

O desenvolvimento de uma planta de pirólise em escala laboratorial de baixo custo, eficiente, robusta e com produtos de qualidade foi concluído. A partir da confecção artesanal e com os recursos disponíveis no laboratório foi possível atingir uma redução de 74% quando comparado aos equipamentos disponíveis no mercado.

Com o domínio de todos os parâmetros do processo, é possível parametrizar as condições de contorno visando o produto de interesse a ser produzido (biochar ou bio-óleo).

Ensaio de pirólise foram realizados com o resíduo do eucalipto e seus componentes,

sob condições de pirólise lenta, visando a produção de biochar. Os valores de rendimento alcançados foram comparados aos obtidos através de análises termogravimétricas realizadas, verificando-se boa correspondência entre ambos. Ainda, ensaios de adsorção do fármaco ácido acetilsalicílico (AAS) atestaram a remoção de 62,5% com a utilização do biochar produzido a partir da pirólise do resíduo do eucalipto comprovando a qualidade dos produtos obtidos e a eficiência da planta projetada.

As próximas etapas do trabalho visam testes com o bio-óleo produzido para avaliar a qualidade deste produto.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer à Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS) pela bolsa de pesquisa fornecida, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela colaboração no desenvolvimento do projeto e ao técnico Dirceu Adair Bueno Júnior do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo apoio no projeto.

REFERÊNCIAS

BRIDGWATER, A. V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading.** Biomass and Bioenergy, Birmingham, v. 38, p. 68-94, 2011.

DA SILVA H. D. F. **Dimensionamento de um reator piloto para pirólise de biomassa.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2016.

DORNELES, R. H. T.; SEBEN, V. H. A.; RAVA, A. R.; MACHADO, B. F.; COSTANTIN, L. F.; LOPES, F. C.; DUTRA, E. D.; GASPARIN, F. P.; RIES, L. A. S. **Valorização do resíduo florestal do eucalipto através de processamento termoquímico para a produção de bioadsorvente de baixo custo.** simpósio sobre sistemas sustentáveis, 6., 2021, On-line. Anais [volume 4: Sustentabilidade]. Toledo, GFM, 2021.

FAKAYODE, O. A.; ABOGARIBA, E. A. A.; ZHOUA, C.; MAA, H. **Co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomasses for the production of biochar – A review.** Bioresource Technology, v.297, p.1-14, 2020.

FÉLIX, C. R. O.; JÚNIOR, A. F. A.; FREITAS, C. C.; PIRES, C. A. M.; TEIXEIRA, V.; FRET, R.; BRANDÃO, S. T. **Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41.** Revista Matéria, Rio de Janeiro, Suplemento, 2017.

FILHO, A.; FERREIRA, A.; MELO, G.; LANGE, L. **Tratamento de resíduos de serviços de saúde pelo processo da pirólise.** Revista Engenharia Sanitária Ambiental, Belo Horizonte, v.19, n. 2, p. 187-194, 2014.

KABIR, G.; HAMEED, B. H. **Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Penang, v.70, p. 945-967, 2017.

KUMAR, S.; SINHG, R. K. **Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, Rourkela, v. 28, n. 4, p. 659-667, 2011.

LEWANDOWSKI, W. M.; JANUSZEWICZ, K.; KOSAKOWSKI, W. **Efficiency and proportions of waste tyre pyrolysis products depending on the reactor type - A review.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Gdańsk, v. 140, p. 25-53, 2019.

MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. **Caracterização e classificação de resíduo sólido “pó de rocha granítica” gerado na indústria de rochas ornamentais.** Revista Química Nova, Rio de Janeiro, v. 31, n. 6, p. 1301-1304, 2008.

MOTA, F. D. A. S.; VIEGAS, R. A.; DA SILVA LIMA, A. A.; DOS SANTOS, F. F. P.; CASELLI, F. D. T. R. **Pirólise da biomassa lignocelulósica: Uma revisão pyrolysis of lignocellulose biomass: A review.** Revista GEINTEC, Teresina, v.5. n. 4. p.2511-2525, 2015.

PARADELA, F. M. R. **Estudo da pirólise de misturas de resíduos de plásticos, pneus e biomassa.** 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

SEBBEN V. H. A.; GASPARIN, F. P.; RIES L. A. S. **Desenvolvimento de uma planta de pirólise laboratorial de baixo custo.** congresso brasileiro de engenharia química, 23., 2021, Gramado. Anais eletrônicos. Campinas, Galóá, 2021.

SILVA, F. T. M.; ATAÍDE, C. H. **Valorization of Eucalyptus urograndis wood via carbonization: product yields and characterization.** Energy, Uberlândia, v. 172, p. 509-516, 2019.

CAPÍTULO 8

GENERALIZED INTEGRAL TRANSFORM TECHNIQUE APPLIED IN METHANE REFORMING PROCESS WITH CARBON DIOXIDE IN FIXED BED REACTOR

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 26/04/2022

Josiel Lobato Ferreira

Universidade Federal do Pará - UFPA,
Faculdade de Engenharia Química
Belém – PA
<http://lattes.cnpq.br/0187722217624180>

Emerson Cardoso Rodrigues

Universidade Federal do Pará - UFPA,
Faculdade de Engenharia Química
Belém - PA
<http://lattes.cnpq.br/7459428211048580>

Dilson Nazareno Pereira Cardoso

Universidade Federal do Pará - UFPA,
Faculdade de Engenharia Química
Belém – PA
<https://orcid.org/0000-0003-1133-0243>

Wenderson Gomes dos Santos

Universidade Federal do Amazonas - UFMA,
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Manaus – AM
<https://orcid.org/0000-0002-3570-6340>

Romero Moreira de Oliveira

Universidade Federal do Pará - UFPA,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia
Belém - PA
<http://lattes.cnpq.br/4688021995450878>

Bruno Maués Farias

Universidade Federal do Pará - UFPA,
Faculdade de Engenharia Química
Belém - PA
<http://lattes.cnpq.br/1735386936178171>

João Nazareno Nonato Quaresma

Universidade Federal do Pará - UFPA,
Faculdade de Engenharia Química
Belém - PA
<https://orcid.org/0000-0001-9365-7498>

Emanuel Negrão Macêdo

Universidade Federal do Pará - UFPA,
Faculdade de Engenharia Química
Belém - PA
<http://lattes.cnpq.br/8718370108324505>

ABSTRACT: In this work, a one-dimensional transient pseudo-heterogeneous mathematical model with axial dispersion was used to quantify components concentration profiles in the methane reforming process with carbon dioxide, taken into account, reaction mechanism of three elementary reactions, including the decomposition of methane, shift and reverse Boudouard reactions. The model was obtained on the basis of differential mass balance, including a reaction rate for methane according to the Langmuir-Hinshelwood model and the rates of both homogenous and heterogeneous reactions for carbon dioxide. For the solid phase of nickel based catalyst ($Ni/\gamma-Al_2O_3$), was assumed that it is composed by small spherical particles, allowing an average process in the radial coordinate of the particle transport equation to eliminate the radial dependence of these equations. This average process is based on the technique of Coupled Integral Equations Approach (CIEA) that incorporates boundary conditions to the resulting partial differential equations (PDEs). After this average process, the Generalized Integral Transform Technique (GITT)

was used in the resulting PDEs, obtaining a new system of Ordinary Differential Equations (ODEs) in time. The reduced model was solved numerically using the routine DIVPAG of IMSL Library. The results were compared with some available in the literature on the basis of model parameters, such as the axial dispersion coefficient, effective diffusion, mass transfer and kinetic constants.

KEYWORDS: Methane reforming, Nickel, Generalized Integral Transform Technique.

RESUMO: Neste trabalho, um modelo matemático pseudo-heterogêneo unidimensional transiente, do tipo dispersivo foi usado para a quantificação dos perfis de concentração dos componentes do processo de reforma do metano com dióxido de carbono, tendo como base o mecanismo e a cinética de três etapas reacionais, incluindo a decomposição do metano e as reações reversas de Boudouard e de shift. O modelo foi obtido com base no balanço diferencial de massa, incluindo a taxa de reação para o metano segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood e as taxas de reação homogênea e heterogênea para o dióxido de carbono. Considerando que a fase sólida, catalisador de Níquel (Ni/ -Al₂O₃), é composta por partículas esféricas pequenas, um processo de média na coordenada radial das equações de transporte na partícula foi utilizado para eliminar a dependência radial dessas equações. Tal processo de média é baseado na Técnica das Equações Integrais Acopladas (CIEA) e incorpora, nas EDPs resultantes, informações das condições de contorno. Após este processo, foi empregado a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) no sistema diferencial parcial resultante, obtendo-se, neste caso, um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) no tempo. Os modelos reduzidos foram, então, solucionados numericamente usando-se a rotina DIVPAG da biblioteca IMSL. Os resultados obtidos são comparados com alguns disponíveis na literatura, em função dos parâmetros do modelo, como a dispersão axial, difusividade efetiva, coeficiente de transferência de massa e constantes cinéticas.

PALAVRAS-CHAVE: Reforma do metano, Níquel, Técnica da Transformada Integral Generalizada.

NOMENCLATURE

$B_{i,m}$	Mass transfer Biot number of specie i , (-)
C_{ie}	Fluid phase concentration for the specie i in $z=0$, (mol.m ⁻³)
C_T	Fluid phase total concentration ($C_{1e} + C_{2e}$), (mol.m ⁻³)
D_{ax}	Axial dispersion coefficient, (m ² /s)
$D_{i,ef}$	Effective diffusivity for the component i in Air, (m ² /s)
k_1	Kinetic constant of methane decomposition reaction, (mol/g _{cat} .s)
k_2	Kinetic constant in the forward direction of shift reaction, ((m ³) ² /g _{cat} .s.mol)
k_{-2}	Kinetic constant in the reverse direction of shift reaction, ((m ³) ² /g _{cat} .s.mol)
k_3	Kinetic constant of reverse Bourdouard reaction, (m ³ /g _{cat} .s)
K_{CH_4}	Equilibrium adsorption constant of methane, (m ³ /mol)
K_{eq}	Equilibrium constant of reverse shift reaction, (-)
R_p	Radius of the particle, (m)

u_0	Superficial velocity, (m/s)
u	Interstitial velocity, (m/s)
ε_b	Bed porosity, (-)
ε_p	Particle porosity, (-)

1 | INTRODUCTION

Natural gas is a very attractive fossil energy source, due to the large worldwide reserves and its lower carbon emissions compared to coal and oil (U. S. Energy Information Administration, 2013). In addition, is expected that Brazil will increase natural gas production due to reserves associated with presalt basins (U. S. Energy Information Administration, 2014), which offer great opportunities to meet future energy needs of this country. From natural gas, hydrogen can be obtained by steam reforming, carbon dioxide reforming, partial oxidation, autothermal reforming or catalytic decomposition of methane. Hydrogen is an important commodity for the chemical industry and petroleum refining and can be considered as a source of energy for store and produce electricity from fuel cell systems (Tuza and Souza, 2016). Carbon dioxide reforming of methane could convert two greenhouse gases (CH_4 and CO_2) into syngas, which could be further employed to synthesize high-value added products (Yang *et al.*, 2016). Currently, studies on the catalysts used in CH_4 e CO_2 reforming are mainly focused on the noble metals and transition metals used. However, the noble metals are expensive and these resources are limited. And the transition metals are easily deactivated due to carbon deposition, so it has become the bottleneck of its industrial application (Guo *et al.*, 2013).

2 | MATHEMATICAL ANALYSIS

As was done by Pacífico (2004), the present work modeled the kinetics of methane reforming reaction with CO_2 using the reactions of reverse water-gas-shift, reverse Boudouard and decomposition of methane, determining the kinetics and adsorption parameters from an optimization with the experimental data of a differential bed reactor. A Langmuir-Hinshelwood model was used to represent the methane reaction rate. In addition, to the reaction conditions it was considered that reverse-Boudouard is almost irreversible and the reverse shift reaction is homogeneous, meaning that CO_2 does not adsorb on the metal surface of the catalyst (Pacífico, 2004). The model reactions can be represented as in Table 1. The fixed bed reactor used for dry reforming process operated with a structure composed of 3 zones: the first composed of ceramic balls was identified as the pre-heating zone and distribution of the gas mixture; the second is composed by the catalytic bed and the third zone composed of another bed of ceramic balls, to support the catalytic bed, as shown in Figure 1.

Reaction	Kind
$CH_4 \xrightarrow{k_1, K_{CH_4}} C + 2H_2$	Catalytic
$CO_2 + H_2 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} CO + H_2O; K_{eq} = k_2 / k_{-2}$	Homogeneous
$C + CO_2 \xrightarrow{k_3} 2CO$	Non-catalytic heterogeneous

Table 1 - Set of reactions realized by Pacifico (2004).

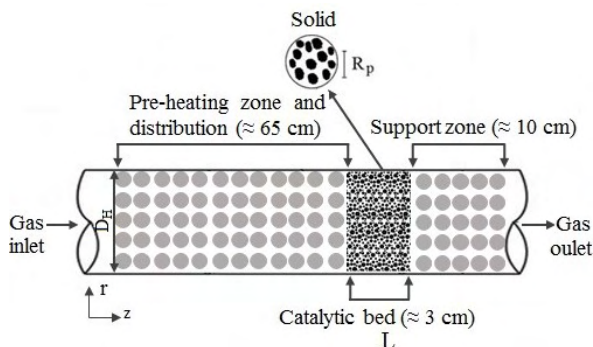


Figure 1 - Is the geometry of the problem, similar to that used by Souto (2005).

Thus, were adopted the following assumptions:

- The matrix is a porous solid, where the oil is uniformly distributed;
- The solid particles are considered uniform and spherical;
- The process of mass transfer in the bed is one-dimensional transient $C_A(t,z)$;
- The process of mass transfer on the particle is one-dimensional transient $C_{p,i}(t,r)$;
- The fluid velocity does not change in any spatial coordinates;
- The system is isothermal and isobaric;
- The physical properties of the fluid are constant;
- The length of the control volume is sufficiently large, so that the condition $(\partial C/\partial z)_{z=L}=0$, can be satisfied.

2.1 Model Description

Based on the above assumptions and differential mass balance (Pacifico, 2004), the following model, with their initial and contours conditions, it was proposed to describe the methane reforming process with CO_2 . Considering the following index: ($CH_4 = 1$, $CO_2 = 2$, $H_2 = 3$, $CO = 4$ and $H_2O = 5$). For the fluid phase:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_1}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_1}{\partial z^2} - R_{f1}; \quad 0 < z < L; \quad t > 0;$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_2}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_2}{\partial z^2} - R_{f2}; \quad 0 < z < L; \quad t > 0;$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_3}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_3}{\partial z} &= D_{ax} \frac{\partial^2 C_3}{\partial z^2} + R_{f3}; \quad 0 < z < L; \quad t > 0; \\
\frac{\partial C_4}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_4}{\partial z} &= D_{ax} \frac{\partial^2 C_4}{\partial z^2} + R_{f4}; \quad 0 < z < L; \quad t > 0; \\
\frac{\partial C_5}{\partial t} + \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_5}{\partial z} &= D_{ax} \frac{\partial^2 C_5}{\partial z^2} + R_{f5}; \quad 0 < z < L; \quad t > 0; \\
C_i &= C_{i0} \quad \text{for } t = 0 \\
-D_{ax} \frac{\partial C_i}{\partial z} &= u(C_{ie} - C_i) \quad \text{for } z = 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\
\frac{\partial C_i}{\partial z} &= 0 \quad \text{for } z = L
\end{aligned} \tag{1-8}$$

Where:

$$\begin{aligned}
R_{f1} &= \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_1 R_{fa}; \quad R_{f2} = \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_2 R_{fb} + \rho_{gas} R_{fc}; \\
R_{f3} &= \frac{2(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_1 R_{fa} - \rho_{gas} R_{fc}; \quad R_{f4} = \frac{2(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_2 R_{fb} + \rho_{gas} R_{fc}; \\
R_{f5} &= \rho_{gas} R_{fc}
\end{aligned} \tag{9-13}$$

Where:

$$\begin{aligned}
R_{fa} &= \frac{k_1 K_{CH_4} C_{p1}}{1 + K_{CH_4} C_{p1}} : \text{Reaction rate for methane;} \\
R_{fb} &= k_3 C_{p2} : \text{Heterogeneous reaction rate for carbon dioxide;} \\
R_{fc} &= k_2 \left(C_2 C_3 - \frac{C_4 C_5}{K_{eq}} \right) : \text{Homogeneous reaction rate for carbon dioxide.}
\end{aligned}$$

The terms η_1 and η_2 represents the effectiveness factor for CH_4 and CO_2 , respectively, given by Equations (14, 15). The factors represent diffusive and chemical effects, or if the diffusion effects are very strong, the effectiveness factor tends to zero and the reaction takes place in a thin layer of the catalyst grain. However, if chemical state occurs, almost all of the catalyst surface area is utilized (Souto, 2005).

$$\eta_1 = \frac{3D_{CH_4,ef} \left(\frac{\partial C_{p1}}{\partial r} \right)_{R_p}}{R_p \rho_{cat} R_{fa}}; \quad \eta_2 = \frac{3D_{CO_2,ef} \left(\frac{\partial C_{p2}}{\partial r} \right)_{R_p}}{R_p \rho_{cat} R_{fb}} \tag{14, 15}$$

For the porous phase:

$$\frac{\partial C_{p1}}{\partial t} = \frac{D_{1,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p1}}{\partial r} \right) - R_{p1}; \quad 0 < r < R_p; \quad t > 0;$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_{p2}}{\partial t} &= \frac{D_{2,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p2}}{\partial r} \right) - R_{p2}; & 0 < r < R_p; & t > 0; \\ \frac{\partial C_{p3}}{\partial t} &= \frac{D_{3,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p3}}{\partial r} \right) + R_{p3}; & 0 < r < R_p; & t > 0; \\ \frac{\partial C_{p4}}{\partial t} &= \frac{D_{4,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p4}}{\partial r} \right) + R_{p4}; & 0 < r < R_p; & t > 0; \\ \frac{\partial C_{p5}}{\partial t} &= \frac{D_{5,ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{p5}}{\partial r} \right) + R_{p5}; & 0 < r < R_p; & t > 0;\end{aligned}\tag{16-23}$$

$$C_{pi} = C_{pi0} \quad \text{for } t = 0$$

$$\frac{\partial C_{pi}}{\partial r} = 0 \quad \text{for } r = 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5$$

$$\frac{\partial C_{pi}}{\partial r} = D_{i,ef} h_m (C_i - C_{pi}) \quad \text{for } r = R_p$$

Where:

$$\begin{aligned}R_{p1} &= \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_1 R_{pa}; & R_{p2} &= \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_2 R_{pb} + \rho_{gas} R_{pc} \\ R_{p3} &= \frac{2(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_1 R_{pa} - \rho_{gas} R_{pc}; & R_{p4} &= \frac{2(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{cat} \eta_2 R_{pb} + \rho_{gas} R_{pc}; \\ R_{p5} &= \rho_{gas} R_{pc}\end{aligned}\tag{24-28}$$

Where:

$$R_{pa} = R_{fa}; \quad R_{pb} = R_{fb}; \quad R_{pc} = R_{fc}\tag{29.a-c}$$

2.2 Dimensionless Equations

The dimensionless equations governing the mass transfer, as well as the initial conditions and contours, are made from the following dimensionless groups:

$$Y_i = \frac{C_i}{C_T}; \quad Y_{ie} = \frac{C_{ie}}{C_T}; \quad X_i = \frac{C_{pi}}{C_T}; \quad X_{i0} = \frac{C_{pi0}}{C_T}; \quad \tau = \frac{u_0 t}{L}; \quad \eta = \frac{r}{R_p}; \quad Pe = \frac{uL}{D_{ax}}; \quad Z = \frac{z}{L}\tag{30.a-h}$$

$$\alpha_0 = \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b}; \quad \mathbb{R}_{fi} = \frac{R_{fi} C_T u_0}{L}; \quad \alpha_p = \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p}; \quad \gamma_i = \frac{LD_{i,ef}}{u_0 R_p^2}; \quad Bi_{m,i} = \frac{h_m R_p}{D_{i,ef}}\tag{31.a-e}$$

$$a = C_T K_{CH_i}; \quad \mathbb{R}_{pi} = \frac{R_{pi} C_T u_0}{L}; \quad \mathbb{k}_1 = \frac{\rho_{cat} L k_1}{u_0 C_T}; \quad \mathbb{k}_2 = \frac{\rho_{gas} L k_2 C_T}{u_0}; \quad \mathbb{k}_3 = \frac{\rho_{cat} L k_3}{u_0}\tag{32.a-e}$$

In this way, the dimensionless model will be as follows, for the fluid phase:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} \pm \mathbb{R}_{fi}; \quad 0 < Z < 1; \quad \tau > 0$$

$$Y_i = Y_{i0} \quad \text{for } \tau = 0$$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial Z} = Pe(Y_i - Y_{ie}) \quad \text{for } Z = 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \quad (33.a-d)$$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial Z} = 0 \quad \text{for } Z = 1$$

Where:

$$\begin{aligned} \mathbb{R}_{f1} &= \alpha_0 \eta_1 \mathbb{R}_{fa}; & \mathbb{R}_{f2} &= \alpha_0 \eta_2 \mathbb{R}_{fb} + \mathbb{R}_{fc}; & \mathbb{R}_{f3} &= 2\alpha_0 \eta_1 \mathbb{R}_{fa} - \mathbb{R}_{fc} \\ \mathbb{R}_{f4} &= 2\alpha_0 \eta_2 \mathbb{R}_{fb} + \mathbb{R}_{fc}; & \mathbb{R}_{f5} &= \mathbb{R}_{fc} \end{aligned} \quad (34.a-e)$$

Where:

$$\mathbb{R}_{fa} = \frac{k_1 a X_1}{1 + a X_1}; \quad \mathbb{R}_{fb} = k_3 X_2; \quad \mathbb{R}_{fc} = k_2 \left(Y_2 Y_3 - \frac{Y_4 Y_5}{K_{eq}} \right) \quad (35.a-c)$$

For the porous phase:

$$\frac{\partial X_i}{\partial \tau} = \frac{\gamma_i}{\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta^2 \frac{\partial X_i}{\partial \eta} \right) \pm \mathbb{R}_{pi}; \quad 0 < \eta < 1; \quad \tau > 0$$

$$X_i = X_{i0} \quad \text{for } \tau = 0$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial \eta} = 0 \quad \text{for } \eta = 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \quad (36.a-d)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial \eta} = Bi_{m,i}(Y_i - X_i) \quad \text{for } \eta = 1$$

Where:

$$\begin{aligned} \mathbb{R}_{p1} &= \alpha_p \mathbb{R}_{pa}; & \mathbb{R}_{p2} &= \alpha_p \mathbb{R}_{pb} + \mathbb{R}_{pc}; & \mathbb{R}_{p3} &= 2\alpha_p \mathbb{R}_{pa} - \mathbb{R}_{pc} \\ \mathbb{R}_{p4} &= 2\alpha_p \mathbb{R}_{pb} + \mathbb{R}_{pc}; & \mathbb{R}_{p5} &= \mathbb{R}_{pc} \end{aligned} \quad (37.a-e)$$

Where:

$$\mathbb{R}_{pa} = \mathbb{R}_{fa}; \quad \mathbb{R}_{pb} = \mathbb{R}_{fb}; \quad \mathbb{R}_{pc} = \mathbb{R}_{fc} \quad (38.a-c)$$

2.3 Model Parameters

The parameters involved in the model are the coefficient of mass transfer to the fluid (h) the axial dispersion coefficient (D_{ax}), the coefficient of effective diffusivity (D_{ef}). The parameters were estimated from the following correlations. The method adopted to calculate the diffusivity of A in B was from Wilke e Lee (Poling, Prausnitz and O'Connell, 2001), represented by Equation (39):

$$D_{ab} = \frac{(3.03 - (0.98 / M_{ab})) \times 10^{-3} \times T^{3/2}}{P \times M_{ab} \times \sigma_{ab}^2 \times \Omega_D} \quad (39)$$

Where:

Ω_D = Collision integral;

M_{ab} = Average molar mass of the components, g/mol;

σ_{ab} = Average characteristic length, m.

For the effective diffusivity, following the methodology of Souto (2005), was used the model proposed by Wheeler (Figueiredo and Ribeiro, 1989) to calculate diffusion in porous media:

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_\tau} \frac{1}{\frac{1}{D_{ka}} + \frac{1}{D_{ab}}} \quad (40)$$

Where:

τ_τ = Tortuosity of porous particle.

The Knudsen diffusivity (D_{ka}) predominates the process when the mean free path of the molecules is much larger than the pore radius and the diffusion resistance occurs by collisions of the molecules with the walls. This coefficient is defined by Equation (41):

$$D_{ka} = 9700 R_p \sqrt{\frac{T}{M_a}} \quad (41)$$

The mass transfer coefficient was calculated with the aid of the correlation proposed by Frössling (Fogler, 1999) and shown in Equation (42) to calculate the Sherwood number for packed beds.

$$Sh = 2 + 0.6 Sc^{1/3} Re^{1/2} \quad (42)$$

Where the dimensionless groups Reynolds (Re), Schmidt (Sc) and Sherwood (Sh) are defined by:

$$Re = \frac{\rho_{gas} u d_p}{\mu} \quad (43)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{ab}} \quad (44)$$

$$Sh = \frac{d_p h}{D_{ab}} \quad (45)$$

The axial dispersion coefficient was calculated with the relationship proposed by Ruthven (1984), given by:

$$\frac{D_{ax}}{u.d_p} = \frac{20}{\varepsilon_b} \left(\frac{D_{ab}}{u.d_p} \right) + \frac{1}{2} \quad (46)$$

3 I SOLUTION METHODOLOGY

For the proposed solution methodology, was applied an average process to the particle concentration (average in the radial direction) which together with the CIEA gave a simplified formulation, so the five partial differential equations for concentration in the particle were reduced into differential equations in function of time. The technique of the coupled integral equations approach (CIEA) was used in the Equations (36.a-d) that describes the solid phase and GITT (Cotta, 1993) was applied on the resulting partial differential system.

3.1 Coupled Integrals Equation Approach (CIEA)

The CIEA seeks to reduce the number of independent variables through an averaging process, followed by integration of all partial differential equation, carrying out information of the boundary conditions. So, it is possible to develop a simplified formulation for the partial differential equation by eliminating the spatial dependence of the radius of the particle. That is, the particles are considered to be small, what allows the approximation $X_i(\tau, \eta) \cong \tilde{X}_i(\tau)$. Considering the small particles, an average potential was set to the variable Xi:

$$\tilde{X}_i(\tau) = \frac{\int_V X_i(\tau, \eta) dV}{\int_V dV} \Rightarrow \tilde{X}_i(\tau) = 3 \int_0^1 \eta^2 X_i(\tau, \eta) d\eta \quad (47)$$

Considering the average potential defined by multiplying η^2 in the Equation (36.a), integrating in the domain of validity ($0 \leq \eta \leq 1$) and making use of the average process and boundary conditions, were determined the following ODEs:

$$\frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \tau} = 3\gamma_i Bi_m, i(Y_i - X_i(\tau, 1)) \pm \tilde{\mathbb{R}}_{pi}; \quad \tau > 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \quad (48.a, b)$$

$$\tilde{X}_i = \tilde{X}_{i0} \quad \text{for } \tau = 0$$

Where:

$$\tilde{\mathbb{R}}_{p1} = \alpha_p \frac{k_1 a \tilde{X}_1}{1 + a \tilde{X}_1}; \quad \tilde{\mathbb{R}}_{p2} = \alpha_p k_3 \tilde{X}_2 + k_2 \left(\tilde{Y}_2 \tilde{Y}_3 - \frac{\tilde{Y}_4 \tilde{Y}_5}{K_{eq}} \right);$$

$$\tilde{\mathbb{R}}_{p3} = 2\alpha_p \frac{k_1 a \tilde{X}_1}{1 + a \tilde{X}_1} - k_2 \left(\tilde{Y}_2 \tilde{Y}_3 - \frac{\tilde{Y}_4 \tilde{Y}_5}{K_{eq}} \right); \quad \tilde{\mathbb{R}}_{p4} = 2\alpha_p k_3 \tilde{X}_2 + k_2 \left(\tilde{Y}_2 \tilde{Y}_3 - \frac{\tilde{Y}_4 \tilde{Y}_5}{K_{eq}} \right); \quad (49.a-e)$$

$$\tilde{\mathbb{R}}_{p5} = k_2 \left(\tilde{Y}_2 \tilde{Y}_3 - \frac{\tilde{Y}_4 \tilde{Y}_5}{K_{eq}} \right)$$

A simplified formulation for the differential equations can be developed by eliminating the spatial dependence, making use of average potentials terms, such a consideration is well accepted because the catalyst particle is small, which means that the concentration over the spatial variable do not vary significantly, turning able to make a classical approach $[X_i(\tau,1) \equiv \tilde{X}_i(\tau)]$, where the average potential is equal to the potential on the surface. In this way, the model for the pore phase reduces to:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \tau} &= 3\gamma_i f_i \pm \tilde{\mathbb{R}}_{pi}; \quad \tau > 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\ \tilde{X}_i &= \tilde{X}_{i0} \quad \text{for } \tau = 0 \\ f_i &= Bi_{m,i} (Y_i - \tilde{X}_i) \end{aligned} \quad (50.a-c)$$

3.2 Generalized Integral Transform Technique (GITT)

To obtain a general solution of the CIEA to the $Y_i(Z,\tau)$ simplified model a solution is proposed to this potential in the following way, to make the non-homogeneous original problem in a homogeneous problem.

$$\theta_i(Z, \tau) = Y_i(Z, \tau) - Y_{ie} \quad (51)$$

Isolating $Y_i(Z,\tau)$ and substituting in the reduced model we have:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_i}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial \theta_i}{\partial Z} &= \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial Z^2} \pm \mathbb{R}_{fi}; \quad 0 < Z < 1; \quad \tau > 0; \quad i = 1, 2, \dots, 5 \\ \frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \tau} &= 3\gamma_i f_i \pm \tilde{\mathbb{R}}_{pi}; \quad \tau > 0 \\ \tilde{X}_i &= \tilde{X}_{i0}; \quad \theta_i = \theta_{i0} \quad \text{for } \tau = 0 \\ \frac{\partial \theta_i}{\partial Z} &= \theta_i Pe \quad \text{for } Z = 0 \\ \frac{\partial \theta_i}{\partial Z} &= 0 \quad \text{for } Z = 1 \end{aligned} \quad (52-56)$$

Due to homogeneous characteristics of boundary conditions, the auxiliary problem for the potentials of θ_i and \tilde{X}_p , assuming equilibrium for them, is described by Equations (57-59):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi_l}{dZ^2} + \mu_l^2 \psi_l &= 0; \quad 0 < Z < 1 \\ -\frac{d\psi_l}{dZ} + Pe \psi_l &= 0 \quad \text{for } Z = 0 \\ \frac{d\psi_l}{dZ} &= 0 \quad \text{for } Z = 1 \end{aligned} \quad (57-59)$$

Which is solved analytically to provide the eigenfunctions, eigenvalues and norm,

respectively:

$$\begin{aligned} \psi_l(Z) &= \text{Cos}[\mu_l(1-Z)] \\ \mu_l \text{Sen}(\mu_l) &= Pe \text{Cos}(\mu_l), \quad l=1,2,3,\dots \\ N_l &= \frac{1}{2} \frac{\mu_l^2 + Pe^2 + Pe}{\mu_l^2 + Pe^2} \end{aligned} \quad (60.a-c)$$

Where ψ_p , μ_l and N_l are respectively the eigenfunctions, eigenvalues and the integral normalization of the problem (57-59), which satisfies the following orthogonality property:

$$\int_0^1 \tilde{\psi}_l \tilde{\psi}_j d\eta = \begin{cases} 0, & \text{if } l \neq j \\ 1, & \text{if } l = j \end{cases} \quad (61)$$

The normalized eigenfunction ($\tilde{\psi}$) is given by:

$$\tilde{\psi}_l = \frac{\psi_l}{\sqrt{N_l}} \quad (62)$$

The problem (57-59) allows a definition of pairs of inverse-transform to the potentials θ_i and \tilde{X}_i :

$$\bar{\theta}_{i,l}(\tau) = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \theta_i(Z, \tau) d\eta \quad \text{transform} \quad (63.a, b)$$

$$\theta_i(Z, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\psi}_l(Z) \bar{\theta}_{i,l}(\tau) \quad \text{inverse}$$

$$\bar{\tilde{X}}_{i,l}(\tau) = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \tilde{X}_i(Z, \tau) dZ \quad \text{transform} \quad (64.a, b)$$

$$\tilde{X}_i(Z, \tau) = \sum_{i=1}^{\infty} \tilde{\psi}_l(Z) \bar{\tilde{X}}_{i,l}(\tau) \quad \text{inverse}$$

The integral transform process for the partial differential equations representing the problem, starts utilizing the respective integral operator in differential equations together with the original boundary conditions and with the use of the orthogonality properties and inversion formulas, resulting in ordinary differential equations for the potentials $\bar{\theta}_{i,l}(\tau)$ and $\bar{\tilde{X}}_{i,l}(\tau)$. Multiplying the set of originals PDEs for $\tilde{\psi}_l(Z)$ and integrating in the domain $Z=0$ to $Z=1$:

$$\begin{aligned} \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \left\{ \frac{\partial \theta_i}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial \theta_i}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \theta_i}{\partial Z^2} \pm \mathbb{R} f_i \right\} dZ \\ \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \left\{ \frac{\partial \tilde{X}_i}{\partial \tau} = 3\gamma_i f_i \pm \tilde{\mathbb{R}}_{pi} \right\} dZ \\ f_i = Bi_m, i(\theta_i + Y_{ie} - \tilde{X}_i) \end{aligned} \quad (65.a-c)$$

Resulting in the following coupled and infinite ordinary differential system:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\theta}_{i,l}}{d\tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \sum_{j=1}^{\infty} A_{l,j} \bar{\theta}_{i,j} &= -\frac{\mu_l^2}{Pe} \bar{\theta}_{i,l} \pm \bar{q}_{i,l}; \quad \tau > 0 \\ \frac{d\bar{X}_{i,l}}{d\tau} &= 3\gamma_i \bar{f}_{i,l} \pm \bar{p}_{i,l}; \quad \tau > 0 \\ \bar{\theta}_{i,l} &= \theta_{i0} D_l; \quad \bar{X}_{i,l} = \tilde{X}_{i0} F_l \quad \text{for } \tau = 0 \end{aligned} \quad (66.a-d)$$

Where non-transformable terms turn into infinity summations with the system coefficients defined by:

$$\begin{aligned} A_{l,j} &= \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \tilde{\psi}'_j(Z) dZ; \quad \bar{f}_{i,l} = Bi_m, i \left(\sum_{j=1}^{\infty} \int_0^1 (\tilde{\psi}_l(Z) \tilde{\psi}_j(Z) dZ) \tilde{\theta}_{i,j} - \bar{X}_{i,l} + Y_{ie} F_l \right) \\ F_l &= D_l = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) dZ; \quad \bar{q}_{i,l} = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \mathbb{R}_{fi} dZ; \quad \bar{p}_{i,l} = \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \tilde{\mathbb{R}}_{pi} dZ \end{aligned} \quad (67.a-f)$$

The integral coefficients formed by Equations (67.a-d) were solved analytically by the software *Mathematica* (Wolfram, 2005) and the resulting solution was incorporated into the algorithm used. The coefficients formed by equations (67.e, f) require the computation of integrals involving the eigenfunctions. On a few occasions, some of these could be evaluated analytically; however, often this is not the case and numerical integration is usually required. The use of a general-purpose numerical integration scheme can present some drawbacks, especially for larger eigenvalues due to the highly oscillatory nature of the eigenfunctions. Therefore, in order to offer an alternative, a semi-analytical integration approximation scheme is proposed (Sphaier *et al.*, 2011). Noting that the calculation of $\bar{q}_{i,l}$ and $\bar{p}_{i,l}$ are in the form:

$$\begin{aligned} \bar{q}_{i,l} &= \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \mathbb{R}_{fi} dZ = \sum_{k=1}^{NIQ} \int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \tilde{\psi}_l(Z) \mathbb{R}_{fi} dZ; \\ \bar{p}_{i,l} &= \int_0^1 \tilde{\psi}_l(Z) \tilde{\mathbb{R}}_{pi} dZ = \sum_{k=1}^{NIQ} \int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \tilde{\psi}_l(Z) \tilde{\mathbb{R}}_{pi} dZ \end{aligned} \quad (68.a, b)$$

Where:

$$\mathbb{R}_{fi} = a_k Z + b_k; \quad \tilde{\mathbb{R}}_{pi} = \tilde{a}_k Z + \tilde{b}_k \quad (69.a, b)$$

$$a_k = \frac{\mathbb{R}_{fi,k} - \mathbb{R}_{fi,k-1}}{\Delta Z}; \quad \tilde{a}_k = \frac{\tilde{\mathbb{R}}_{pi,k} - \tilde{\mathbb{R}}_{pi,k-1}}{\Delta Z} \quad (70.a, b)$$

$$b_k = \mathbb{R}_{fi,k} - a_k Z_k; \quad \tilde{b}_k = \tilde{\mathbb{R}}_{pi,k} - \tilde{a}_k Z_k; \quad \Delta Z = Z_k - Z_{k-1} = \frac{1}{NIQ} \quad (71.a-c)$$

Substituting equations (69.a, b) into equations (68.a, b) and integrating:

$$\bar{q}_{i l} = \sum_{k=1}^{NIO} \left\{ \left(\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} Z \tilde{\psi}_l(Z) dZ \right) a_k + \left(\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \tilde{\psi}_l(Z) dZ \right) b_k \right\} \quad (72)$$

$$\bar{p}_{i l} = \sum_{k=1}^{NIO} \left\{ \left(\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} Z \tilde{\psi}_l(Z) dZ \right) \tilde{a}_k + \left(\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \tilde{\psi}_l(Z) dZ \right) \tilde{b}_k \right\} \quad (73)$$

Where:

$$\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} Z \tilde{\psi}_l(Z) dZ = \frac{\cos[\mu_l(1-Z)] - \mu_l Z \text{Sen}[\mu_l(1-Z)]}{\mu_l^2 \sqrt{N_l}} \Big|_{Z_{k-1}}^{Z_k} \quad (74.a, b)$$

$$\int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \tilde{\psi}_l(Z) dZ = -\frac{\text{Sen}[\mu_l(1-Z)]}{\mu_l \sqrt{N_l}} \Big|_{Z_{k-1}}^{Z_k}$$

The ODE system formed by Equations (66.a-d) was solved numerically by DIVPAG routine library Imsl (IMSL, 1987) FORTRAN. In DIVPAG routine (routine for initial value problems) used the Gear method for rigid systems, with an error prescribed of 10^{-7} by the user.

3.3 Conversions and Yields

The experimental results obtained by Souto (2005) allows valuation the performance of the methane reforming process with carbon dioxide, which can be expressed in terms of conversions and the yield. Conversion and yield estimates for the reforming process are defined as follows, respectively:

$$X_i^{conv} = \frac{C_{ie} - C_i}{C_{ie}} \times 100, \quad i = CH_4 \text{ and } CO_2 \quad (75)$$

$$R_i^{yield} = \frac{C_i}{C_{1e} + C_{2e}} \times 100, \quad i = H_2, CO, CO + H_2 \quad (76)$$

3.4 Case Studies

For the phenomenon simulation the parameters presented in Table 2 were used. Parameters values shown are taken from Souto (2005) with the exception of axial dispersion, reaction constants and effectiveness factors which needed to be adjusted, given that the model proposed in this paper presents some corrections when compared with model Souto (2005).

Parameters	Values	
Temperature (°C)	750	850
Simulation time (s)	2.47	2.47
Length of the bed (m)	0.0325	0.0325
Diameter of the bed (m)	0.022	0.022
Particle diameter (m)	0.002	0.002
Bed porosity	0.67	0.67
Particle porosity	0.61	0.61
Volumetric flow rate (mL/min)	600	600
Axial dispersion (cm ² /s)	3.68×10^{-3}	3.68×10^{-3}
k_1 (mol/g _{cat} .s)	1.019	8.61×10^{-3}
k_2 (m ⁶ /g _{cat} .s.mol)	9.89×10^{-6}	1.92×10^{-6}
k_3 (m ³ /g _{cat} .s)	3.94×10^{-4}	3.30×10^{-4}
K_{CH_4} (m ³ /mol)	6.47×10^{-3}	1.12
K_{eq}	0.75	1.07
CH ₄ concentration in feed (g/m ³)	18.18	16.56
CO ₂ concentration in feed (g/m ³)	70.25	63.99
Specific weight of the catalyst (g/cm ³)	2.3	2.3

Table 2 - Parameters that were used in the simulation of methane reforming with CO₂ utilizing nickel (Ni γ - Al₂O₃) as catalyst at T = 750°C and 850°C.

Source: Adapted from Souto (2005).

4 | RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Convergence Analysis

Initially, a convergence analysis was done for the solution of ODEs system. The Tables 3 and 4 shows the mesh convergence results for the concentration of CH₄ and CO₂ in three instants of time. It is observed a convergence of at least four significant digits, with a tolerance of plus or minus one digit, around number of terms NT = 100. So, for other cases the ordinary differential system is solved keeping the NT = 100 and NIQ=160 (number of quadrature intervals) for the semi-analytical integration. Figure 2 is the profile for the CH₄ concentration, varying the NIQ to analyze if the semi-analytical integral interferes with the results. It is observed that maintaining the number of terms (NT) equal to 100 and NIQ =160 the results already are converged.

NT	t = 0.1 s		t = 0.93 s		t = 1.85 s	
	z=0.001m	z=0.033m	z=0.001m	z=0.033m	z=0.001m	z=0.033m
60	1.11054	0.00013	1.11209	0.52153	1.11117	0.52229
70	1.10958	0.00000	1.11198	0.52153	1.11139	0.52215
80	1.11007	0.00003	1.11177	0.52153	1.11137	0.52205
90	1.10987	0.00002	1.11132	0.52153	1.11104	0.52197
100	1.10996	0.00000	1.11085	0.52154	1.11064	0.52191
110	1.10993	0.00000	1.11060	0.52154	1.11044	0.52186
120	1.10994	0.00000	1.11057	0.52153	1.11045	0.52182
130	1.10993	0.00000	1.11064	0.52153	1.11053	0.52178

Table 3 - Convergence for the concentration of CH₄ (mol/m³) at T=750°C.

NT	t = 0.1 s		t = 0.93 s		t = 1.85 s	
	z=0.001m	z=0.033m	z=0.001m	z=0.033m	z=0.001m	z=0.033m
60	1.57591	0.00020	1.57744	0.82500	1.57664	0.82565
70	1.57442	0.00000	1.57725	0.82501	1.57675	0.82554
80	1.57543	0.00005	1.57699	0.82503	1.57665	0.82547
90	1.57490	0.00002	1.57657	0.82504	1.57633	0.82541
100	1.57528	0.00000	1.57618	0.82505	1.57600	0.82537
110	1.57514	0.00000	1.57597	0.82505	1.57584	0.82533
120	1.57525	0.00000	1.57595	0.82506	1.57584	0.82530
130	1.57522	0.00000	1.57598	0.82506	1.57588	0.82527

Table 4 - Convergence for the concentration of CO₂ (mol/m³) at T=750°C.

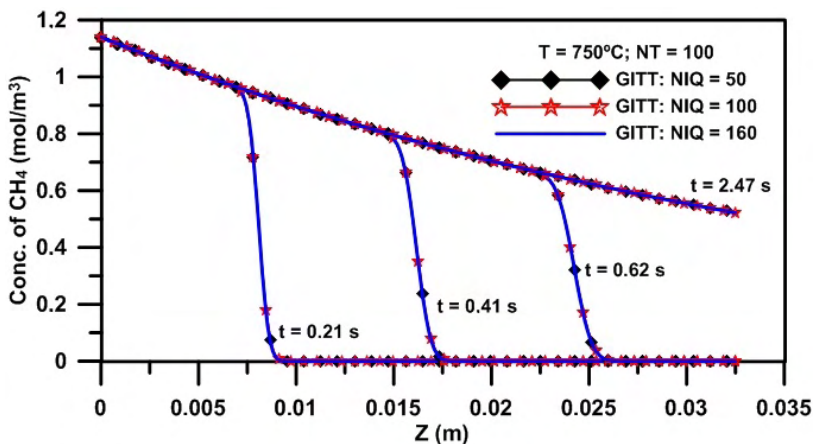
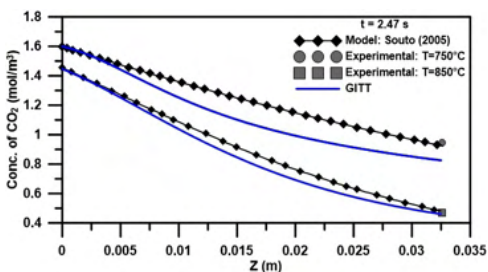
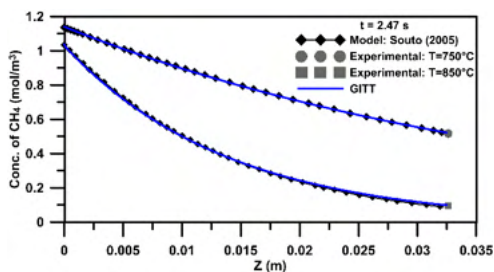


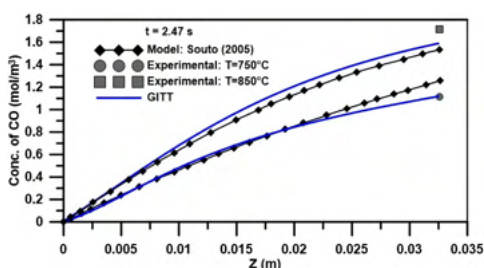
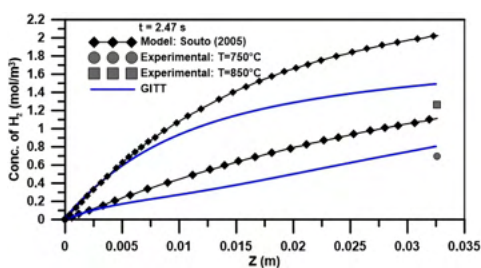
Figure 2 - Analysis of the number of terms in the semi-analytical integral. Conditions: P=1atm, T=750°C and Q=600mL/min.

4.2 Concentration Profile Analysis

The concentration profiles shown below correspond to the flow rate of 600 mL/min for all components involved in the process, at temperatures of 750°C and 850°C. As observed by Souto (2005), with the experimental data of methane reforming process condition obtained at the outlet of the fixed bed reactor, it was possible to find validation for the model by comparing the estimated concentration levels for the discharge position in the reactor with those measured experimentally. In Figures 3 to 6, the experimental concentration values are prominent at points positioned at the reactor outlet, which are complementary profiles predicted by the model. The proposed model well establishes predictions for the reactants and products in the permanent regime (regime studied by Souto (2005)), with low deviations for carbon dioxide, carbon monoxide and hydrogen. However, these predictions were better than the results of Souto (2005) which may be due to corrections in some terms of the model that did not distinguish the phenomena occurring in particle ($1-\varepsilon_p$) and outside the particle (ε_p).



Figures 3 and 4 - Concentration profiles for CH_4 e CO_2 along the bed and in steady state. Conditions: $P=1\text{atm}$ and $Q=600\text{mL/min}$.



Figures 5 and 6 - Concentration profiles for H_2 e CO along the bed and in steady state. Conditions: $P=1\text{atm}$ and $Q=600\text{mL/min}$.

4.3 Analysis of Conversions and Yields

In Figure 7 it can be noticed, in terms of conversion at temperature of 750°C that there is an excellent predication for methane and a deviation for carbon dioxide, which were expected from analysis of Figures 4 and 5. Following this trend, in Figure 8, the deviation

of predicted model concerning to H_2 generated a deviation for the synthesis gas ($H_2 + CO$), which also can be seen in Figures 5 and 6. It is noted that in Figure 9, in terms of conversion at temperature of $850^\circ C$, there is an excellent prediction for methane and carbon dioxide, which was expected from the analysis of Figures 4 and 5. In the same way for Figure 10, the deviation of predicted model with respect to H_2 and CO , generates a deviation to the synthesis gas, also suggesting the same conclusions for Figures 5 and 6.

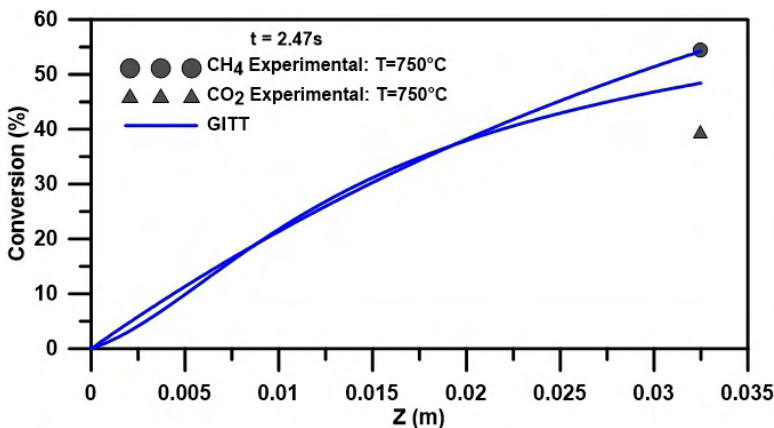


Figure 7 - Conversion for CH_4 and CO_2 along the bed in steady state. Conditions: $P=1\text{atm}$, $T=750^\circ C$ and $Q=600\text{mL/min}$.

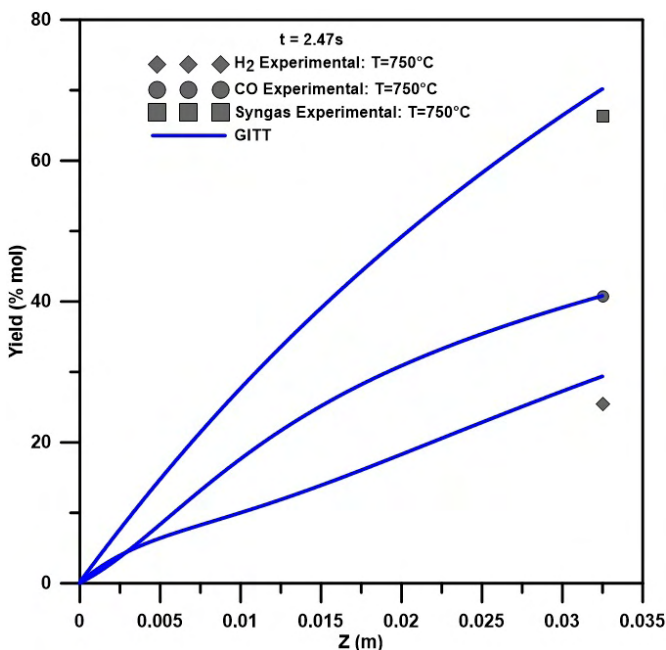


Figure 8 - Yields for CO , H_2 and syngas ($CO + H_2$) along the bed in steady state. Conditions: $P=1\text{atm}$, $T=750^\circ C$ and $Q=600\text{mL/min}$.

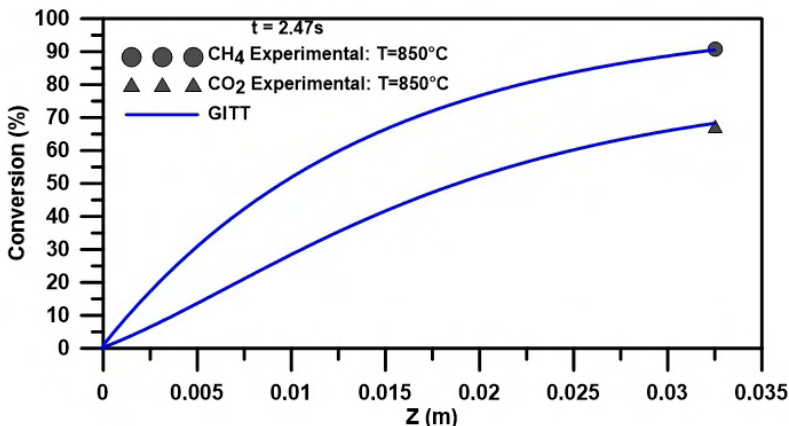


Figure 9 - Conversion for CH₄ and CO₂ along the bed in steady state. Conditions: P=1atm, T=850°C and Q=600mL/min.

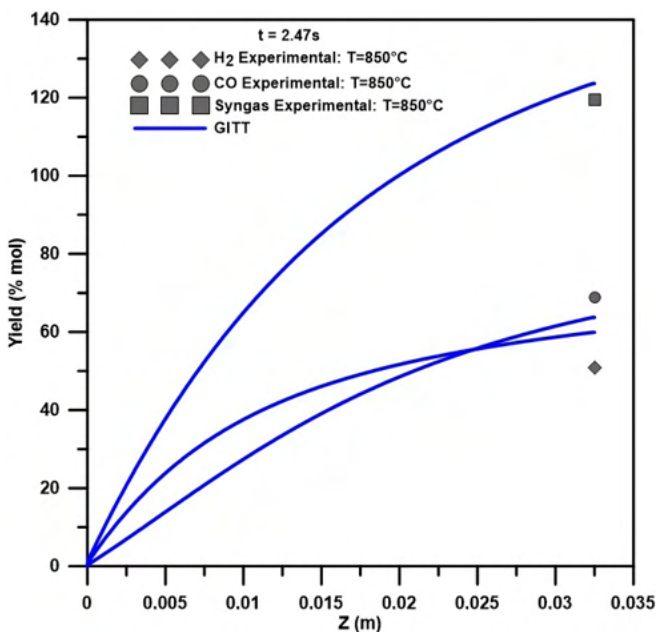


Figure 10 - Yields for CO, H₂ and syngas (CO + H₂) along the bed in steady state. Conditions: P=1atm, T=850°C and Q=600mL/min.

5 | CONCLUSIONS

The formulation used in this work shows that is unnecessary to study the distribution of particle concentration as a function of radius because the results were in excellent agreement with the numerical results and described well the experimental data. Even that the improved formulation eliminates the radial coordinate, it incorporates the mass transfer phenomena to the model on the particle surface. The mathematical model applied to the

reforming of methane with carbon dioxide was able to describe the experimental results. The numerical solutions for the model, in function of four major process components, allowed simulations of these components concentration profiles. The improved mathematical formulation obtained by the utilization of CIEA together with GITT proved to be effective in solving the problem of mass transfer, since the results are in good agreement with the experimental data and the models in the literature.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Engineering of Natural Resources of the Amazon Graduate Program (PRODERNA/UFGA) and to CAPES for the financial incentive to carry out this research.

REFERENCES

Cotta, R. M. **Integral transforms in computational heat and fluid flow**. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1993.

Figueiredo, J. L., Ribeiro, F. R. **Heterogeneous Catalysis**. Calouste Gulbenkian Foundation, Lisboa, 1989.

Fogler, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. Prentice-Hall, 3rd edition, Englewood Cliffs, New Jersey, 1999.

Guo, F., Zhang, Y., Zhang, G., Zhao, H. **Syngas production by carbon dioxide reforming of methane over different semi-cokes**. J. Power Sources, v.231, n.1, p.82-90, 2013.

IMSL Library. **MATH/LIB**. Houston, Texas, 1987.

Pacífico, J. A. **Cinética do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado**. Dissertação de Mestrado. Recife, Universidade Federal de Pernambuco, 2004.

Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. McGraw-Hill Co. Inc., 5th edition, New York, 2001.

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

Souto, R. T. **Modelagem e validação experimental do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo**, Dissertação de Mestrado. Recife, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

Sphaier, L. A., Cotta, R. M., Naveira-Cotta, C. P., Quaresma, J. N. N. **The UNIT algorithm for solving one-dimensional convection-diffusion problems via integral transforms**. Int. Comm. Heat & Mass Transfer, v. 38, n. 5, p. 565-571, 2011.

Tuza, P. V., Souza, M. M. V. M. **Steam reforming of methane over catalyst derived from ordered double perovskite: Effect of crystalline phase transformation.** *Catal Letters*, v. 146, p. 47-53, 2016.

U. S., Energy Information Administration. **International Energy Outlook.** [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2013\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2013).pdf) (accessed May 15, 2018), 2013.

U. S., Energy Information Administration. **International Energy Outlook.** [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2014\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2014).pdf) (accessed May 15, 2018), 2014.

Wolfram, S. **The Mathematica Book.** Cambridge, Wolfram Media, 2005.

Yang, W., Liu, H., Li, Y., Zhang, J., Wu, H., He, D. **Properties of yolk-shell structured Ni@SiO₂ nanocatalyst and its catalytic performance in carbon dioxide reforming of methane to syngas.** *Catal Today*, v. 259, n. 1, p. 438-445, 2016.

BIOREMEDIATION POTENTIAL OF *Chlorella vulgaris* (CHLOROPHYCEAE) IN CASSAVA-PROCESSING WASTEWATERS

Data de aceite: 01/06/2022

Data de submissão: 23/05/2022

Verónica de Medeiros

Centro de Investigação de Montanha (CIMO).
ESA-Polytechnic Institute of Bragança
Bragança, Portugal

Carla Cristina Almeida Loures

Mechanical Engineering Department.
Technological and Education Federal Center
Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brazil

Conceição Fernandes

Centro de Investigação de Montanha (CIMO).
ESA-Polytechnic Institute of Bragança
Bragança, Portugal
<https://orcid.org/0000-0003-2873-501X>

ABSTRACT: Most cassava processing industry generates a large volume of wastewater effluent with high contaminating load of COD and BOD and cyanide concentration, posing to a serious threat to the environment. A variety of processes has been tested to treat this wastewater effluent, where the effectiveness in reducing the toxicity varies greatly. Microalgae are photosynthetic microorganisms that can rapidly generate biomass from solar energy, CO₂ and nutrients in water, namely those present in wastewater effluents. Also, algal biomass and algae-derived compounds are potentially useful in industrial applications, as well as for biodiesel production. Taking this into account, the aim of this work was evaluated the ability of *Chlorella vulgaris*

to growth on cassava-processing effluent and assess the bioremediation potential by evaluating toxicity of effluent. Batch cultures, with *C. vulgaris* in suspended and in immobilized-cell systems, under different dilutions (20-50%) of cassava effluent were tested. The effectiveness of the process has been assessed by phytotoxicity, in germination trials of *Lactuca sativa*. Best results were obtained with *C. vulgaris* in immobilized-systems and carried out with higher initial cell concentrations. Regarding the phytotoxicity, after biotreatment we can conclude that microalgae can reduce the toxicity of cassava effluent, leading to Germination Increase index (GI) range of 88-100%.

KEYWORDS: Cassava wastewaters; bioremediation; *Chlorella vulgaris*; phytotoxicity; *Lactuca sativa*.

POTENCIAL DE BIORREMEDIAÇÃO DE *Chlorella vulgaris* (CHLOROPHYCEAE) EM ÁGUAS RESIDUAIS DO PROCESSAMENTO DA MANDIOCA

RESUMO: A maior parte da indústria de processamento de mandioca gera um grande volume de efluentes residuais com alta carga contaminante de COD e BOD e concentração de cianeto, representando uma séria ameaça ao meio ambiente. Vários processos têm sido testados para tratar este efluente de águas residuais, variando muito a eficácia na redução da toxicidade. As microalgas são microrganismos fotossintéticos que podem gerar rapidamente biomassa a partir da energia solar, CO₂ e nutrientes na água, nomeadamente os presentes

em efluentes de águas residuais. Além disso, a biomassa de microalgas e compostos derivados são potencialmente úteis em aplicações industriais, bem como para a produção de biodiesel. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de crescimento da *Chlorella vulgaris* em efluente resultante do processamento da mandioca, com vista à redução da sua toxicidade. Foram avaliadas diferentes concentrações de efluente, bem como algumas condições de cultura, com o objetivo de maximizar o processo. Foram testadas culturas *batch*, com células de *C. vulgaris* em suspensão e imobilizadas, sob diferentes diluições (20-50%) de efluente de mandioca. O potencial de biorremediação foi avaliado em ensaios de germinação de *Lactuca sativa*. Os melhores resultados foram obtidos com *C. vulgaris* em sistemas imobilizados e realizados com maiores concentrações de inóculo. Em relação à fitotoxicidade, após o biotratamento podemos concluir que as microalgas podem reduzir a toxicidade do efluente da mandioca, levando a um índice de Aumento de Germinação (IG) na faixa de 88-100%.

PALAVRAS-CHAVE: Águas residuais da mandioca; biorremediação; *Chlorella vulgaris*; fitotoxicidade; *Lactuca sativa*.

1 | INTRODUCTION

Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) is one of the most important food, being produced by more than 80 countries (FAO, 2001). Most cassava processing industry generates a large volume of wastewater effluent with high contaminating load of COD and BOD and cyanide concentration, posing to a serious threat to the environment. Because disposal of effluents from cassava processing is becoming an increasing problem, several treatments were carried out (Barana and Cereda, 2000; Ubalua, 2007; Ferraz et al., 2009; Ribas et al., 2010; Ugwu and Agunwamba, 2012). Nevertheless, the cost of implementing the technology is, in many cases, prohibitive (Ugwu and Agunwamba, 2012), or are not very viable for the treatment.

Microalgae are photosynthetic microorganisms that can rapidly generate biomass from solar energy, CO₂ and nutrients in bodies of water. Algal biomass and algae-derived compounds are potentially useful in industrial applications, as well as for biodiesel production (Mallick, 2002; Olaizola, 2003; Spolaore et al., 2006; Mostafa, 2012; Bellou et al., 2014). Other applications from microalgae are due to their ability to wastewater treatments (Lim et al., 2010; Ruiz-Marin et al., 2010; Abdel-Raouf et al., 2012; Sriram and Seenivasan, 2012; Wang et al., 2013; Martins et al., 2015).

Therefore, the aim of this work was evaluated the ability of *Chlorella vulgaris*, a single-cell Chlorophyceae, to growth in cassava-processing effluent and assess the bioremediation potential by evaluating the toxicity of treated effluent.

2 | MATERIAL AND METHODS

Effluent sampling: Samples of cassava effluent were collected in Norwest of Brazil

using a 5L plastic bottle in December of 2016. At laboratory arrive the cassava effluent was filtrated, for removal of suspended solids and frozen until use for batch cultures.

Microalgae cultures: *C. vulgaris* (CBSC 15-2075), was obtained from the *Carolina Biological Supply Company* (USA) and was pre-cultured in 250 mL flasks with sterilized Bold's Basal medium (BB) in a controlled chamber, under the following conditions: temperature of 22 ± 0.5 °C, light intensity of 4500 lux (Gro-Lux fluorescent lamps), 16:8 h light:dark photoperiod, with continuous aeration, until reach exponential growth phase and to be able to be used for essays.

Effluent biotreatment: The assays were carried out in batch cultures, with *C. vulgaris* in suspended and in immobilized-cell systems, under different dilutions of cassava effluent. This later consists of effluent dissolved on BB medium in concentrations range between 20% to 50% and sterilized by autoclaving (121°C, 0.1 Mpa, 20 min). The microalgal immobilization was made in sodium alginate solution at 1.5% and previously washed in distilled water before inoculation.

Batch experiments were developed in 100 mL flasks under no axenic conditions, for 4 days in the following conditions: (i) two distinct initial cell concentrations, approximately 7×10^8 cells mL⁻¹ and 12×10^8 cells mL⁻¹; (ii) a constant ratio of total culture volume to beads volume of 5 (v/v) for suspended system; (iii) initial pH of 4.45 ± 0.17 ; (iv) room temperature (approximately 25.0 ± 1.0 °C); (v) light intensity of 5000 lux and 16:8h light:dark photoperiod and (vi) continuous aeration with the injection of atmospheric air at the bottom of the flasks. For each condition, two independent experiments were performed.

Toxicity evaluation: The evaluation of the cassava effluent toxicity, after biotreatment, was made by germination tests. These tests were performed with lettuce (*Lactuca sativa*) seeds, incubated in a growing chamber, in the dark, at $26^\circ\text{C}\pm 0.1$, for 3 days. Six lettuce seeds were disposed on each Petri dishes (diameter of 55 mm), lined with filter paper and watered with 2 mL of sample collected after final biotreatment. For each dilution of cassava effluent, the positive control was distilled water and the negative control was water:BB medium at same dilution than effluent. The effect of biotreatment was made by comparisons of biotoxicity of cassava effluent with and without biotreatment. All the essays were done in triplicates. Results were expressed as number of Germinated seeds (G) and Germination Increase index (GI) according to the formula:

$$GI (\%) = \frac{G_{\text{test}} - G_{\text{contW}}}{G_{\text{test}}} \times 100$$

Were: G_{test} = n° of seeds germinated after biotreatment; G_{contW} = n° of seeds germinated without biotreatment.

Statistical analysis: Results were expressed as mean values \pm standard error.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

To evaluate the growth ability of *C. vulgaris* under the presence of cassava effluent, several effluent dilutions were prepared with BB medium and inoculated with suspended cells or with immobilized cells. Best results were obtained with *C. vulgaris* in immobilized-systems. In fact, results showed that, in generally, *C. vulgaris* in suspended-cell systems can not growth in the tested dilutions of the effluent. Reports have shown that cassava effluent contains harmful cyanides, copper, mercury and nickel which have the capacity to affect native micro-biota (Aiyegoro et-al., 2007), and therefore certainly also affects the microalgae, inhibiting their grow. On the other hand, *C. vulgaris* in immobilized-systems apparently could grow in all tested dilutions of the effluent. The time-course evolution of pH of these cultures, also suggests that the pH increase observed, from 4.45 to 8.00, could be related to cyanide remove, since their presence produces an acidic effect. In cell entrapment, microalgal cells are confined to the polymeric matrix and substrates and products diffuse to and from the cells through the pores present in the matrix. This system had some advantages, since immobilization matrix confers cells higher resistance to harsh environments (Tampion and Tampion, 1987; Mallick, 2002; Ruiz-Marin et.al., 2010), such as with the cassava effluent.

		Without Biotreatment		With Biotreatment		
		Days	G (%)	Days	G (%)	GI (%)
Control +		2	94±9.62	2	100	
Control -		2	100	2	94±9.62	
Effluent dilutions	20%	2	11±9.62	2	94±9.62	88±10.72
	40%	2	5.56±9.62	3	78±9.62	93±11.55
	50%	3	0	3	56±19.25	100

Table 1- Germinated seeds (G) and number of days obtained for controls and for the cassava effluent dilutions, with and without biotreatment (higher inoculum).

The bioremediation potential of *C. vulgaris* in immobilized-systems was evaluated by germination tests and results showed that the toxicity of the effluent after treatment was diminished considerably. Also, results showed that batch cultures carried out with higher initial cell concentrations in alginate beads (12×10^6 cells mL⁻¹) showed best results, comparing with lower initial cell concentrations (table 1). As expected, biotreatment carried out in cassava effluent leads to an increase in the number of germinated seeds, comparing with cassava effluent without treatment. This result was expressed as Germination Increase index (GI), which reached 100% for the treatments of cassava effluent diluted at 50%. In general, the increase of effluent concentration affects the seeds germination, inhibiting

the number of germinated seeds (G), namely, cassava effluent diluted at 50% fully inhibits seeds germination. The negative control was prepared to assess the effect of BB medium on seeds germination and since there are no differences between dilutions, the results presented here concerning the water:BB medium at 50 % dilution. These results confirmed that *C. vulgaris* can reduce phytotoxic compounds present in cassava effluent that inhibits germination of *L. sativa*, thus showing a good biotreatment potential.

4 | CONCLUSIONS

In generally, results from this work showed that immobilized *C. vulgaris* could be an alternative to bioremediation of cassava effluent, but more detailed studies are still needed to optimize the process. Biotreatments of wastes using living organisms is an environmentally friendly, relatively simple and cost-effective alternative to physico-chemical processes. Furthermore, the biotechnology of growing microalgae in wastewater is getting importance as biomass production for many other valuable applications.

REFERENCES

- Abdel-Raouf N., Al-Homaidan A.A. and Ibraheem I.B.M., **"Microalgae and wastewater treatment"**, Saudi Journal of Biological Sciences, vol. 19(3), pp. 257-275, 2012.
- Aiyegoro O.A., Akinpelu D.A., Igbinosa E.O. and Ogunmwonyi H. I., **"Effect of cassava effluent on the microbial population dynamic and physicochemical characteristic on soil community"**, Sci Focus, vol. 12, pp. 98-101, 2007.
- Barana A. C. and Cereda M. P., **"Cassava wastewater (manipueira) treatment using a two-phase anaerobic biodigester"**, Food Science and Technology (Campinas), vol. 20 (2), pp. 183-186, 2000.
- Bellou S., Baeshen M. N., Elazzazy A. M., Aggeli D., Sayegh F. and Aggelis G., **"Microalgal lipids biochemistry and biotechnological perspectives"**, Biotechnology Advances, vol. 32(8), pp. 1476-1493, 2014.
- FAO, **"The Global Cassava Development Strategy and Implementation Plan"**, FAO/IFAD, 2001.
- Ferraz. F. M, Bruni A. T and Del Bianchi V. L., **"Performance of an Anaerobic Baffled Reactor (ABR) in treatment of cassava wastewater"**, Braz. J. Microbiol. 40 (1), pp. 48-53, 2009.
- Lim S., Chu W. and Phang S., **"Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater"**, Bioresource Technology, vol. 101, pp. 7314-7322, 2010.
- Mallick N., **"Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: a review"**, Biometals, vol. 15, pp. 377-390, 2002.
- Martins B., Monteiro D. and Fernandes C., **"Preliminary results of olive mil wastewater treatment by immobilized microalgae"**, Aperito Journal of Cellular and Molecular Biology, vol. 1(105), pp. 1-7, 2015.

Mostafa S.S.M. , **“Microalgal biotechnology: prospects and applications”**, INTECH Open Access Publisher, 2012.

Olaizola M., **“Commercial Development of Microalgal Biotechnology: From the Test Tube to the Marketplace”**, Biomolecular Engineering, vol. 20, pp. 459-466, 2003.

Ribas M. M. F., Cereda M. P., and Villas Bôas R. L., **“Use of cassava wastewater treated anaerobically with alkaline agents as fertilizer for maize (Zea mays L.)”**, Brazilian Archives of Biology and Technology, vol. 53(1), pp. 55-62, 2010.

Ruiz-Marin A., Mendonza-Espinosa L. G. and Stephenson T., **“Growth and nutrient removal in free and immobilized green algae in batch and semi-continuous cultures treating real wastewater”**, Bioresource Technology, vol. 101, pp. 58-65, 2010.

Spolaore P., Joannis-Cassan C., Duran E. and Isambert A., **“Commercial applications of microalgae”**, Journal of Bioscience and Bioengineering, vol. 101, pp. 87-96, 2006.

Sriram S. and Seenivasan R., **“Microalgae Cultivation in Wastewater for Nutrient Removal”**, J. Algal Biomass Utiln, vol. 3, pp. 9- 13, 2012.

Tampion J. and Tampion M.D, **“Immobilized cells: principles and applications”**, Cambridge University Press, 1987, Cambridge, UK, pp. 257.

Ubalua A. O., **“Cassava wastes: treatment options and value addition alternatives”**, African Journal of Biotechnology vol. 6 (18), pp. 2065-2073, 2007.

Ugwu E. I. and Agunwamba J. C., **“Detoxification of cassava wastewater by alkali Degradation”**, Journal of Research in Environmental Science and Toxicology, vol. 1(7) pp. 161-167, 2012.

Wang C., Yu X., Lv H. and Yang J., **“Nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater by the green alga Chlorella sp.”**, J Environ Biol., vol. 34, pp. 421-425, 2013.

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), Licenciado em Ciências Biológicas pela Faculdade Única (2021). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012), Especialista em Ensino de Ciências e Matemática pelo Instituto Federal do Triângulo Mineiro (2021). Mestre em Química (2015), Doutor em Química (2018) e Pós-Doutorado em Química (2020-2022) pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados 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 ($H_2O_2/UV-C$, $TiO_2/UV-A$ e foto-Fenton entre 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; (vi) educação ambiental e (vii) processos de alfabetização e letramento científico no ensino de ciências, química e biologia.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Acetilação 24, 25, 28, 32, 33
Ácidos graxos 28, 30, 45, 52
Adsorb 88
Aeração 2, 4, 5, 7
Agência Nacional de Petróleo (ANP) 29, 34
Alimentos 37, 39, 43, 44, 86
Análise da fluidez 2
Antioxidante 37, 38, 40, 41
Atividade catalítica 46, 47, 49, 52, 53, 54, 61, 68

B

Bico injetor 11, 14, 15, 16, 19, 20, 22
Biochar 74, 75, 76, 77, 80, 81, 82, 83, 84
Biocombustíveis 12, 23, 34, 44, 45, 59, 76
Biodegradáveis 24, 26, 37, 38, 43
Biodiesel 11, 12, 13, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 34, 35, 44, 45, 46, 47, 49, 50, 52, 53, 55, 56, 57, 58, 106, 107
Biofarmacêuticas 2
Biofilmes 37, 40, 42
Biolubrificantes 24, 26, 28, 33, 34, 36
Biomassa 12, 45, 74, 75, 79, 80, 83, 84, 85, 106, 107
Bio-óleo 74, 75, 76, 80, 82, 83, 84
Biopolímeros 37, 43
Bioremediation 106, 107, 109, 110
Boudouard 86, 88

C

Carbon dioxide 86, 87, 90, 98, 101, 102, 104, 105
Catalisadores 27, 44, 46, 47, 49, 50, 51, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 60, 61, 68, 69, 72
Catálise 44, 47, 48, 49, 51, 54, 55, 56, 57, 59, 60, 61, 68, 72
Cavitação 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23
Chlorella vulgaris 106, 107, 110
Cisalhamento 2, 4, 5, 7, 8

Combustíveis 11, 12, 24, 25, 26, 36, 45, 56
Coupled Integral Equations Approach (CIEA) 86, 93
Cupuaçu 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43

D

Densidade relativa 26, 29, 30, 31, 32, 33
Diesel 11, 12, 13, 16, 20, 22, 23, 34, 35, 36, 44, 45, 68

E

Efeito Raman 61
Epoxidação 24, 27, 29
Escoabilidade 1, 3
Espalhamento Raman 62, 63, 64
Espectroscopia Raman 60, 61, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 72, 73
Excipientes farmacêuticos 1, 2, 6

F

Fármacos 1, 2, 3, 37, 38, 39
Fóton 62, 64

G

Gás de arraste 74, 75, 77, 80
Generalized Integral Transform Technique (GITT) 86, 87, 95

H

Hidroxilação 24, 31

I

Injeção 4, 11, 12, 13, 20, 21, 22, 23

L

Lactuca sativa 106, 107, 108

M

Materiais pulverulentos 1, 2
Matrizes energéticas 44
Microcelulose 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 3
Modelo de Schnner e Sauer 11, 16
Monocromadores 65

Motores 11, 12, 13, 32, 35, 45

N

Não-renováveis 11

O

Óleos vegetais 12, 24, 26, 45, 47, 49, 58

Óxidos 44, 46, 47, 50, 52, 54, 60

P

Petróleo 12, 25, 29, 34, 44, 45

Phytotoxicity 106

Pirólise 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85

Ponto de fluidez 26, 29, 30, 31, 32, 33, 34

Ponto de fulgor 26, 29, 30, 31, 32

Porosidade 2, 3, 5, 6, 48, 50, 54

Propriedades fenomenológicas 2

R

Renováveis 11, 12, 25, 44

Reômetro 4

Resíduos 34, 53, 55, 57, 75, 84, 85, 112

Reutilização 49, 52, 54, 75, 112

T

Termoconversão 75

Toxicidade 26, 45, 106, 107

Transesterificação heterogênea 44

Triglicerídeos 29, 45, 47, 48, 51, 55

V

Viscosidade 11, 12, 13, 16, 19, 20, 22, 24, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 47

W

Wastewaters 106

Z

Zeólitas 44, 46, 47, 54, 56, 57, 58

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 [@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora)
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos