

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos 2

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos 2

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-Não-Derivativos 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 2

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 2 / 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 978-65-258-0411-8

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.118221208>

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 intitulado: “Engenharia química: Desenvolvimento de novos processos e produtos 2” é constituído por oito capítulos de livros que se distribuíram em três eixos-temáticos: *i)* produção e desenvolvimento de produtos de maior eficiência e de menor custo; *ii)* utilização de biomassa e controle de variável em diferentes processos industriais e; *iii)* geração de energia e estimativa de custo para recuperar espécies em recursos hídricos.

O primeiro capítulo investigou a relação de um conjunto de filtros, utilizados em ambientes fechados, em relação à eficiência e o consumo energético resultando em um sistema que requeria um consumo de 8 W e uma eficiência de retenção de partículas abaixo do recomendado pela OMS. O capítulo 2 avaliou o desenvolvimento de produção de nanofibras via *electrospinning* a partir da análise de números adimensionais com múltiplas variáveis, os resultados sugerem estudos promissores que definiram a operação de produção de fibras pela via *electrospinning*.

Os capítulos de 3 a 5 avaliaram: *i)* a importância do controle de temperatura no processo de esterilização de alimentos a partir de um modelamento matemático por meio de simulação computacional; *ii)* influência da temperatura na produção de ácido cítrico utilizando fungos da espécie *Aspergillus Awamori e*; *iii)* extração de xilose e glicose a partir do eucalipto (*Eucalyptus sp.*) a partir do pré-tratamento utilizando o ácido peracético e hidróxido de sódio.

Por fim, os capítulos de 6 a 8 apresentaram trabalhos que avaliaram: *i)* utilização da energia térmica a partir de resíduos de *Chillers*, gerados em unidades hospitalares; *ii)* análise de custo para recuperar microalgas a partir de processos de microfiltração e; *iii)* remoção de arsênio (III) em matrizes aquosa empregando carbono pirolisado como adsorvente.

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

PROJETO DE UM SISTEMA DE VENTILAÇÃO E CONDICIONAMENTO DE AR UTILIZANDO MEIOS FILTRANTES DE NANOFIBRAS

Alessandro Estarque de Oliveira

Mônica Lopes Aguiar

Vádila Giovana Guerra

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1182212081>


CAPÍTULO 2..... 17

OBTENÇÃO DE ADIMENSIONAIS PARA O ESTUDO DE *ELECTROSPINNING*

Alessandro Estarque de Oliveira

Mônica Lopes Aguiar

Vádila Giovana Guerra

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1182212082>


CAPÍTULO 3..... 33

CONTROLE INFERENCIAL PARA ESTERILIZAÇÃO DE ALIMENTOS

Danúbia Lucas Meira Gontijo

Rafael Yuri Medeiros Barbosa

Rubens Gedraite

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1182212083>

CAPÍTULO 4..... 47

PRODUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO POR *ASPERGILLUS AWAMORI* E INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA EM SISTEMA DESCONTÍNUO


Emanuel Souza Barros

José Eduardo Olivo

Deivid Jonathan Souza Barros

Edvan Vinicius Gonçalves

Carlos Hiroaki Missaki Kuwabara

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1182212084>

CAPÍTULO 5..... 53


EXTRAÇÃO DE XILOSE E GLICOSE DE *EUCLYPTUS* sp. PRÉ- TRATADOS COM ÁCIDO PERACÉTICO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Eduardo de Souza Costa Antunes

Ezequiel Marcelino da Silva

Raquel Marchesan

Adriane Maria Ferreira Milagres

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1182212085>

CAPÍTULO 6..... 69

VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DO USO DO CALOR RESIDUAL DOS CHILLERS

PARA PROCESSOS DE AQUECIMENTO EM HOSPITAIS


Breno Wasserstein
Carlos Eduardo Bonazzola Ribeiro
Eliandro Barbosa de Aguiar

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1182212086>

CAPÍTULO 7..... 86

ESTIMATIVA DO CUSTO DE CAPITAL DA MICROFILTRAÇÃO EM UM PROCESSO CONTÍNUO DE RECUPERAÇÃO DE MICROALGAS


Gilzza Garcia Borges
Rafael Bruno Vieira
Thamayne Valadares de Oliveira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1182212087>

CAPÍTULO 8..... 99

REMOCIÓN DE ARSÉNICO (III) POR MEDIO DE CARBÓN DE PIROLISIS EN FASE ACUOSA

Octavio Trejo-Chavero
Lidia Soriano-Piña
Cecilia Mercado-Zúñiga
Juventino Barojas-Huerta
María Teresa Torres-Mancera
Raquel Eunice Hernández Ramírez

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1182212088>

SOBRE O ORGANIZADOR..... 104

ÍNDICE REMISSIVO..... 105

CAPÍTULO 1

PROJETO DE UM SISTEMA DE VENTILAÇÃO E CONDICIONAMENTO DE AR UTILIZANDO MEIOS FILTRANTES DE NANOFIBRAS

Data de aceite: 01/08/2022

Data de submissão: 24/05/2022

Alessandro Estarque de Oliveira

Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – SP
<https://orcid.org/0000-0001-7900-2874>

Mônica Lopes Aguiar

Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – SP
<https://orcid.org/0000-0003-4540-5776>

Vádila Giovana Guerra

Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – SP
<https://orcid.org/0000-0002-0096-6329>

RESUMO: Uma das maiores preocupações sanitárias na atualidade é a contaminação por inalação de partículas ultrafinas. A solução para a mitigação deste risco encontra-se em parte nos sistemas de ventilação e condicionamento de ar (HVAC, de *Heating, Ventilating and Air Conditioning*). No presente trabalho, foi realizada uma análise dos parâmetros de projeto de um sistema HVAC composto por meios filtrantes de nanofibras de álcool polivinílico (PVA). Considerou-se uma sala contendo uma fonte de dispersão de gotículas de saliva com nanopartículas virais (SARS-COV-2). A sala também recebia partículas $MP_{2,5}$ (Material

Particulado com diâmetro inferior a $2,5 \mu\text{m}$) do ambiente externo. Além dos filtros principais, foi considerado um filtro auxiliar com base no conceito de *Minimum Efficiency Reporting Values* (MERV). Foi utilizada como variável chave de análise a energia necessária para a ventilação da sala através da potência de ventiladores. Assim, foi possível atribuir uma estimativa de qual conjunto de filtros seria mais econômico em termos energéticos, visto que meios filtrantes de nanofibras não apenas possuem alta eficiência de coleta, como também alta queda de pressão. Verificou-se que o sistema mais econômico atingiu uma concentração de partículas abaixo do limite recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) após 167 minutos de operação. Este sistema requereria uma potência de 8 W considerando-se apenas a queda de pressão dos meios filtrantes limpos. Utilizando a metodologia empregada, foi possível obter um sistema que aliou relativo baixo consumo energético com a obtenção da concentração de aerossol em ambientes internos recomendada pela OMS.

PALAVRAS-CHAVE: HVAC. Nanopartículas. Filtração de Ar. *Electrospinning*. Nanofibras

DESIGN OF A VENTILATING AND AIR CONDITIONING SYSTEM USING NANOFIBROUS FILTER MEDIA

ABSTRACT: One of the biggest health concerns at present is the contamination with ultrafine particles through inhalation. The solution for the mitigation of this hazard is partially found in HVAC (*Heating, Ventilating and Air Conditioning*) systems. In this work, design parameters of an HVAC system composed of filter media made of

polyvinyl alcohol (PVA) nanofibers were analyzed. It was considered a room with a source of saliva droplets containing viral nanoparticles (SARS-COV-2). The room also received outdoor PM_{2.5} (Particulate Matter with diameter less than 2,5 µm). Besides the main filters, an auxiliary filter was considered based on the concept of *Minimum Efficiency Reporting Values* (MERV). It was used as the key variable for the analysis the energy required for the ventilation of the room through the power consumption of fans. Therefore, it was possible to estimate which set of filters was the most cost-effective considering energy saving, since nanofibrous filter media present not only high collection efficiency, but also high pressure drop. It was verified that the most cost-effective system provided the particle concentration standard recommended by the World Health Organization (WHO) after 167 minutes of operation. This system would require 8 W of power consumption considering only the pressure drop of the clean filter media. Using the presented methodology, it was possible to obtain a system that combined relatively low energy consumption with the obtention of an indoor particle concentration recommended by WHO.

KEYWORDS: HVAC. Nanoparticles. Air Filtration. *Electrospinning*. Nanofibers

1 | INTRODUÇÃO

Uma das aplicações imediatas dos meios filtrantes para filtração de ar é o emprego em sistema HVAC (*Heating, Ventilation and Air Conditioning*), que consiste em um conjunto de dutos para ventilação. Geralmente, tal sistema está relacionado ao conceito de Salas Limpas, no qual diferentes categorias de salas determinam a concentração máxima de particulado de determinado diâmetro no interior do ambiente, conforme ISO 14644-1 (TAN, 2014). Neste tipo de sistema, a coleta de particulado pode ser realizada por meios filtrante ou precipitadores eletrostáticos, pois ambos possuem alta eficiência para partículas de pequeno tamanho (PARK *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2013). No entanto, filtros HEPA (*High Efficiency Particulate Arrestance*) são preferíveis, pois precipitadores podem produzir gás ozônio e conseqüentemente compostos orgânicos voláteis (VOCs – *Volatile Organic Compounds*), como terpenos e aldeídos. (WARING *et al.*, 2008).

O projeto de sistemas HVAC tem sido realizado para o controle da emissão de partículas virais em ambientes fechados, como no trabalho de Azimi e Stephens (2013), no qual se considerou um escritório fictício com dispersão de vírus *Influenza*. Mais recentemente no trabalho de Zhang *et al.* (2021), foi considerado um ônibus com dispersão de vírus SARS-COV-2. Este último vírus, bastante investigado após o início da pandemia de COVID (*COrona Virus Disease*) iniciada em 2019 (WHO, 2020), possui formato esférico e algum polimorfismo, com diâmetros variando entre 60 a 140 nm e apresentando *spikes* com 9 a 12 nm de tamanho em toda a sua superfície externa (ZHU *et al.*, 2019; SCHELLER *et al.*, 2020).

No geral, partículas patogênicas são consideradas como particulados poluentes de ar, visto que se suspendem em ar facilmente: vírus possuem tamanhos entre 20 e 400 nm, bactérias, entre 200 nm e 2,0 µm, enquanto esporos de fungos possuem entre 2,0

e 8,0 μm (JOHNSON *et al.*, 2009; SUNG *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2018). Uma forma comum de dispersão destes agentes é através da emissão de gotículas a partir de um indivíduo contaminado, ao tossir, espirrar ou falar, emitindo gotículas entre 12 e 21 μm contendo enzimas, eletrólitos e material genético destes agentes (STADNYTSKYI *et al.*, 2020). No entanto, a dinâmica de aerossóis é complexa, visto que há possibilidade de partículas virais dispersas coalescerem até tamanhos maiores que 2,5 μm (SETTI *et al.*, 2020). Adicionalmente, é possível que gotículas de saliva como as que contêm SARS-COV-2 reduzam seu tamanho após dispersas em ar devido à evaporação da água, o que é dependente da temperatura e umidade ambiente (ROHIT *et al.*, 2020).

Portanto, o presente estudo consistiu no projeto de sistema HVAC para a retenção de $\text{MP}_{2,5}$ em uma sala contendo uma fonte de dispersão de gotículas de saliva com partículas virais (SARS-COV-2) e considerando-se um filtro auxiliar com base no conceito de *Minimum Efficiency Reporting Values* (MERV) (ASHRAE, 2007; STEPHENS; SIEGEL; 2012). Foi utilizada como variável final de análise a energia necessária para a ventilação do sistema através da potência de ventiladores. Assim, foi possível estimar qual conjunto de filtros seria mais econômico em termos energéticos, uma vez que a presença de um meio filtrante de nanofibras não apenas aumenta a eficiência de coleta, como também a queda de pressão da operação. Foi fixada a concentração de saída de $\text{MP}_{2,5}$ da sala como a concentração limite média diária estipulada pela Organização Mundial de Saúde (OMS), igual a 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ambientes internos (*indoor*) (2021). Este valor limite foi recentemente atualizado, o que implica na exigência de sistemas de purificação de ar mais eficientes. Isto ressalta a importância do presente trabalho no que tange a demonstrar a aplicabilidade de sistemas de filtração de ar de alta eficiência

2 | METODOLOGIA

A Figura 1 apresenta uma ilustração do balanço de massa para um sistema HVAC (*Box model*), contendo um reciclo e matematicamente expresso por (TAN, 2014):

$$V \times \frac{dC_i}{dt} = [Q_o \times C_o \times (1 - E_{f_o}) + Q_r \times C_i \times (1 - E_{f_r}) + m] - (Q_o \times C_i + Q_i \times C_i \times E_{f_i}) \quad (1)$$

em que V é o volume interno útil da sala de dimensões X , Y e Z . O parâmetro Q_o é a vazão volumétrica de ar, cujo fluxo é representado pela seta com preenchimento em preto da Figura 1 (setas com preenchimentos com diferentes gradações de cinza são ilustrativas da redução da concentração de aerossol). Esta corrente de ar contém particulado com concentração C_o , que atravessa um filtro externo (*make up*) com eficiência de filtração E_{f_o} . A variável Q_r se refere à parte da vazão de saída Q_o reciclada e que atravessa um filtro de reciclo de eficiência E_{f_r} , antes de retornar ao duto de ventilação (não explicitado na Figura 1 para simplificar o esquema). A variável m corresponde à taxa de geração de particulado gerada no interior da sala, aqui a taxa de geração de gotículas contendo carga

viral. O parâmetro C_i se refere à concentração de particulado interna da sala (e de saída considerando o ar perfeitamente misturado), resultado da concentração de partículas antes do início da operação de ventilação e das vazões de particulado de entrada e de reciclo, sendo, portanto, dependente do tempo de operação t . Por fim, E_f , se refere à eficiência do meio filtrante no interior da sala, representado sob a forma de linhas tracejadas na Figura 1, do mesmo modo como as correntes de entrada e saída de ar desse filtro

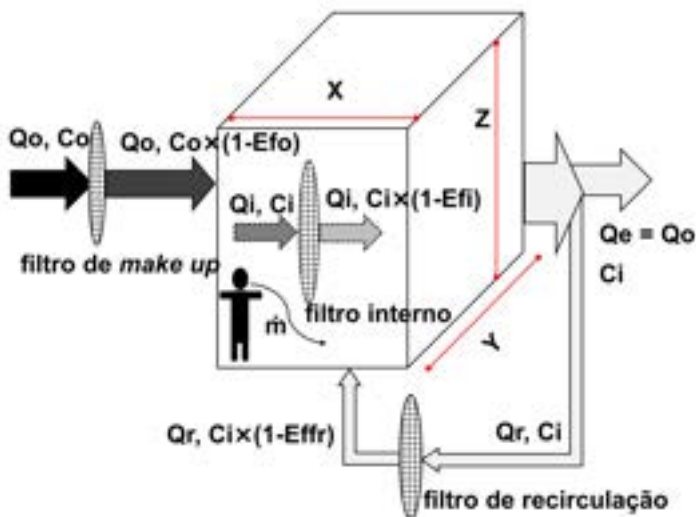


Figura 1. Ilustração de um sistema HVAC em uma sala

Fonte: Acervo pessoal

A solução do equacionamento resulta em:

$$C_i = (C_{i0} - C_{i\infty}) \times \exp(-t/\tau) + C_{i\infty} \quad (2)$$

$$C_{i\infty} = (Q_0 \times C_0 \times (1 - E_{fo}) + \dot{m}) / (Q_0 - Q_r \times (1 - E_{fr}) + Q_i \times E_{fi}) \quad (3)$$

$$\tau = V / (Q_0 - Q_r \times (1 - E_{fr}) + Q_i \times E_{fi}) \quad (4)$$

sendo C_{i0} a concentração inicial de particulado no interior da sala, $C_{i\infty}$ a concentração de partículas no interior da sala quando o sistema atinge o estado estacionário e τ , uma “constante de tempo”, ou seja, um valor característico do sistema com unidade de tempo e que permite caracterizar a concentração transiente no espaço (TAN, 2014).

Para a execução do projeto, considerou-se uma sala contendo apenas um indivíduo, contaminado com SARS-COV-2 emitindo gotículas de saliva a uma taxa de 50 gotas por segundo, com mediana de $\sim 0,8 \mu\text{m}$ de diâmetro e desvio padrão geométrico dependendo da amplitude da vocalização (ASADI *et al.*, 2019). A carga viral de SARS-COV-2 na saliva de uma pessoa infectada na primeira semana após o aparecimento dos primeiros sintomas

varia entre 10^4 a 10^8 partículas/mL (ZHU *et al.*, 2020). Considerando a concentração máxima de vírus e a densidade da saliva igual a 1000 kg/m^3 , foi calculada a taxa de emissão de vírus no interior das gotículas para cada tamanho de gota. Sendo a faixa de tamanho de partícula de SARS-COV-2 de 60 a 140 nm, foi estipulada uma distribuição com mediana igual a 100 nm e desvio padrão geométrico de 1,1. Tomando-se a densidade do vírus como igual a 1190 kg/m^3 (HUANG *et al.*, 2006), foi estimada a taxa mássica de geração de vírus no interior da sala. Assim, m foi obtida a partir da soma das taxas de geração de gotas e de vírus a partir de um único indivíduo ocupante da sala, contaminado com o vírus e vocalizando a uma taxa máxima de emissão de gotículas, as quais continham carga viral máxima.

O valor de Q_0 necessário para ventilar a sala foi calculado com base na especificação da ASHRAE 62.1 (2010), igual a $8,5 \text{ m}^3/\text{h}$ por pessoa + $1,1 \text{ m}^3/\text{h}$ por área de piso, que foi estipulada como igual a 25 m^2 . Assim, X e Y eram iguais a 5 m e Z , igual a 3 m. A área de filtração para cada filtro foi estipulada como igual $0,6 \times 0,6 \text{ (m}^2\text{)}$, conforme realizado por Azimi e Stephens (2013).

A Tabela 1 apresenta valores de classificação de filtros de acordo com o conceito de *Minimum Efficiency Reporting Values* (MERV) (ASHRAE, 2007; STEPHENS; SIEGEL; 2012).

MERV	0,3-1 μm (%)	1-3 μm (%)	3-10 μm (%)	$\Delta P_{\text{média}}^c$ (Pa)
4 ^b	1	9	15	73
7 ^b	17	46	50	111
11 ^b	30	65	85	141
13 ^a	70	90	90	144
14 ^a	80	90	90	188
15 ^a	90	90	90	159
16 ^a	95	95	95	157
HEPA ^c	99,9	99,9	99,9	374

Tabela 1. Classificação de elementos filtrant

Fonte: ^aASHRAE, 2007; ^bSTEPHENS; SIEGEL; 2012; ^cAZIMI, STEPHENS, 2013

Desconsiderando-se a presença de nanopartículas virais advindas do exterior, estipulou-se que o filtro *make up* seria constituído de um filtro genérico que atendesse às classificações mostradas na Tabela 1. A Tabela 1 também apresenta valores de queda de pressão média obtidos por Azimi e Stephens (2013) para meios filtrantes comerciais enquadrados nestas classificações. Este parâmetro foi utilizado para o cálculo da energia requerida para ventilação.

Salienta-se que a denominação “filtro HEPA” a ser utilizada nesta análise corresponde à denominação adotada no trabalho de Azimi e Stephens (2013). Na realidade, de acordo

com a EN 1822, meios filtrantes com esta eficiência são classificados como E12, enquanto a ISO 29463 os classifica como ISO 30E (EMW FI TERTECHNIK, 2022).

Os filtros interno e de reciclo, em contato com as gotículas e partículas virais, seriam compostos dos meios filtrantes de nanofibras. Foram utilizados resultados experimentais de caracterização morfológica e de performance de meios filtrantes de nanofibras produzidos por *electrospinning*, obtidos em trabalho prévio (OLIVEIRA *et al.*, 2021). No estudo, foram investigadas diferentes composições de soluções poliméricas de álcool polivinílico (PVA) alterando-se a concentração do surfactante Triton X-100, utilizado para se obter fibra nanométricas para filtração de nanopartículas.

É preciso ressaltar que, para efeitos de simplificação, o valor de queda de pressão tomado para os meios filtrantes de PVA foi o de queda de pressão inicial (de filtro limpo), visto não haver dados da performance desses meios filtrantes após longos períodos de filtração. O cálculo da energia requerida foi bastante simplificado, considerando a eficiência dos ventiladores e dos motores iguais a 1 (um) apenas para efeitos comparativos. A potência é expressa por (AZIMI; STEPHENS; 2013):

$$Pot = (Q_r + Q_f) \times \Delta P_0 + Q_o \times \Delta P_{média} \quad (5)$$

Para a análise do gasto energético (queda de pressão) correspondente aos meios filtrantes de nanofibras, como função do tempo de fiação e da concentração de surfactante utilizado na solução polimérica, foi utilizada a definição de *g amatura* (*W*):

$$W = \alpha \times L \times \rho_f \quad (6)$$

sendo α e *L* respectivamente a densidade de empacotamento (contraparte da porosidade) e a espessura do meio filtrante de nanofibras; ρ_f é a densidade do polímero.

Considerando-se a área de filtração utilizada nos testes experimentais, que possuía seção circular de diâmetro interno igual a 1 polegada (OLIVEIRA *et al.*, 2021), e considerando-se homogênea a deposição espacial das camadas de fibras por *electrospinning*, obteve-se a massa total de fibras depositada para aquela área útil de meio filtrante. Considerando-se uma relação linear entre a massa depositada e o tempo de fiação, obteve-se a taxa de deposição de nanofibras para cada composição de solução considerando-se o tempo de fiação experimental, igual a 15 min (OLIVEIRA *et al.*, 2021). A Tabela 2 exhibe os valores calculados.

Concentração de surfactante (% m/m)	Diâmetro de fibra (nm)	α (-)	L (μm) (15 min)	Massa (kg)	Taxa de deposição (kg/s)
0	234	0,047	11,6	3,59E-07	4,0E-10
0,25	229	0,047	12,8	3,96E-07	4,4E-10
0,50	186	0,043	11,7	3,31E-07	3,7E-10
0,75	191	0,052	10,0	3,43E-07	3,8E-10
1,00	180	0,054	9,38	3,34E-07	3,7E-10

Tabela 2. Caracterização dos elementos filtrantes de Oliveira *et al.* (2021) e taxas calculadas de deposição de fibra

A partir de tais taxas (Tabela 2), foi possível obter a espessura de meio filtrante como função do tempo de fiação para cada tipo de elemento filtrante produzido, bem como obter a queda de pressão a partir da equação de Davies (1973), considerando que a porosidade/densidade de empacotamento independe do tempo de fiação. Esta equação é dada por:

$$\frac{\Delta P \times (D/2)^2}{L \times \mu_g} = v \times 16\alpha^{1,5} \times (1 + 56\alpha^3) \quad (7)$$

na qual D é o diâmetro da fibra e v e μ_g são respectivamente a velocidade superficial e a viscosidade do ar.

Usando-se a velocidade de filtração utilizada nos experimentos, igual a 5,0 cm/s (OLIVEIRA *et al.*, 2021), Q_f foi obtida como igual a $0,05 \times 0,6 \times 0,6 = 0,018 \text{ m}^3/\text{s}$. Tal velocidade foi utilizada uma vez que os dados de performance de filtração daquele trabalho (~95% de eficiência global para filtração de partículas nanométricas) foram obtidos nesta condição. Estipulou-se que $Q_f = Q_o / 3$, conforme realizado por Tan (2014). As concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ do ambiente externo (*outdoor*) (C_o) e interno anteriores ao início da ventilação (C_{i0}) foram tomadas como iguais a 155 e 118 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, relativas a um apartamento em perímetro urbano (DENG *et al.*, 2017). Foi então estipulada uma distribuição de $\text{MP}_{2,5}$ *outdoor* com mediana de 1,4 μm e desvio de 1,1. Como anteriormente mencionado, como a concentração limite média diária estipulada pela OMS é igual a 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ambientes *indoor* (2021), estipulou-se que este deveria ser o valor limite de C_{i0} , abaixo do qual o sistema HVAC seria eficaz para a ventilação da sala em termos de concentração de partícula.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os dados de função de densidade de probabilidade (ver TAN, 2014) do particulado calculada para cada tipo de meio filtrante candidato a filtro de *make up*, considerando-se um particulado advindo do ambiente externo $\text{MP}_{2,5}$ (mediana: 1,4 μm ; desvio padrão geométrico: 1,1). À esquerda (a), para o aerossol na entrada do meio filtrante e à direita (b), na saída, para cada tipo de filtro MERV e para filtro HEPA. Uma análise rápida permite estabelecer relações com resultados posteriores.

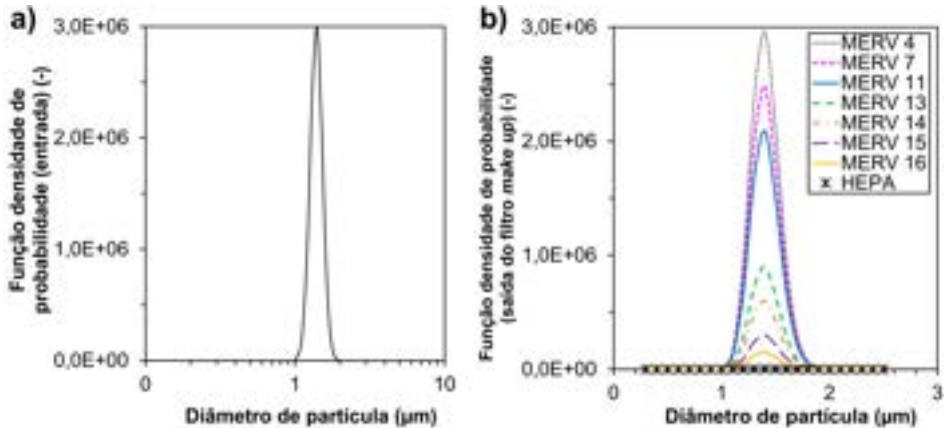


Figura 2. Função densidade de probabilidade do particulado antes (a) e após (b) a filtração com diferentes classificações para o filtro *make up*

Verifica-se não apenas a redução da densidade de probabilidade do aerossol com o aumento da classificação MERV devido ao aumento da eficiência (Tabela 1), como também a drástica redução obtida entre os meios filtrantes classificados por Stephens e Siegel (2012) e os da norma ASHRAE 52.2. A propósito, constata-se uma modificação na mediana da distribuição das curvas a depender da classificação do meio filtrante. Isto ocorreu porque, para os tipos MERV 15 e 16 e para o filtro HEPA, a eficiência de coleta é igual para as subdivisões da distribuição de tamanho de partícula (Tabela 1), o que não ocorre com os demais.

A partir dos cálculos e hipóteses assumidas, obteve-se os valores de C_{∞} (Figura 3 a) e τ (Figura 3 b) para os sistemas contendo diferentes filtros *make up* e filtros interno e de reciclo de eficiências $E_{f_r} = E_{f_i}$ conforme esquema da Figura 1. A concentração de saída estipulada (denominada *limite*) está destacada em vermelho para o gráfico de C_{∞} .

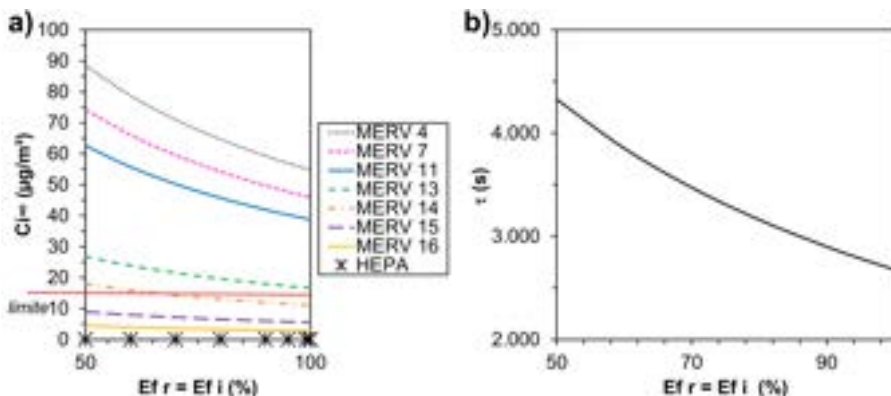


Figura 3. Valores de C_{∞} (a) e τ (b) para diferentes configurações de filtro *make up* e filtros de reciclo e interno do sistema HVAC proposto

Da Figura 3 (a), verifica-se que, para as condições operacionais e parâmetros de entrada utilizados neste estudo, não há combinação viável entre meios filtrantes internos e de reciclo de quaisquer eficiências com filtros *make up* com classificação MERV 4, 7, 11 e 13. Para a faixa de eficiência observada (50 a 99,99%), a concentração de $MP_{2,5}$ (incluindo gotículas e partículas virais) ao atingir-se o estado estacionário após o início da operação de ventilação é superior ao limite de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ recomendado pela OMS (2021). Para o filtro MERV 14, sua associação com os meios filtrantes internos e de reciclo passa a ser viável para eficiências de filtração destes acima de 70%. Contudo, é necessário frisar que a eficiência de filtração para nanopartículas é fundamental no caso de retenção de partículas virais em ambientes fechados. Um sistema de ventilação e condicionamento de ar inadequado pode simplesmente ajudar na dispersão do vírus em vez de retê-lo, como reportado em um restaurante em Guangzhou (China) contendo um cliente contaminado com SARS-COV-2 (LU *et al.*, 2020). Assim, além de atender as normas de concentração da Organização Mundial de Saúde, é necessário um sistema eficiente na mitigação da dispersão destas partículas nanométricas. Desta forma, foram considerados neste estudo para compor os filtros interno e de reciclo os meios filtrantes de nanofibras de PVA desenvolvidos por Oliveira *et al.* (2021), uma vez que forneceram eficiências de coleta de nanopartículas (5,94–224,7 nm) de ~95%.

Verifica-se na Figura 3 (a) que o filtro HEPA utilizado como filtro *make up* faz ser dispensável o uso de meios filtrantes para atingir-se a concentração de saída estipulada. Nota-se que os resultados obtidos para C_{∞} estão bastante abaixo do limite delimitado e até mesmo próximos a zero, independentemente da eficiência dos filtros interno e de reciclo. Os meios filtrantes tipo MERV 15 e 16 possuem quase o mesmo comportamento, exceto que apresentam pequena variação de C_{∞} com o aumento de $Ef_r = Ef_i$. Pondera-se que elementos filtrantes tão eficientes não sejam necessários neste sistema à primeira vista e até mesmo que encareçam o processo em termos de consumo energético. Isto pode ser verificado na Tabela 1 ao comparar-se a queda de pressão média do filtro tipo HEPA em relação aos demais, seguidamente pelos filtros tipo MERV 15 e 16. Ainda na Figura 3 (b), nota-se a redução da variável τ com o aumento da eficiência dos meios filtrantes dos filtro interno e de reciclo e que não envolve o tipo de filtro de *make up*.

A Figura 4 exibe a relação da concentração no ambiente interno com tempo de operação para as diferentes configurações possíveis de filtro *make up* e filtros interno e de reciclo, com diferentes eficiências. Como complemento dos resultados da Figura 3, os gráficos da Figura 4 permitem visualizar quais configurações de filtr *make up* e filtros interno e de reciclo, a partir de determinado tempo de operação do sistema HVAC, atingem a concentração limite de $MP_{2,5}$ recomendada pela OMS (2021) (em vermelho e denominada *limite*). Novamente, as configurações utilizando filtros de classificação MERV 4, 7, 11 e 13 não atingem a concentração de saída estipulada mesmo após 10.000 s da partida da operação de ventilação (1,2–1,9 vezes a “constante de tempo” a depender de

$E_{f_i} = E_{f_r}$, conforme Figura 3). Configurações utilizando filtro tipo MERV 14 como filtro *make up* atingirão tal valor após 10.000 s para eficiências acima de 90%; demais configuração atingirão tal limite de concentração a tempos cada vez menores, a depender da eficiência dos meios filtrantes utilizados. Salienta-se que a faixa de tamanho de partícula analisada neste estudo é mais extensa que aquela avaliada no trabalho de Oliveira *et al.* (2021) no qual foram baseados os dados de performance dos meios filtrantes de PVA. Naquele estudo, foram atingidas eficiências de ~95% para partículas que inclusive constituem a faixa de mínimo de eficiência de filtração (HINDS, 1998). Portanto, é esperado que os meios filtrantes de PVA utilizados neste projeto colem com alta eficiência as partículas da faixa avaliada, ou seja, as partículas $MP_{2,5}$ advindas do exterior, além das nanopartículas geradas no ambiente interno.

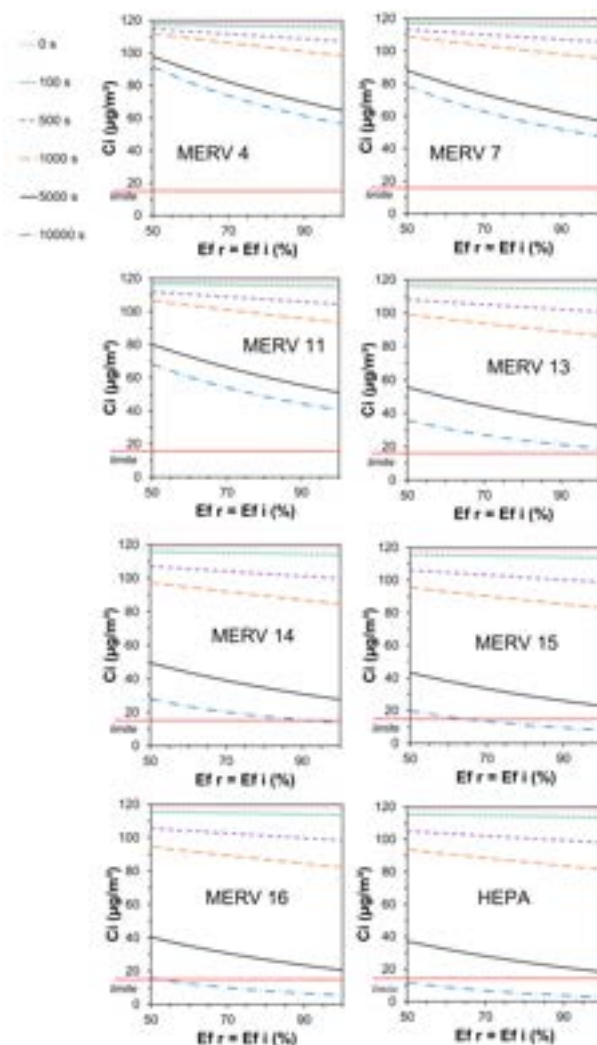


Figura 4. Valores de C_i em função do tempo de operação para diferentes configurações do sistema HVAC

A decisão sobre a escolha do meio filtrante adequado deve ser dada, além da eficiência, pelo consumo energético requerido do processo, além de custos relacionados à aquisição e troca dos meios filtrantes. Estes últimos custos envolvem aspectos comerciais que estão fora do escopo deste trabalho. Assim, a Figura 5 apresenta os resultados de potência requerida para a ventilação do sistema HVAC ilustrado na Figura 1 com diferentes configurações de filtros *make up* (apenas para MERV 14, 15 e 16), além dos filtros interno e de reciclo.

Nota-se na Figura 5 que, como esperado, o aumento do tempo de deposição dos meios filtrantes utilizados – e conseqüentemente sua eficiência – implica no aumento do consumo de energia requerida para a operação do sistema HVAC, o que está relacionado com a permeabilidade dos meios filtrantes e conseqüentemente à resistência que estes meios impõem à passagem da corrente gasosa (DAVIES, 1973). Considerando, por exemplo, um sistema HVAC com um meio filtrante MERV 15 como filtro *make up* e o restante dos filtros compostos por meios filtrantes fiados a partir de soluções de 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0% de PVA, que obtiveram experimentalmente ~95% de eficiência para nanopartículas da faixa de tamanho que inclui a faixa de vírus tipo SARS-COV-2, a potência requerida para ventilação seria respectivamente de 9; 11; 11 e 12 W para tempos de fiação de 30 min, ao passo que a substituição por um meio filtrante tipo MERV 14 implicaria num consumo de 8; 9; 10 e 10,8 W mantidas as demais condições. Por outro lado, a maior quantidade de particulado a adentrar a sala partindo de um filtro *make up* com menor capacidade de retenção de $MP_{2,5}$ implicaria em uma saturação mais rápida dos meios filtrantes dos filtro interno e de reciclo, que poderia exigir trocas mais frequentes destes.

Além do consumo energético, custos associados à compra e troca dos elementos filtrantes devem ser considerados na escolha das configurações mais econômicas. Azimi e Stephans (2013), ao projetar o sistema HVAC para a retenção de partículas virais de *Influenza* partindo-se dos meios filtrantes da Tabela 1, realizaram tais considerações. No entanto, não é possível mensurar facilmente o custo de compra de elementos filtrante desenvolvidos em laboratório, sendo possível, em um primeiro momento, compará-los quanto a aspectos de performance.

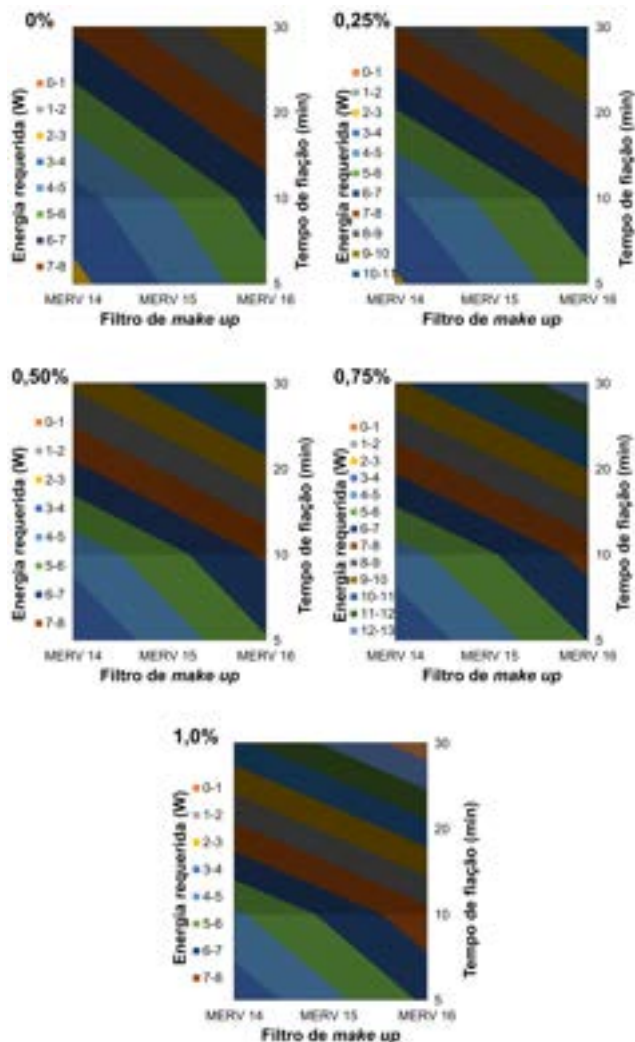


Figura 5. Potência total requerida para ventilação dos sistemas HVAC possíveis (cada gráfico corresponde ao meio filtrante de PVA produzido com distintos tempos de flacção para filtros interno e d reciclo – vertical – em associação com filtros MEV para filtros de make up

Verifica-se, *a priori* que, para a retenção de ~95% do particulado gerado no interior da sala e advindo do ambiente externo sob as condições avaliadas do processo, é mais economicamente viável o uso de um meio filtrante tipo MERV 14 no filtro *make up* e filtro interno e de reciclo contendo elementos filtrantes de PVA fabricados a partir de solução com 0,25% em massa de PVA. Nestas condições, o tempo necessário para obter um ambiente com concentração *indoor* de $MP_{2,5}$ limite de acordo com a OMS seria de 167 minutos após a partida da operação. Para tempos menores, ou seja, caso se deseje ocupar mais rapidamente a sala com a concentração de aerossol recomendada pela OMS, uma nova combinação teria que ser realizada com um filtro de *make up* de maior eficiência

mantidas as demais condições.

Há ainda que ser considerada a retenção das partículas virais nos elementos filtrantes dos filtros. Apesar de não ser o foco inicial no desenvolvimento do material, a aplicação em sistemas de ventilação pode sugerir a futura aplicação de agentes biocidas na produção das nanofibras de PVA, assim como outros trabalhos da literatura têm se especializado na aplicação de nanopartículas nas nanofibras, como as de prata em meios filtrantes destinados à filtração de ar contaminado com agentes biológicos (ROSA *et al.*, 2017; BORTOLASSI *et al.*, 2019; TREMILIOSI *et al.*, 2020). De toda forma, o cuidado com a limpeza e a validade de meios filtrantes, seja em sistemas de ventilação e condicionamento de ar de edifícios ou de automóveis, deve ser sempre tomado de forma a evitar o crescimento de agentes biológicos retidos nas superfícies das fibras de meios filtrantes, que ocorre dependendo das condições ambientais do processo (KELKAR *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2013; GOŁOFIT-SZYMCZAK *et al.*, 2019).

4 | CONCLUSÕES

Foi possível elaborar o projeto de um sistema HVAC para o controle da concentração *indoor* de particulado $MP_{2,5}$ em uma sala na qual nanopartículas virais de SARS-COV-2 eram geradas. Para isto, foi projetado um conjunto de meios filtrantes comerciais com os meios filtrantes de nanofibras de PVA produzidos experimentalmente em trabalho prévio. Foram considerados aspectos energéticos (queda de pressão) envolvidos na operação com meios filtrantes comerciais de distintas eficiências e também os relativos aos meios filtrantes de PVA produzidos com diferentes concentrações de surfactante Triton X-100. Foi possível obter um sistema que aliasse relativo baixo consumo energético com a obtenção da concentração de aerossol *indoor* recomendada pela OMS. Por exemplo, um sistema composto de um filtro MERV 14 (filtro de *make up*) e meios filtrantes de PVA com 0,25% m/m de Triton X-100 (filtros interno e de reciclo) seria adequado para manter a sala sob a concentração recomendada após 167 min do início da operação. Espera-se que esse sistema retenha o particulado nanométrico gerado na sala graças à eficiência de coleta das nanofibras que foi comprovada experimentalmente. Este sistema requereria uma potência de 8 W considerando-se apenas a queda de pressão dos meios filt antes limpos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (141299/2019-3) e à Capes (001) pelo apoio financeiro fornecido para a realização deste trabalho

REFERÊNCIAS

ASADI, S.; WEXLER, A. S.; CAPPA, C. D.; BARREDA, S.; BOUVIER, N. M.; RISTENPART, W. D. **Aerosol emission and superemission during human speech increase with voice loudness.** *Nature*, vol. 9, 2348, 2019.

ASHRAE. **Standard 52.2. Method of testing general ventilation air-cleaning devices for removal efficiency by particle size.** American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2007.

ASHRAE. **Standard 62.1. Ventilation for acceptable indoor air quality.** American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers; 2010.

AZIMI, P.; STEPHENS, B. **HVAC filtration for controlling infectious airborne disease transmission in indoor environments:** Predicting risk reductions and operational costs. *Building and Environment*, vol. 70, pp. 150 – 160, 2013.

BORTOLASSI, A. C. C.; NAGARAJAN, S.; LIMA, B. A.; GUERRA, V. G.; AGUIAR, M. L.; HUON, V.; SOUSSAN, L.; CORNU, D.; MIELE, P.; BECHELANY, M. **Efficient nanoparticles removal and bactericidal action of electrospun nanofibers membranes for air filtration.** *Materials Science and Engineering: C*, vol. 102, pp. 718 – 729, 2019.

DAVIES, C. N. **Air filtration.** London: Academic Press, 1973.

DENG, G.; LI, Z.; WANG, Z.; GAO, J.; XU, Z.; LI, J.; WANG, Z. **Indoor/outdoor relationship of PM_{2.5} concentration in typical buildings with and without air cleaning in Beijing.** *Indoor and Built Environment*, vol. 26, n. 1, pp. 60 – 68, 2017.

EMW FILTERTECHNIK. **ISO 29463 - New test standard for HEPA Filters.** Disponível em: <<https://www.emw.de/en/filter-campus/iso29463.html>>. Acesso em: 29 jan. 2022.

GOŁOFIT-SZYMCZAK, M.; STOBNICKA-KUPIEC, A.; GÓRNY, R., L. **Impact of air-conditioning system disinfection on microbial contamination of passenger cars.** *Air Quality, Atmosphere, and Health*, vol. 12, pp. 1127 – 1135, 2019.

HINDS, C. W. **Aerosol Technology: Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles.** 2ª ed. New York: John Wiley, 1998.

HUANG, C.; ITO, N.; TSENG, C.-T. K.; MAKINO, S. **Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 7a Accessory Protein Is a Viral Structural Protein.** *Journal of Virology*, vol. 80, n. 15, pp. 7287 – 7294, 2006.

JOHNSON, D. F.; DRUCE, J. D.; BIRCH, C.; GRAYSON, M. L. **A Quantitative Assessment of the Efficacy of Surgical and N95 Masks to Filter Influenza Virus in Patients with Acute Influenza Infection.** *Clinical Infection Diseases*, vol. 49, pp. 275 – 277, 2009.

KELKAR, U.; BAL, A. M.; KULKARNI, S. **Fungal contamination of air conditioning units in operating theatres in India.** *Journal of Hospital Infection*, vol. 60, pp. 81 – 84, 2005.

- KIM, H.-J.; HAN, B.; KIM, Y.-J.; ODA, T.; WON, H. **Submicrometer particle removal indoors by a novel electrostatic precipitator with high clean air delivery rate, low ozone emissions, and carbon fiber ionizer.** *Indoor Air*, vol., 23, n. 5, pp. 369 – 378, 2013.
- LI, J.; LI, M.; SHEN, F.; ZOU, Z.; YAO, M.; WU, C.-Y. **Characterization of Biological Aerosol Exposure Risks from Automobile Air Conditioning System.** *Environmental Science and Technology*, vol. 47, pp. 10660 – 10666, 2013.
- LU, J.; GU, J.; LI, K.; XU, C.; SU, W.; LAI, Z.; ZHOU, D.; YU, C.; XU, B.; YANG, Z. **COVID-19 Outbreak Associated with Air Conditioning in Restaurant, Guangzhou, China, 2020.** *Emerging Infectious Diseases*, vol. 26, n. 7, pp. 1628 – 1631, 2020.
- OLIVEIRA, A. E.; AGUIAR, M. L.; GUERRA, V. G. **Improved filter media with PVA/citric acid/Triton X-100 nanofibres for filtration of nanoparticles from air.** *Polymer Bulletin*, v. 78, p. 6387–6408, 2021.
- PARK, J. H.; YOON, K. Y.; HWANG, J. H. **Removal of submicron particles using a carbon fiber ionizer-assisted medium airfilter in a heating, ventilation, and air-conditioning (HVAC) system.** *Building and Environment*, vol. 46, pp. 1699 – 1708, 2011.
- ROHIT, A.; RAJASEKARAN, S.; KARUNASAGAR, I.; KARUNASAGAR, I. **Fate of respiratory droplets in tropical vs temperate environments and implications for SARS-CoV-2 transmission.** *Medical Hypotheses*, vol. 144, 109958, 2020.
- ROSA, P. F.; AGUIAR, M. L.; BERNARDO, A. **Modification of Cotton Fabrics with Silver Nanoparticles for Use in Conditioner Air to Minimize the Bioaerosol Concentration in Indoor Environments.** *Water, Air, & Soil Pollution*, vol., 228, 244, 2017.
- SCHELLER, C.; KREBS, F.; MINKNER, R.; ASTNER, I.; GIL-MOLES, M.; WÄTZIG, H. **Physicochemical properties of SARS-CoV-2 for drug targeting, virus inactivation and attenuation, vaccine formulation and quality control.** *Electrophoresis*, vol. 41, n. 13–14, pp. 1137 – 1151, 2020.
- SETTI, L.; PASSARINI, F.; DE GENNARO, G.; BARBIERI, P.; PERRONE, M. G.; BORELLI, M.; PALMISANI, J.; DI GILIO, A.; PISCITELLI, P.; MIANI, A. **Airborne Transmission Route of COVID-19: Why 2 Meters/6 Feet of Inter-Personal Distance Could Not Be Enough.** *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 17, n. 8, 2932, 2020.
- STADNYTSKYI, V.; BAX, C. E.; BAX, A.; ANFINRUD, P. **The airborne lifetime of small speech droplets and their potential importance in SARS-CoV-2 transmission.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 117, n. 22, pp. 11875 – 11877, 2020.
- STEPHENS, B.; SIEGEL, J. A. **Comparison of test methods for determining the particle removal efficiency of filters in residential and light-commercial central HVAC systems.** *Aerosol Science and Technology*, vol. 46, n. 5, 504 – 513, 2012.
- SUNG, A. D.; SUNG, J. A. M.; THOMAS, S.; HYSLOP, T.; GASPARETTO, C.; LONG, G.; RIZZIERI, D.; SULLIVAN, K. M.; CORBET, K.; BROADWATER, G.; CHAO, N. J.; HORWITZ, M. E. **Universal Mask Usage for Reduction of Respiratory Viral Infections After Stem Cell Transplant: A Prospective Trial.** *Clinical Infectious Diseases*, vol. 63, pp. 999 – 1006, 2016.

TAN, Z. **Air Pollution and Greenhouse Gases: From Basic Concepts to Engineering Applications for Air Emission Control**. Singapore: Springer, 2014.

TREMILIOSI, G. C.; SIMOES, L. G. P.; MINOZZI, D. T.; RENATO, I.; VILELA, D. C. B.; DURIGON, E. L.; MACHADO, R. R. G.; MEDINA, D. S.; RIBEIRO, L. K.; ROSA, I. L. V.; ASSIS, M.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; FREITAS-JUNIOR, L. H. **Ag nanoparticles-based antimicrobial polycotton fabrics to prevent the transmission and spread of SARS-CoV-2**, bioRxiv, ppbiorxiv-152520, 2020.

WARING, M. S.; SIEGEL, J. A.; CORSI, R. L. **Ultrafine particle removal and generation by portable air cleaners**. Atmospheric Environment, vol. 42, n. 20, pp. 5003 – 5014, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Coronavirus disease (COVID-19) – Situation Report – 190**. Disponível em: <https://www.who.int/docs/default-source/coronaviruse/situation-reports/20200728-covid-19-sitrep-190.pdf?sfvrsn=fec17314_2>. Acesso: 28 jul. 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. Executive summary. 2021. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/345334>>. Acesso em: 9 mar. 2022.

ZHANG, Z.; HAN, T.; YOO, K. H.; CAPECELATRO, J.; BOEHMAN, A. L.; MAKI, K. **Disease transmission through expiratory aerosols on an urban bus**. Physics of Fluids, vol. 33, n. 015116, 2021.

ZHOU, S. S.; LUKULA, S.; CHIOSSONE, C.; NIMS, R. W.; SUCHMANN, D. B.; IJAZ, M. K. **Assessment of a respiratory mask for capturing air pollutants and pathogens including human influenza and rhinoviruses**. The Journal of Thoracic Disease, vol. 10, n. 3, pp. 2059 – 2069, 2018.

ZHU, J.; GUO, J.; XU, Y.; CHEN, X. **Viral dynamics of SARS-CoV-2 in saliva from infected patients**. Journal of Infection, vol. 81, n. 3, pp. 48 – 50, 2020.

OBTENÇÃO DE ADIMENSIONAIS PARA O ESTUDO DE ELECTROSPINNING

Data de aceite: 01/08/2022

Data de submissão: 24/05/2022

Alessandro Estarque de Oliveira

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – SP
<https://orcid.org/0000-0001-7900-2874>

Mônica Lopes Aguiar

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – SP
<https://orcid.org/0000-0003-4540-5776>

Vádila Giovana Guerra

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos – SP
<https://orcid.org/0000-0002-0096-6329>

RESUMO: Números adimensionais são facilitadores para a descrição matemática de relações entre diferentes forças envolvidas em diversos fenômenos, bem como para a realização de experimentos e análises com múltiplas variáveis. No presente trabalho, são apresentados adimensionais desenvolvidos a partir do teorema de Vaschy-Buckingham, considerando o processo de produção de nanofibras via *electrospinning*. No desenvolvimento, as propriedades físico-químicas do fluido são colocadas em destaque. Os adimensionais obtidos foram utilizados com dados experimentais da literatura e suas possíveis aplicações foram exploradas em um

estudo teórico sobre filtração de nanopartículas. Foi possível utilizar o adimensional e os dados experimentais da literatura para prever a performance de meios filtrantes de álcool polivinílico (PVA) produzidos com diferentes tempos de fiação para diferentes distribuições de tamanho de partícula. Com a utilização dos adimensionais, futuros trabalhos poderão definir regimes de operação e nos quais poderá ser possível obter fibras a partir de *electrospinning* de acordo com as propriedades da solução, bem como definir regimes de ocorrência de nódulos (*beads*) nas fibras de acordo com estas propriedades.

PALAVRAS-CHAVE: Números adimensionais. Filtração de Ar. *Electrospinning*. Nanofibras. Nanopartículas.

OBTENTION OF DIMENSIONLESS NUMBERS FOR THE STUDY OF ELECTROSPINNING

ABSTRACT: Dimensionless numbers are useful to describe relationships between different forces involved in several phenomena, besides their use for the execution of experiments and analyses with several variables. The dimensionless numbers presented in this work were developed using the Vaschy-Buckingham theorem considering the process of nanofibers production via *electrospinning*. In the theoretical development, the physical-chemical properties of the polymer fluid were highlighted. The dimensionless numbers obtained were used with experimental data from the scientific literature and their possible applications were explored in

a theoretical study on nanoparticle filtration. It was possible to use the dimensionless number and the experimental data to predict the performance of polyvinyl alcohol (PVA) filter media produced with different spinning times for different particle size distributions. By using the dimensionless numbers, further works may determine operation regimes in which the obtention of fibers through electrospinning are viable in accordance with the solution properties. They also may determine operation regimes in which beads appear in the fibers in accordance with these properties.

KEYWORDS: Dimensionless Numbers. Air Filtration. Electrospinning. Nanofibers. Nanoparticles.

1 | INTRODUÇÃO

A filtração de gases é um dos processos mais exitosos de separação gás-sólido para a mitigação da emissão de particulados à atmosfera, sendo possível obter eficiência de coleta próximas a 100% em uma ampla faixa granulométrica (SUTHERLAND; CHASE, 2008). Sua operação baseia-se na atuação conjunta de uma série de mecanismos físicos que culminam na aderência da partícula dispersa no fluido sobre a fibra do meio filtrante. Contudo, a coleta de nanopartículas é dificultada devido à sua massa desprezível (que resulta em baixas eficiências dos mecanismos gravitacionais e inerciais) e pequeno volume (baixa eficiência de interceptação direta) (HINDS, 1998).

A confecção de meios filtrantes contendo nanofibras através do processo de *electrospinning* tem sido uma aposta tecnológica para contornar este problema. Este método consiste na passagem de fluido polimérico por um capilar conectado a uma fonte de alta tensão, que gera uma diferença de potencial entre o capilar e um coletor localizado a uma distância específica. As forças elétricas advindas da diferença de potencial, a partir de uma voltagem crítica, superam a tensão superficial do fluido. Isto forma um jato que se prolonga de uma formação cônica conhecida como cone de Taylor e que se estende até atingir o coletor, produzindo um emaranhado de fibras com a volatilização do solvente que solubilizava o polímero, no caso de o fluido polimérico ser uma solução (RENEKER; CHUN, 1996).

Como forma de abordagem do complexo processo de *electrospinning* de soluções poliméricas, o emprego de números adimensionais com as propriedades destes fluido (condutividade elétrica, tensão superficial e viscosidade) e variáveis de processo (vazão de alimentação, voltagem aplicada, distância entre agulha e coletor, rotação do coletor, campo elétrico, condições ambientais etc.) poderia reduzir a quantidade de variáveis a serem avaliadas. Na literatura científica, números adimensionais que foram obtidos a partir do teorema dos grupos π de Vaschy-Buckingham têm alcançado sucesso na minimização do número de variáveis avaliadas, simplificando os esforços na aquisição de resultados teóricos e experimentais para processos sob a influência de múltiplos efeitos (WELTY, 2008). Alguns trabalhos envolvendo *electrospinning*, de fato, produziram números adimensionais

para descrever especificamente a formação e instabilidade dos jatos de polímero e as características das fibras produzidas (FENG, 2001; McKINLEY, 2005; GADKARI, 2014; YARIN *et al.*, 2014). Contudo, não foi encontrado um trabalho que sumarizasse as principais variáveis de processo e as propriedades do fluido, desde a formação do cone de Taylor até a evaporação do solvente durante a deposição das fibras no coletor, especialmente no caso de coletores rotativos. Salieta-se que este tipo de aparato promove uma fluidodinâmica distinta relacionada à deposição das fibras, ao seu alinhamento na trama de acordo com a velocidade de rotação e à maior taxa de evaporação de solvente quando se compara com processos usando-se coletores fixos (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; MEDEIROS *et al.*, 2008).

Neste trabalho, será apresentado um desenvolvimento de adimensionais a partir da teoria dos grupos π de Vaschy-Buckingham, que poderá ser demonstrado como útil em estudos envolvendo o processo de *electrospinning*, sendo este um processo que sofre influência de inúmeras variáveis de alimentação e operacionais. Os adimensionais desenvolvidos neste trabalho serão aplicados utilizando-se dados experimentais obtidos na literatura para a predição da eficiência de meios filtrantes de nanofibras para a filtração de nanopartículas. Com os resultados deste trabalho, espera-se que estudos posteriores possam averiguar demais aplicações dos adimensionais obtidos para que, em caso de êxito, facilitem futuros estudos sobre este processo.

2 | DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

Para a obtenção dos adimensionais, foi realizado um levantamento das principais variáveis que influenciam o processo de *electrospinning* quanto às condições de alimentação (propriedades da solução polimérica) e condições operacionais (vazão de alimentação de solução, voltagem, diâmetro da agulha/capilar etc) (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005; YARIN *et al.*; 2014). Assim, a Tabela 1 apresenta as variáveis consideradas para a aplicação do teorema π de Vaschy-Buckingham (WELTY, 2008) baseando-se nos resultados recorrentes da literatura.

Símbolo	Variável	Dimensões do Sistema Internacional de Unidades
ω'	Diâmetro da fibra	[L]
α'	Densidade do fluido	[M L ⁻³]
β'	Viscosidade do fluido	[M L ⁻¹ T ⁻¹]
γ'	Condutividade do fluido	[A ² T ³ M ⁻¹ L ⁻³]
δ'	Tensão superficial do fluido	[M T ⁻²]
ε'	Voltagem	[M L ² A ⁻¹ T ⁻³]
ζ'	Distância entre agulha e coletor	[L]

η'	Diâmetro da agulha	[L]
θ'	Vazão do fluido	[L ³ T ⁻¹]
ϕ'	Rotação do coletor	[L T ⁻¹]
ψ'	Pressão de vapor do fluido	[M L ⁻¹ T ⁻²]

Tabela 1. Variáveis consideradas para a obtenção dos grupos π

Da Tabela 1, verifica-se a existência de 11 variáveis principais (sendo a variável ω' designada como dependente das demais) e 4 dimensões (comprimento L, massa M, tempo T e intensidade de corrente elétrica A). Portanto 7 grupos π possíveis. Aqui, não estão sendo consideradas propriedades adimensionais, como as permissividades elétricas relativas do meio e do fluido (YARIN *et al.*, 2014). De acordo com o teorema, um grupo principal de variáveis deve ser considerado de forma a aparecer em todos os agrupamentos formados (WELTY, 2008). Tendo em vista a preocupação com as propriedades físico-químicas do fluido, as variáveis β' , γ' e δ' foram escolhidas para formar o grupo principal. Assim, o desenvolvimento dos grupos π resulta em:

$$\pi_1: \alpha'^a \times \beta'^b \times \gamma'^c \times \delta'^d \times \zeta'^1 = L^0 \times M^0 \times T^0 \times A^0 \quad (1.a)$$

$$L: -3a - b - 3c + 0 + 2 = 0 \quad (1.b)$$

$$M: a + b - c + d + 1 = 0 \quad (1.c)$$

$$T: 0 - b + 3c - 2d - 3 = 0 \quad (1.d)$$

$$A: 0 + 0 + 2c + 0 - 1 = 0 \quad (1.e)$$

Resolvendo o sistema de equações composto pelas Equações 1.b–e de forma a compor um adimensional π_1 , tem-se que $a=0$; $b=0,5$; $c=0,5$; $d=-1$. Assim, o grupo π_1 fica

$$\pi_1 = \frac{\text{velocidade} \times (\text{viscosidade} \times \text{condutividade})^{1/2}}{\text{tensão superficial}} \quad (1.f)$$

A obtenção dos demais grupos π é análoga:

$$\pi_2: \alpha'^a \times \beta'^b \times \gamma'^c \times \delta'^d \times \zeta'^1 = L^0 \times M^0 \times T^0 \times A^0 \quad (2.a)$$

$$L: -3a - b - 3c + 0 + 1 = 0 \quad (2.b)$$

$$M: a + b - c + d + 0 = 0 \quad (2.c)$$

$$T: 0 - b + 3c - 2 + 0 = 0 \quad (2.d)$$

$$A: 0 + 0 + 2c + 0 + 0 = 0 \quad (2.e)$$

$$\pi_2 = \frac{\text{densidade} \times \text{tensão superficial} \times \text{distância agulha coletor}}{\text{viscosidade}^2} \quad (2.f)$$

Por possuírem a mesma dimensão que ζ , ω' e η' possuem desenvolvimento análogo. Assim:

$$\pi_3 = \frac{\text{densidade} \times \text{tensão superficial} \times \text{diâmetro agulha}}{\text{viscosidade}^2} \quad (3)$$

$$\pi_4 = \frac{\text{densidade} \times \text{tensão superficial} \times \text{diâmetro fibras}}{\text{viscosidade}^2} \quad (4)$$

Para os demais grupos:

$$\pi_5: \alpha^{a^0} \times \beta^{b^0} \times \gamma^{c^0} \times \delta^{d^0} \times \theta^{e^0} = L^0 \times M^0 \times T^0 \times A^0 \quad (5.a)$$

$$L: -3a - b - 3c + 0 + 3 = 0 \quad (5.b)$$

$$M: a + b - c + d + 0 = 0 \quad (5.c)$$

$$T: 0 - b + 3c - 2 - 1 = 0 \quad (5.d)$$

$$A: 0 + 0 + 2c + 0 + 0 = 0 \quad (5.e)$$

$$\pi_5 = \frac{\text{densidade}^3 \times \text{tensão superficial} \times \text{vazão}}{\text{viscosidade}^3} \quad (5.f)$$

$$\pi_6: \alpha^{a^0} \times \beta^{b^0} \times \gamma^{c^0} \times \delta^{d^0} \times \psi^{e^0} = L^0 \times M^0 \times T^0 \times A^0 \quad (6.a)$$

$$L: -3a - b - 3c + 0 - 1 = 0 \quad (6.b)$$

$$M: a + b - c + d + 1 = 0 \quad (6.c)$$

$$T: 0 - b + 3c - 2 - 2 = 0 \quad (6.d)$$

$$A: 0 + 0 + 2c + 0 + 0 = 0 \quad (6.e)$$

$$\pi_6 = \frac{\text{viscosidade} \times \text{rotação coletor}}{\text{tensão superficial}} \quad (6.f)$$

$$\pi_7: \alpha^{a^0} \times \beta^{b^0} \times \gamma^{c^0} \times \delta^{d^0} \times \phi^{e^0} = L^0 \times M^0 \times T^0 \times A^0 \quad (7.a)$$

$$L: -3a - b - 3c + 0 + 1 = 0 \quad (7.b)$$

$$M: a + b - c + d + 0 = 0 \quad (7.c)$$

$$T: 0 - b + 3c - 2 - 1 = 0 \quad (7.d)$$

$$A: 0 + 0 + 2c + 0 + 0 = 0 \quad (7.e)$$

$$\pi_7 = \frac{\text{viscosidade}^3 \times \text{pressão de vapor}}{\text{tensão superficial}^3 \times \text{densidade}} \quad (7.f)$$

Como descrito por Welty (2008), os parâmetros adimensionais permitem relacionar a predominância das forças atuantes em uma superfície de controle durante um fenômeno físico. O parâmetro π_1 , por exemplo, pode determinar a predominância entre as forças elétricas (campo elétrico, representado pela voltagem aplicada), viscosas (viscosidade) e de coesão entre as moléculas do fluido (tensão superficial) exercidas sobre o fluido. O parâmetro π_5 , quando se considera a vazão de fluido na ponta de seção transversal circular da agulha, pode ser rearranjado como segue:

$$\pi_5 = \frac{\text{densidade} \times \text{tensão superficial} \times \text{diâmetro agulha}}{\text{viscosidade}^3} \times \frac{\pi}{4} \times \frac{\text{viscosidade} \times \text{densidade} \times \text{diâmetro agulha}}{\text{viscosidade}} = \frac{1}{\text{Oh}} \times \frac{\pi}{4} \times Re \quad (8)$$

em que Oh é um adimensional conhecido como número de Ohnesorge, que relaciona exclusivamente as forças inerciais, viscosas e a tensão superficial do fluido (McKINLEY, 2005) e Re é o número de Reynolds, bastante utilizado em Mecânica dos fluidos para a determinação de regimes de escoamento diversos e que relaciona forças inerciais e viscosas no fluido (WELTY, 2008). Neste caso em específico da Equação 8, no qual o comprimento característico foi tomado como sendo o diâmetro da agulha, a velocidade em questão é a razão entre a vazão do fluido polimérico e a área de seção transversal da

agulha.

A combinação de adimensionais também pode resultar em outros parâmetros conhecidos. A razão π_1/π_2 resulta em:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\text{voltagem}}{\text{distância agulha-coletor}} \times \frac{\text{intensidade} \times \text{condutividade}}{\text{tensão superficial}^2 \times \text{densidade}} \quad (9)$$

sendo a razão voltagem e distância entre agulha e coletor comumente designada de campo elétrico pseudo-homogêneo (RIEHLE, 1997; SHIN *et al.*, 2001; GADKARI *et al.*, 2014; ZARGARIAN; HADDADI-ASL, 2017). No entanto, como a distância entre agulha e coletor está relacionada não apenas com a intensidade do campo elétrico, mas também com o tempo disponível para o desenvolvimento do jato e para a evaporação do solvente presente nas fibras durante a deposição (*flight time*) (TONG, WANG, 2010; ZAKARIA *et al.*, 2012; CAO *et al.*, 2018), pode ser mais conveniente manter a distância agulha-coletor como variável separada da voltagem.

Especialmente quanto à taxa de evaporação de solvente nas fibras durante sua deposição sobre o coletor, os adimensionais π_7 e π_6 , juntamente a π_2 , podem ser úteis para descrever o comportamento de secagem do solvente durante o processo, sendo o parâmetro π_6 específico para coletores rotativos. Embora reconheça-se que as condições operacionais promovam diferentes taxas de evaporação e, com isto, a produção de fases cristalinas distintas no material formado (GILLER *et al.* 2010), trabalhos da literatura geralmente preocupam-se com o efeito da rotação do coletor sobre o alinhamento das fibras formadas, característica interessante para Engenharia de Tecidos (BOLAND *et al.*, 2001; MEDEIROS *et al.*, 2008; TONG, WANG, 2010; ANINDYAJATI *et al.*, 2015). Contudo, a literatura referente ao efeito da rotação de coletores rotativos sobre a fluidodinâmica do jato e sua secagem ainda é incipiente e estudos futuros podem ser realizados utilizando-se adimensionais como estes.

3 | METODOLOGIA

Com o propósito de relacionar o conteúdo dos adimensionais com os resultados obtidos no presente trabalho, foram realizadas algumas predições utilizando o ferramental teórico para o cálculo da eficiência teórica de filtração utilizado por Oliveira *et al.* (2021a). Também foram utilizados dados experimentais de Oliveira *et al.* (2021b) obtidos para as propriedades das soluções poliméricas de PVA, diâmetros de fibra e a densidade de empacotamento de meios filtrantes de nanofibras de PVA produzidas por *electrospinning*, exibidos na Tabela 2. Assim, se buscou estimar a eficiência de coleta, a queda de pressão e, conseqüentemente, o fator de qualidade avaliando faixas de tamanho de partículas (diferentes medianas) e tempos de fiação distintos dos utilizados nestes trabalhos.

Para a determinação da queda de pressão dos meios filtrantes limpos (ou queda de pressão inicial, que determina o consumo energético do processo), utilizou-se a equação

obtida por Davies (1953), que é expressa como:

$$\frac{\Delta P_0 \times (D/2)^2}{L \times v_g} = v \times 16\sigma^{1,5} \times (1 + 56\alpha^2) \quad (10)$$

sendo μ_g e v respectivamente a viscosidade e a velocidade do ar.

O fator de qualidade (q_f) foi usado para avaliar a performance dos meios filtrantes baseado na eficiência de coleta global e na queda de pressão inicial, como segue (HINDS, 1998):

$$q_f = \frac{-\ln[1-E(\%)/100]}{\Delta P_0} \quad (11)$$

em que E é a eficiência de coleta global calculada de acordo com a modelagem matemática de Oliveira *et al.* (2021a).

C (% m/m)	μ (Pa.s)	S (S/m)	σ (N/m)	D (nm)	α (-)
0	3,27E+00	7,87E-02	4,89E-02	234	0,047
0,25	4,91E+00	7,92E-02	3,65E-02	229	0,047
0,50	3,54E+00	7,72E-02	3,43E-02	186	0,043
0,75	3,64E+00	7,76E-02	3,36E-02	191	0,052
1,00	3,59E+00	7,66E-02	3,24E-02	180	0,054

Legenda: C: concentração de surfactante; μ : viscosidade; ρ : densidade; S: condutividade elétrica; σ : tensão superficial; D: diâmetro de fibra; α : densidade de empacotament

Tabela 2. Caracterização dos elementos filtrantes de Oliveira *et al.* (2021b)

Como o estudo experimental de Oliveira *et al.* (2021b) consistiu no estudo da variação da concentração de surfactante Triton X-100 na solução polimérica sobre o diâmetro das nanofibras formadas, as propriedades dos meios filtrantes na presente análise poderiam ser ajustadas em função desta variável, a princípio. No entanto, isto limitaria a abrangência da análise, uma vez que os resultados obtidos não seriam representativos em estudos posteriores nos quais a concentração do polímero fosse a variável alterada na composição das soluções, por exemplo. Assim, se buscou relacionar as variáveis finais (eficiência, queda de pressão e fator de qualidade) em função das propriedades físicas das soluções. Para isto, o adimensional criado no estudo foi utilizado, uma vez que um único adimensional (π_1) reúne informações sobre a tensão superficial, a viscosidade e a condutividade elétrica. Dessa forma, a variável “concentração de surfactante” foi utilizada apenas para obter funções polinomiais simples que expressam a relação da concentração com as propriedades da solução a fim de se obter π_1 como função destas.

Salienta-se que os meios filtrantes produzidos experimentalmente por Oliveira *et al.* (2021b) foram produzidos sobre substratos constituídos de meios filtrantes de microfibras de celulose. No entanto, tais substratos foram utilizados apenas como suporte mecânico naquele trabalho, já que possuíam baixas eficiência e queda de pressão na filtração

de nanopartículas. Por isso, no presente trabalho desconsiderou-se a presença de tais substratos nos cálculos.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para exemplificar a utilização dos adimensionais em dados reais, foram utilizados os dados da Tabela 2 para relacionar os adimensionais π_1 (referente às propriedades da solução polimérica) e π_4 (contendo a variável diâmetro de fibra). Assim, a Figura 1 (a) apresenta os resultados calculados. A curva da Figura 1 (a) mostra um comportamento de máximo na concentração de 0,25% m/m de surfactante, o que está relacionado ao aumento expressivo da viscosidade em relação à solução sem surfactante (50% de variação desta propriedade frente às variações de 0,54% e -25% respectivamente para a condutividade elétrica e tensão superficial). Assim, a variação de π_1 para este caso está mais associada à variação da viscosidade e da tensão superficial, visto que o Triton X-100 utilizado é um surfactante não-iônico. O adimensional π_1 possui dependência inversamente proporcional com esta propriedade, conforme Equação 1.f. Em relação à dependência do diâmetro das fibras com as propriedades da solução, o comportamento exibido na Figura 1 (b) exhibe decréscimo de acordo com a lei de potência (R^2 igual a 0,9708).

Conforme mencionado anteriormente, a utilização da variável concentração de surfactante como variável independente limitaria a abrangência da análise teórica, uma vez que os resultados obtidos não poderiam não ser representativos em estudos posteriores nos quais a concentração do polímero fosse a variável alterada na composição das soluções, por exemplo. Dessa forma, a variável concentração de surfactante foi utilizada no presente estudo apenas para obter funções polinomiais simples que expressam a relação da concentração com as propriedades da solução a fim de se obter π_1 como função destas, como mostra a Figura 2. Em outros estudos, outras variáveis (como a concentração de polímero) podem eventualmente ser utilizadas para obter os valores destas propriedades. Visto que a faixa de zero a 0,25% m/m apresentou valores de propriedades destoantes do restante da faixa de concentrações, possivelmente devido às diferentes interações do surfactante em solução (Oliveira *et al.*, 2021b), optou-se por trabalhar apenas com a faixa de 0,25-1,0% m/m. A relação entre o adimensional π_1 e a concentração já está exibida na Figura 1 (a).

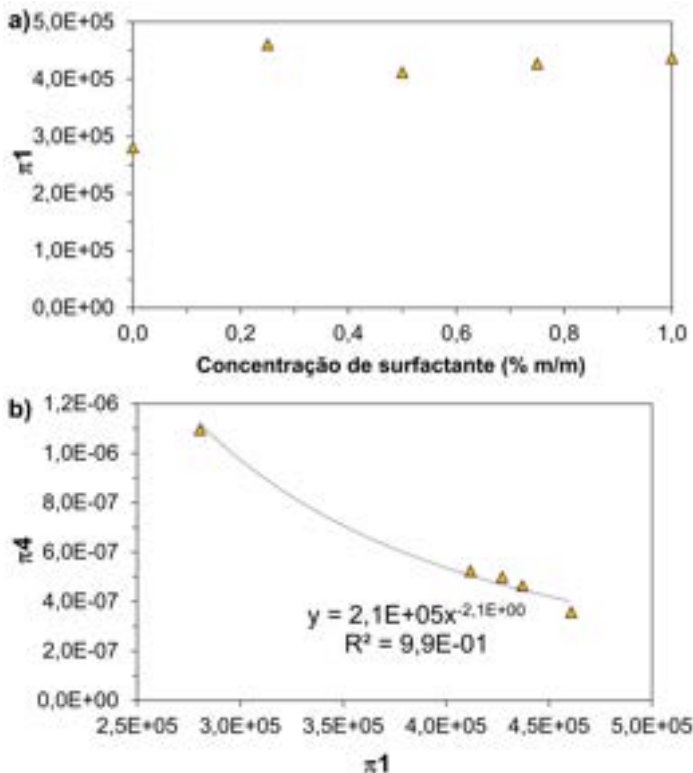


Figura 1. Adimensional π_2 em função da concentração de PVA (a) e π_2 em função de π_1 (b)

Com os ajustes polinomiais, foi possível obter pontos para serem plotados nos gráficos além daqueles quatro obtidos experimentalmente referentes às concentrações avaliadas (0,25; 0,50; 0,75; 1,0% m/m). Deste modo, para a obtenção das eficiência globais de coleta em função de π_1 , foram utilizadas as equações do trabalho teórico de Oliveira *et al.* (2021a). A queda de pressão foi obtida a partir da equação de Davies (1953). Foram feitas simulações considerando medianas de distribuição em termos mássicos de 20; 50; 100 e 200 nm, com desvios padrões geométricos de 1,61 para todas as distribuições. Este último parâmetro é igual ao do trabalho experimental de Oliveira *et al.* (2021b), enquanto a mediana naquele trabalho era de ~90 nm em termos mássicos. Além da faixa de concentração de surfactante (implícito no adimensional), foi considerado também o tempo de fiação. Manteve-se a velocidade de ar de 5 cm/s, bem como as demais condições ambientais e propriedades físicas da partícula, conforme utilizadas no trabalho de Oliveira *et al.* (2021b).

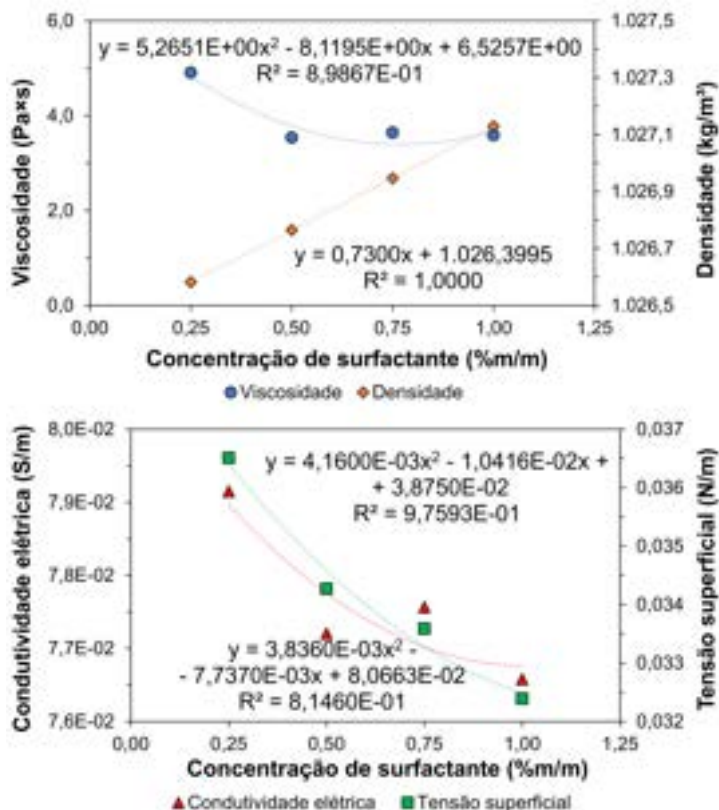


Figura 2. Propriedades das soluções de PVA utilizadas no trabalho de Oliveira *et al.* (2021b) em função da concentração de surfactante

Para introduzir a discussão, a Figura 3 exibe como os dados se apresentam quando dados em termos do adimensional π_1 (gráficos à esquerda) e de concentração do surfactante (gráficos à direita), para a mediana de 20 nm

Conforme se verifica na Figura 3, o comportamento das curvas com a variável concentração é bastante oscilatório. Os perfis utilizando o adimensional são mais suaves. Tal diferença de comportamentos decorre de o adimensional não ter uma relação linear com a concentração. Em outras palavras, o acréscimo entre 0,25 e 1,0% m/m de concentração não corresponde linearmente ao acréscimo entre $\sim 4,1$ e $\sim 4,4 \times 10^5$ de π_1 . Isto ocorre uma vez que tal parâmetro aglutina várias propriedades da solução que possuem relações distintas com a concentração de surfactante (Oliveira *et al.*, 2021b). No entanto, como exibido na Figura 3, os fenômenos físicos envolvidos na produção das fibras e sua relação intrínseca com as propriedades da solução continuam a ser descritos pelo adimensional. Além disso, a forma das curvas obtidas com π_1 permite uma parametrização mais simples (polinômios de baixo grau) para análises teóricas. Assim, os próximos gráficos (Figuras 4 e 5) serão dados apenas em termos do adimensional.

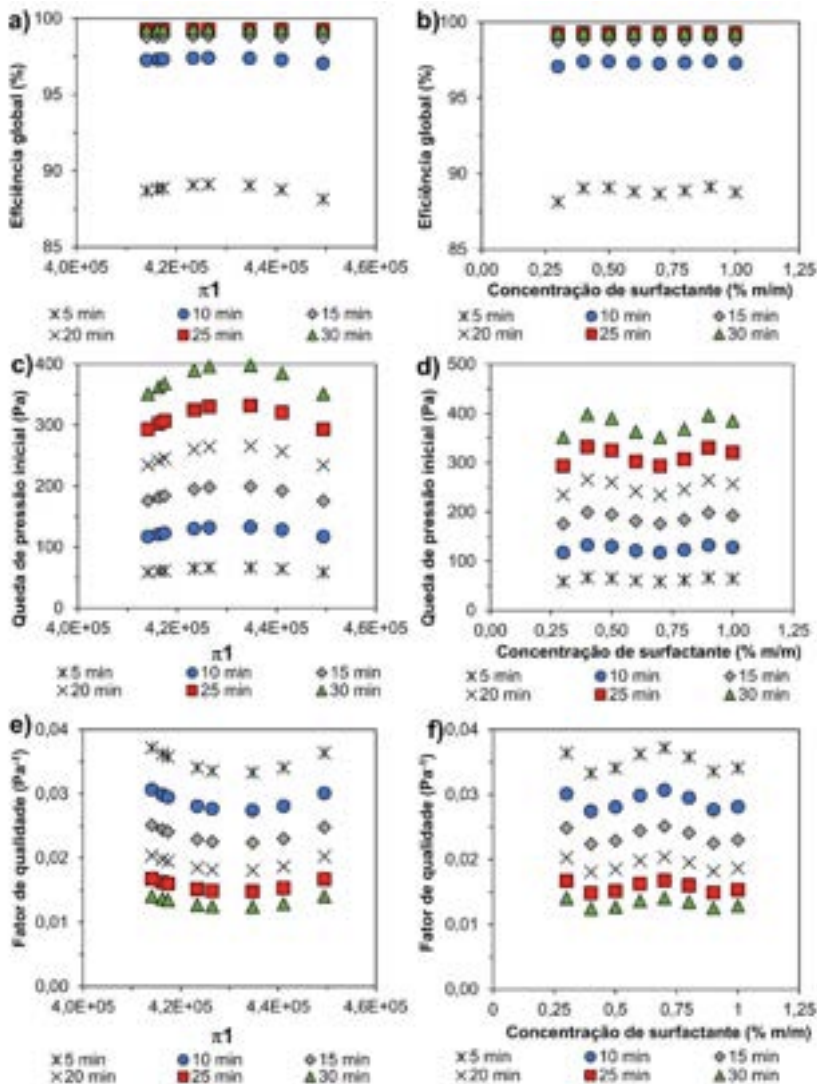


Figura 3. Eficiência (a, b), queda de pressão inicial (c, d) e fator de qualidade (e, f) em função de π_1 (gráficos à esquerda) e da concentração de surfactante (à direita)

Dos resultados das Figuras 4 e 5, fica claro que o fator de qualidade decai abruptamente com o aumento da mediana de tamanho de partícula utilizada. É preciso lembrar que o mínimo de eficiência fracionária (para cada diâmetro de partícula) de filtração encontra-se geralmente na região entre 100 e 200 nm (HINDS, 1998), o que prejudica a eficiência global de coleta. Visto que a queda de pressão é mais fortemente afetada pelo aumento da espessura da camada de fibras (que aumenta com o tempo de fiação) que a eficiência, o fator de qualidade decai bruscamente com essa variável, uma vez que a eficiência das fibras fiadas não está próxima o suficiente de 100% para que o fator de

qualidade aumente expressivamente.

Uma consequência direta desta modelagem matemática é poder identificar previamente, a partir de uma queda de pressão limite, por exemplo, quais condições experimentais fornecem as melhores performances de filtração: obtendo-se as propriedades físicas do fluido, estando na faixa avaliada para o adimensional, seria possível calcular π_1 e realizar as devidas combinações com o tempo de fiação para obter a performance desejada. Estudos experimentais com as outras variáveis de operação do *electrospinning* (voltagem, distância agulha-coletor etc.) poderiam revelar as relações dos outros adimensionais com as variáveis de filtração e novas simulações poderiam ser feitas, assim por dia te.

Aqui é preciso frisar que o ferramental teórico utilizado para as simulações (Oliveira *et al.*, 2021a), superestimou os dados experimentais para partículas abaixo de 100 nm de diâmetro, seja pela simplicidade de algumas equações ou pela desconsideração de efeitos como a ressuspensão das partículas. Ainda assim, seria possível nortear pesquisas experimentais posteriores, que poderiam confirmar ou não o afastamento dos dados teóricos.

5 | CONCLUSÕES

Neste estudo foram exploradas algumas aplicações dos adimensionais obtidos pelo teorema π de Vaschy-Buckingham para simplificar a análise da influência das propriedades físico-químicas sobre o processo de *electrospinning*. Comportamentos puderam ser evidenciados e sinalizaram que o diâmetro das fibras pode ser predito a partir das propriedades das soluções poliméricas (viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial), a depender de sua composição. Também foi possível utilizar o adimensional π_1 e os dados experimentais obtidos no presente trabalho para prever a performance de meios filtrantes de PVA produzidos com diferentes tempos de fiação por *electrospinning* para diferentes faixas de tamanho de partícula.

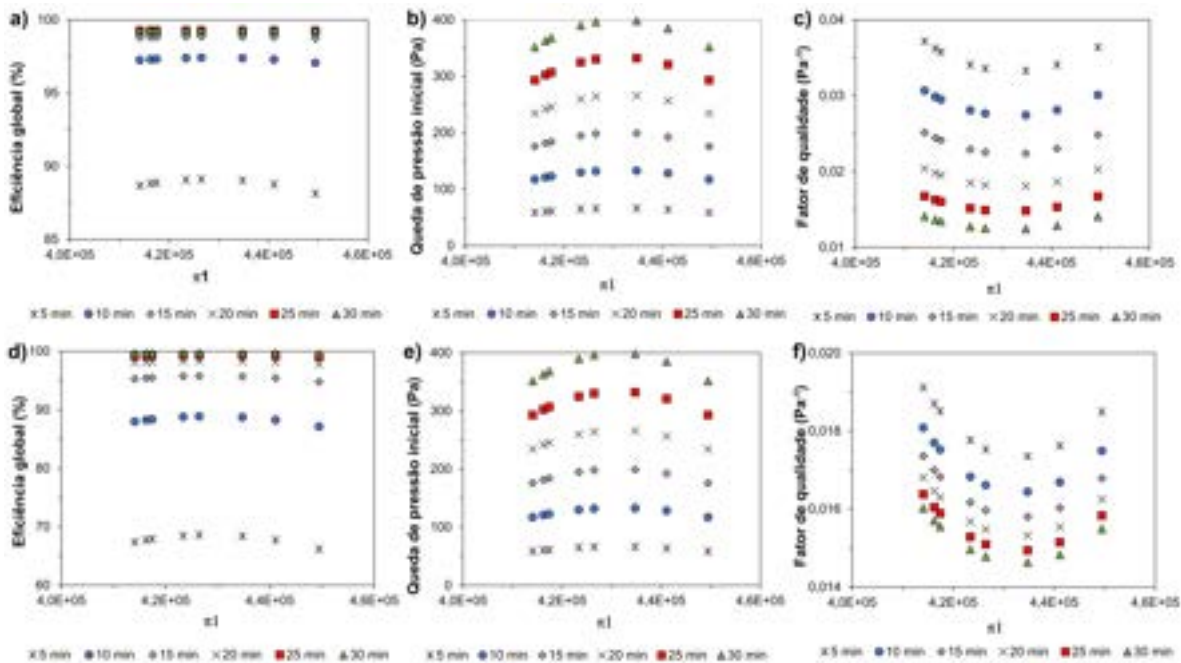


Figura 4. Eficiência (a, d), queda de pressão inicial (b, e) e fator de qualidade (c, f) em função de μ para mediana de 20 nm (a, b, c) e 50 nm (d, e, f)

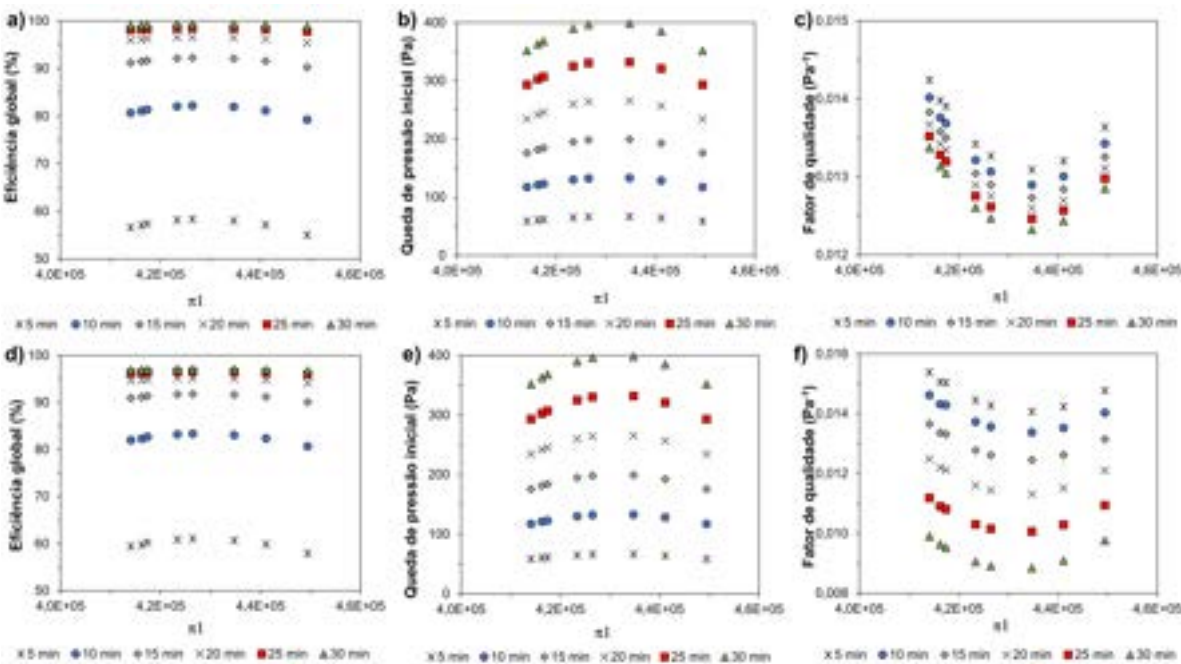


Figura 5. Eficiência (a, d), queda de pressão inicial (b, e) e fator de qualidade (c, f) em função de μ para mediana de 100 nm (a, b, c) e 200 nm (d, e, f)

O adimensional π_1 , atuando como intermediário entre as propriedades das soluções poliméricas e as variáveis de filtração, forneceu curvas de comportamentos mais suaves que utilizando-se a variável independente “concentração da solução”, podendo indicar maior praticidade e aplicabilidade para uso em análises teóricas deste tipo.

Com a utilização dos adimensionais, futuros trabalhos poderão definir regimes de operação nos quais é possível obter fibras a partir de *electrospinning* de acordo com as propriedades da solução, bem como definir regimes de ocorrência de nódulos (*beads*) nas fibras de acordo com estas propriedades. Ainda, os resultados exibidos neste trabalho consideravam as condições operacionais constantes (voltagem, vazão de alimentação de solução polimérica, temperatura e umidade, rotação do coletor no caso de coletor rotativo etc). Entretanto, estes adimensionais podem ser utilizados em um planejamento estatístico de experimentos para a obtenção de correlações para o processo que independam do sistema de unidades adotado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (141299/2019-3) e à Capes (001) pelo apoio financeiro fornecido para a realização deste trabalho

REFERÊNCIAS

ANINDYAJATI, A.; BOUGHTON, P.; RUYS, A. **The Effect of Rotating Collector Design on Tensile Properties and Morphology of Electrospun Polycaprolactone Fibres**. MATEC Web of Conferences, vol. 27, 02002, 2015.

BOLAND, E. D.; WNEK, G. E.; SIMPSON, D. G.; PAWLOWSKI, K. J.; BOWLIN, G. L. **Tailoring tissue engineering scaffolds using electrostatic processing techniques: A study of poly(glycolic acid) electrospinning**. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, vol. 38, n. 12, pp. 1231 – 1243, 2001.

CAO, D.; SHI, Y.; FU, Z.; LI, X.; YANG, L.; YAN, D. **Controllable fabrication of micro/nanostructures by electrospinning from polystyrene/poly(vinyl alcohol) emulsion dispersions**. Journal of Applied Polymer Science, vol. 135, n. 26, 46288, 2018.

DAVIES, C. N. **The Separation of Airborne Dust and Particles**. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, vol. 167, n. 1b, pp. 185 – 213, 1953.

FENG, J. J. **The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning**. Physics of Fluids, vol. 14, n. 11, pp. 3912 – 3926, 2001.

GADKARI, S. B. **Scaling analysis for electrospinning**. Springer Plus, vol. 3, 705, 2014. Retirado de: <<http://www.springerplus.com/content/3/1/705>>. Acesso em: 20 nov. 2020.

GILLER, C. B.; CHASE, B.; RABOLT, J. F.; SNIVELY, C. M. **Effect of solvent evaporation rate on the crystalline state of electrospun Nylon 6**. Polymer, vol. 51, pp. 4225 – 4230, 2010.

HINDS, C. W. **Aerosol Technology: Properties, Behaviour, and Measurement of Airborne Particles**. 2^a ed. New York: John Wiley, 1998.

McKINLEY, G. **Dimensionless Groups For Understanding Free Surface Flows of Complex Fluids**. *Rheology Bulletin*, vol. 74, n. 2, 2005. Retirado de: <<https://www.rheology.org/SoR/Publications/RheoBulletin/Collection?Page=3&Count=12&YearStart=1937&YearEnd=2020>>. Acesso em: 20 nov. 2020.

MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H. C.; ITO, E. N.; GREGORSKI, K. S.; ROBERTSON, G. H.; OFFEMAN, R. D.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. **Electrospun Nanofibers of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Cellulose Nanofibrils**. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, vol. 2, n. 3, pp. 231 – 242, 2008.

OLIVEIRA, A. E.; AGUIAR, M. L.; GUERRA, V. G. **Theoretical Analysis of Air Filtration Phenomena for a Micro-Fibrous Filter Medium Enhanced with Electrospun Nanofibres**. *Aerosol Science and Engineering*, v. 5, p. 81–92, 2021a.

OLIVEIRA, A. E.; AGUIAR, M. L.; GUERRA, V. G. **Improved filter media with PVA/citric acid/Triton X-100 nanofibres for filtration of nanoparticles from air**. *Polymer Bulletin*, v. 78, p. 6387–6408, 2021b.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.-E.; LIM, T.-C.; MA, Z. **Electrospinning Process**. In: _____. *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. New Jersey: World Scientific. Hoboken: John Wiley & Sons. pp. 90 – 154, 2005.

RENEKER, D. H.; CHUN, I. **Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning**. *Nanotechnology*, vol. 7, n. 3, p. 216 – 223, 1996.

RIEHLE, C. **Electrostatic precipitation**. In: SEVILLE, J. P. K. (ed) *Gas cleaning in demanding applications*. London: Blackie Academic & Professional, 1997, pp. 193–228.

SHIN, Y. M.; HOHMAN, M. M.; BRENNER, M. P.; RUTLEDGE, G. C. **Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities**. *Polymer*, vol. 42, pp. 9955 – 9967, 2001.

SUTHERLAND, K. CHASE, G. **Filters and Filtration Handbook**. 5^a ed. [s.l.]: Elsevier, 2008.

TONG, H.-W.; WANG, M. **Electrospinning of fibrous polymer scaffolds using positive voltage or negative voltage: a comparative study**. *Biomedical Materials*, vol. 5, 054110, 2010.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. L. **Dimensional Analysis and Similitude**. In: _____. *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. 5^a ed. Danvers: John Wiley & Sons, pp. 125–136, 2008.

YARIN, A. L.; POURDEYHIMI, B.; RAMAKRISHNA, S. **General quasi-one-dimensional equations of dynamics of free liquid jets, capillary and bending instability**. In: _____. *Fundamentals and Applications of Micro- and Nanofibers*. New York: Cambridge University Press. pp. 63 – 88, 2014.

ZAKARIA, S. M.; ZEIN, S. H. S.; OTHMAN, M. R.; JANSEN, J. A. **Hydroxyapatite nanoparticles: Electrospinning and calcination of hydroxyapatite/polyvinyl butyral nanofibers and growth kinetics**. Journal of Biomedical Materials Research, vol. 101A, pp. 1977 – 1985, 2012.

ZARGARIAN, S. SH.; HADDADI-ASL, V. **Surfactant-assisted water exposed electrospinning of novel super hydrophilic polycaprolactone based fibers**. Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology, vol. 45, n. 5, pp. 871 – 880, 2017.

CONTROLE INFERENCIAL PARA ESTERILIZAÇÃO DE ALIMENTOS

Data de aceite: 01/08/2022

Data de submissão: 15/07/2022

Danúbia Lucas Meira Gontijo

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG
<http://lattes.cnpq.br/0611251737457951>

Rafael Yuri Medeiros Barbosa

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG
<https://orcid.org/0000-0003-3616-0818>

Rubens Gedraite

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade
de Engenharia Química
Uberlândia – MG
<https://orcid.org/0000-0002-4921-3774>

RESUMO: A economia de energia em processos industriais é um tema cada dia mais atual. Na indústria de alimentos, muita energia é empregada nos processos de esterilização de produtos alimentícios industrializados. Neste trabalho é apresentado o algoritmo de controle que foi desenvolvido e testado no aplicativo matlab/simulink™ visando permitir a economia de energia durante o processo de esterilização. O algoritmo consistiu em estimar a temperatura do produto alimentício utilizando modelo identificado para calcular o valor do índice de letalidade em tempo real. O modelo executa simultaneamente o cálculo da letalidade para a etapa de aquecimento

e para a etapa de resfriamento, a partir de um valor predeterminado da temperatura do produto. Estes valores são somados e o resultado é continuamente comparado com um valor de referência; quando a igualdade entre estes valores é verificada, um sinal discreto é gerado, permitindo interromper o aquecimento e iniciar o resfriamento. Os resultados obtidos foram validados por comparação com os disponíveis na literatura e revelaram boa aderência a estes últimos.

PALAVRAS-CHAVE: Modelamento matemático, simulação computacional, esterilização industrial.

INFERENTIAL CONTROL FOR FOOD STERILIZATION

ABSTRACT: Energy saving in industrial processes is an increasingly current topic. In the food industry, a lot of energy is used in the sterilization processes of industrialized food products. This work presents the control algorithm that was developed and tested in the matlab/simulink™ application in order to allow energy savings during the sterilization process. The algorithm consisted of estimating the temperature of the food product using an identified model to calculate the value of the lethality index in real time. The model simultaneously performs the calculation of lethality for the heating step and for the cooling step, from a predetermined value of the product temperature. These values are summed and the result is continuously compared to a reference value; when the equality between these values is verified, a discrete signal is generated, allowing to stop heating and start cooling. The results obtained were validated by

comparison with those available in the literature and showed good adherence to the latter.

KEYWORDS: Mathematical modeling, computer simulation, industrial sterilization.

1 | INTRODUÇÃO

O processamento térmico de alimentos industrializados consiste no aquecimento de embalagens em autoclaves pressurizadas, que podem ser estacionárias ou rotativas, verticais ou horizontais, e/ou contínuas ou descontínuas. O processamento térmico deve ser especificado por especialistas que, para cada sistema formado por equipamento/ embalagem/alimento, definem as condições de processo, a saber: duração, temperatura de operação, temperatura mínima inicial do alimento, perfil de pressão e programa de desaeração da autoclave (Ohlsson & Bengtsson, 2000).

Em face destes requisitos de qualidade e de segurança, grande cuidado é tomado no cálculo destes tempos de processamento, assim como no controle do tempo e da temperatura vigentes durante os mesmos, para evitar que o alimento seja submetido a um subprocessamento ou a um sobreprocessamento.

“Embora os processos possam ser criteriosamente definidos, a sua aplicação no dia-a-dia da produção industrial foge da idealidade. Problemas operacionais como a falta de energia, queda na geração de vapor de água e falha nos sistemas de controle ocorre com bastante frequência e causam desvios de processo pela flutuação da temperatura do meio de aquecimento. Outros desvios de processo podem ocorrer quando há alteração de parâmetros básicos de processo, tais como: temperatura inicial do produto, tempo de processo mais curto e temperatura do meio de aquecimento uniformemente mais baixa. Quando estes desvios acontecem, o lote - em geral - é reprocessado ou segregado para análise dos registros por um especialista que deve tomar decisões quanto à liberação deste ou o seu descarte. Estes procedimentos são dispendiosos, demorados e quando a opção é feita pelo reprocessamento, resultam num comprometimento da qualidade do alimento” (Germer, 1997).

O objetivo deste trabalho é apresentar um modelo matemático inferencial que será empregado em conjunto com o sistema de controle da autoclave, com a finalidade de garantir determinado nível de letalidade previamente estabelecido para o microrganismo de referência. A letalidade é um índice tipicamente utilizado em processamento térmico de produtos alimentícios, usada para avaliar a mortalidade imposta ao microrganismo de referência.

O emprego de modelos matemáticos capazes de prever as características do produto em função de alterações nas condições de processo é fundamental para um bom desempenho dos sistemas de controle baseados em computador que sejam executados em tempo real (Akterian, 1999).

2 | O PROCESSO DE ESTERILIZAÇÃO DE ALIMENTOS

A esterilização térmica de alimentos enlatados em autoclaves pressurizadas é um dos métodos mais utilizados quando se diz respeito à preservação de alimentos. É um fator determinante ao bem-estar nutricional da população mundial. Eliminar esporos de bactérias, microrganismos nocivos ao corpo humano, é um dos principais objetivos na esterilização térmica. Esses microrganismos quando presentes nos alimentos produzem uma série de toxinas que mesmo sendo em quantidades infinitesimais, podem ser letais.

Para isso existe o tratamento térmico desses produtos, que consiste em aquecer esses alimentos enlatados em autoclaves pressurizadas em temperatura especificada e por um período de tempo pré-definido, seguido por uma etapa de resfriamento. Este tratamento deve ser especificado de acordo com cada alimento e também depende muito do tipo de autoclave empregada.

De um modo geral, a indústria de alimentos tem procurado utilizar de forma mais intensiva os sistemas de automação nos processos de enlatamento, com a finalidade de garantir que o processamento térmico imposto elimine, com segurança, os microrganismos indesejáveis no produto alimentício. Para se alcançar tal meta é essencial que o processamento térmico sofra um rígido controle toda vez que for empregado. Na Figura 1 é apresentado um fluxograma de engenharia que mostra as malhas de controle de uma autoclave vertical típica.

Para que a esterilização seja bem sucedida, é de fundamental importância o controle da temperatura à qual o alimento será exposto e do tempo de exposição àquela temperatura (Gedraite & Leonhardt, 1997). A malha de controle de temperatura da autoclave empregada neste trabalho é mostrada na Figura 1. Ela irá atuar após o período de exaustão, que tem por finalidade eliminar o ar presente no interior da autoclave.

A cronometragem do período de exaustão e a do período de manutenção na temperatura necessária à letalidade dos microrganismos indesejáveis é feita por meio de um controlador lógico programável.

Uma vez alcançada a esterilização desejada, deve-se proceder ao resfriamento da autoclave por meio da injeção de água. Nesta etapa do processo é muito importante o controle da pressão no interior da autoclave, para se evitar que os recipientes que contenham o alimento sejam danificados. A malha de controle de pressão, mostrada na Figura 1, irá atuar após o término da etapa de aquecimento, ajustando a vazão de ar comprimido que é alimentado à autoclave.

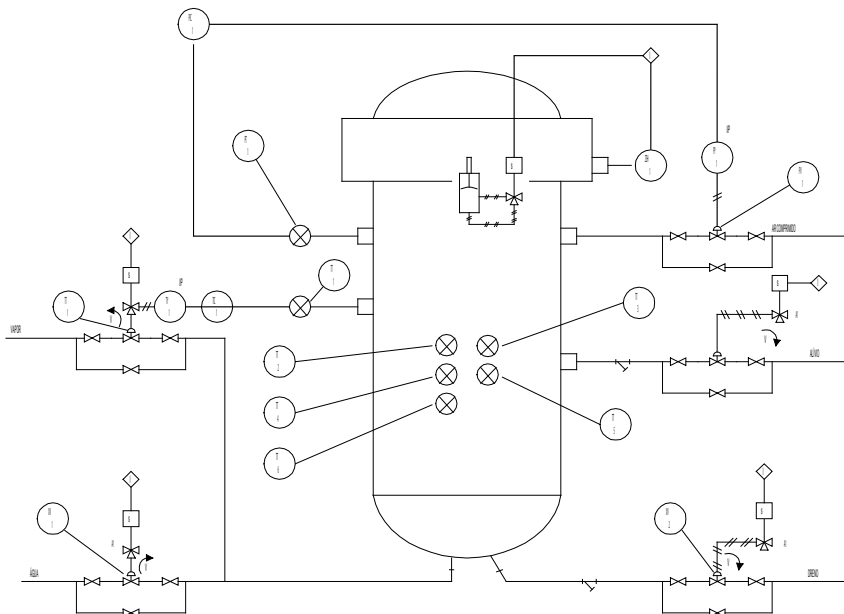


Figura 1 - Fluxograma de engenharia de uma autoclave estacionária vertical

O controle da temperatura e da pressão no interior da autoclave é feito por controladores e indicadores eletrônicos microprocessados e o intertravamento da mesma é tipicamente realizado por meio de controlador lógico programável. Ele tem por finalidade principal impedir a colocação da mesma em operação se a tampa não estiver travada, além de impedir a abertura da tampa se a pressão interna for superior à pressão atmosférica. Para a medição da pressão e das temperaturas foram usados transmissores eletrônicos microprocessados, que permitem a obtenção de maior confiabilidade e maior precisão nas medições efetuadas (Gedraite & Leonhardt, 1997).

Tipicamente, o sistema de controle da autoclave é empregado para gerar o perfil de temperatura desejado para a autoclave em função do tempo. O perfil de temperatura típico para uma autoclave estacionária é mostrado na Figura 2. Com base nesta figura pode-se distinguir, fundamentalmente, três fases de operação da autoclave, a saber: aquecimento, esterilização e resfriamento. A fase de aquecimento compreende as etapas de exaustão e de aquecimento propriamente dito da autoclave. A etapa de exaustão tem por finalidade a eliminação do ar existente no interior da autoclave, enquanto que a etapa de aquecimento visa atingir a temperatura pré-fixada para a esterilização.

A primeira atividade a ser executada quando do início da operação da autoclave é a etapa de exaustão (ou remoção do ar). Considerando que o vapor de água é utilizado como meio de transferência de calor em autoclaves, devido, entre outras razões, aos maiores coeficientes de transferência de calor verificados, para que possamos tirar vantagem de seu uso, devemos eliminar o ar presente no interior da autoclave. A presença do ar, não

somente reduz a transferência de calor, mas, quando a exaustão não for total, o ar restante ao redor dos recipientes poderá agir como isolante e provocar a corrosão e queima de sua superfície (Rodrigues et al., 1998).

Mesmo quando a autoclave se encontre com sua capacidade máxima ocupada, a maior parte do espaço total disponível é preenchida pelo ar. Em autoclaves horizontais, após seu preenchimento, 80% do seu espaço se encontra ocupado pelo ar. Em autoclaves verticais 60% da sua capacidade é tomada pelo ar. Para removermos todo este ar é necessário algum tempo de circulação do vapor com as válvulas de exaustão abertas, pois o ar deve ser desalojado dos espaços formados entre os recipientes. Por outro lado, devemos lembrar que, devido à superfície dos recipientes se encontrar em temperaturas inferiores à de saturação do vapor, ocorrerá uma condensação inicial. Por esta razão, a velocidade de fornecimento de vapor deve ser elevada para compensar as possíveis condensações, eliminar o ar presente e para que a temperatura de esterilização seja alcançada rapidamente (Gedraite, 1999).

Uma vez que a temperatura recomendada para a exaustão seja atingida, deve-se manter a autoclave nesta temperatura pelo tempo necessário para se assegurar a eliminação do ar presente e, em seguida, providenciar que a válvula de exaustão seja fechada. Geralmente este intervalo de tempo é determinado experimentalmente e está baseado na concordância entre o valor da pressão lida no manômetro e a temperatura indicada no termômetro de mercúrio, ambos instalados no corpo da autoclave. Este procedimento não é uma indicação segura de que todo ar foi eliminado, no entanto, enquanto esta concordância não for verificada, deve-se prosseguir com a desaeração (Leonhardt, 2003; Gedraite, 1999).

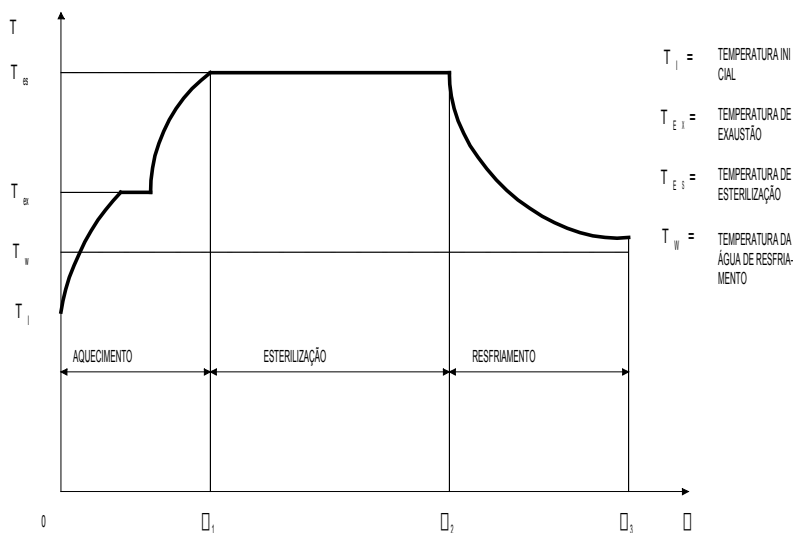


Figura 2 - Perfil de temperatura da autoclave em função do tempo
(adaptado de Leonhardt, 2003)

A seguir, deve-se continuar o fornecimento de vapor de água, até que seja alcançada a temperatura adequada para a esterilização do produto alimentício. A partir deste ponto, deve-se iniciar o fechamento gradual da válvula de controle que é empregada para ajustar o valor da vazão de vapor de aquecimento. Este procedimento evita uma diminuição acentuada da temperatura, que geralmente ocorre quando esta válvula é fechada abruptamente. A partir deste ponto, tem início a cronometragem do tempo de processamento, o que é feito pelo sistema de automação da autoclave. Durante a fase de esterilização, os seguintes cuidados são necessários (Toledo, 1994):

- Manter a temperatura da autoclave um grau acima da temperatura recomendada, para compensar flutuações
- Verificar periodicamente, através do termômetro de mercúrio, a temperatura da autoclave;
- Verificar se, em todos os sangradores, o vapor está escoando normalmente
- verificar o tempo de processamento e, uma vez esgotado este tempo, iniciar imediatamente a operação de resfriamento.

O resfriamento do sistema é conduzido na própria autoclave, sob pressão controlada. Esta pressão pode ser mantida praticamente constante, tanto com a introdução de vapor de água quanto com a introdução de ar comprimido. Quando utilizamos vapor de água para obtermos a pressão desejada, deve-se adotar os seguintes procedimentos (Leonhardt, 2003; Gedraite, 1999):

1. Decorrido o tempo pré-fixado para a esterilização, deve-se providenciar a interrupção do fornecimento de vapor de água e o fechamento da válvula de dreno. A elevação da pressão da autoclave é feita pela alimentação de vapor de água, fornecido pelo topo, de maneira a se manter uma pressão cerca de 2 psi maior que a pressão de esterilização.
2. Atingida a pressão desejada, introduzimos água e vapor pela base até termos preenchido um quarto de capacidade da autoclave com água em ebulição. Isto feito, fechamos o vapor da base e, controlando a vazão de vapor no topo, continuamos a introduzir água. Este procedimento é necessário para evitarmos a condensação súbita do vapor, o que provocaria uma deformação permanente dos recipientes.
3. Quando a água chega ao topo, o sistema de automação faz com que a válvula de extravasamento seja gradualmente aberta, executando assim o controle da pressão, o que deve ser feito até que a temperatura do produto atinja 60 -70 °C. Devemos ter em mente que, se o escoamento através da canalização de extravasamento for bem controlado, a pressão de resfriamento pode ser mantida sem a introdução de vapor de água no equipamento.
4. Tendo alcançado esta temperatura, deve-se iniciar o relaxamento da pressão, que dependerá, fundamentalmente, do tipo de produto que está sendo processado. Se o alimento é aquecido por convecção, o relaxamento deve ser feito na base de 2

psi/minuto. Caso seja aquecido por condução, a redução de pressão deve ser mais lenta e a velocidade de relaxação deve ser de 1 psi/minuto. Dependendo do tipo de produto, pode ser necessário manter a pressão de resfriamento por 10 a 15 minutos após a temperatura do produto ter atingido 60 - 70°C.

5. Uma vez atingida pressão manométrica nula, o alimento já se encontra praticamente frio. Porém, caso seja necessário, devemos prosseguir com o resfriamento até que a temperatura do produto atinja 35 - 40 °C. Esta temperatura final é conveniente para favorecer a evaporação da água superficial dos recipientes, quando os retiramos da autoclave.

Quando a pressão na operação é conseguida através de ar comprimido, o procedimento a ser adotado é praticamente o mesmo. Terminada a esterilização, interrompe-se o fornecimento do vapor de água e fecha-se a válvula de dreno. Tem início a injeção de ar comprimido pelo topo da autoclave, de modo a se obter a pressão desejada, após o que tem início o fornecimento de água de resfriamento pela base. Naturalmente, a tendência da pressão é cair, daí a necessidade de um controle adequado da pressão interna da autoclave. No instante em que a água atinge o topo, o sistema de automação abre a válvula de dreno, mantendo a pressão estipulada para o resfriamento. O relaxamento da pressão, que será realizado de acordo com o tipo de produto, só deve se iniciar após a temperatura do produto ter atingido 60 - 70°C.

Tanto no caso da pressão de resfriamento ser obtida com vapor, como com ar comprimido, a vazão de água, bem como sua circulação, deve satisfazer a certos requisitos básicos como: (i)- para encher a autoclave devemos gastar, no máximo, 5 minutos e (ii)- no caso da autoclave ter entrada de água pela base e pelo topo, deve-se inverter a introdução de água, ou seja, inicialmente a água é fornecida durante 5 minutos pela base, em seguida durante mais 5 minutos pelo topo, e assim alternadamente até o final do processo (**Leonhardt, 2003**).

A preocupação em se evitar o desperdício do agente de aquecimento utilizado, em geral o vapor de água saturado, através da otimização do tempo de processamento térmico imposto ao produto alimentício, assegurando que o nível de letalidade acumulada desejado seja alcançado, motivaram o estudo da possibilidade de aplicação de uma estratégia de controle mais elaborada, que será apresentada na sequência.

O sistema de controle considerado neste trabalho foi baseado no emprego de modelo matemático a parâmetros concentrados para estimar a temperatura do produto alimentício em tempo real. O modelo utilizado foi do tipo semiempírico identificado, obtido a partir de experimentos realizados com o sistema em estudo (Gontijo et al, 2021; Larousse & Brown, 1997).

3 | CONSIDERAÇÕES ACERCA DA ESTRATÉGIA DE CONTROLE DO PROCESSO

O sistema de controle da autoclave é empregado visando gerar o perfil de temperatura desejado para a autoclave, conforme já abordado em Veloso et al. (2015).

A esterilização de um produto alimentício depende essencialmente da taxa de penetração de calor no mesmo (Teixeira & Balaban, 1996).

Quando produtos alimentícios são colocados numa embalagem, que por sua vez é colocada numa autoclave e processada termicamente através da condensação do vapor de água saturado, a taxa de transferência de calor para os mesmos depende dos seguintes fatores (Fontana et al., 2001):

- coeficientes de transferência de calor
- propriedades físicas do produto e da embalagem;
- diferença de temperatura entre o produto alimentício e autoclave;
- tamanho da embalagem.

Neste trabalho optou-se por utilizar um produto sólido cujo mecanismo de transporte de calor seja essencialmente condutivo.

A principal vantagem advinda do uso de modelos matemáticos capazes de estimar o histórico da temperatura do produto é o fato de que se pode analisar flutuações imprevistas na temperatura da autoclave. Assim sendo, na ocorrência de uma diminuição inesperada da temperatura da autoclave, o modelo fornecerá rapidamente o histórico das temperaturas e calculará o valor do nível de letalidade atingido.

Assim, na ocorrência de uma perturbação na temperatura da autoclave, o modelo deverá prever a resposta correta da temperatura no interior do produto para este desvio (Larousse & Brown, 1997).

Para que haja consistência entre o modelo apresentado neste trabalho e a realidade, algumas considerações foram feitas (Gontijo et al., 2021). As mesmas são apresentadas a seguir:

- modelo à parâmetros concentrados;
- o produto em estado sólido;
- o transporte de calor no interior do produto ocorre por condução;
- o transporte de calor na interface superfície da embalagem/vapor de água de aquecimento ocorre por convecção;
- o *headspace* foi considerado desprezível no interior da embalagem.

O modelo matemático foi desenvolvido tomando-se por base a aplicação de um balanço global de energia no volume de controle correspondente ao conjunto embalagem/produto (Teixeira et al., 1999). A equação do balanço global de energia aplicada ao sistema

em estudo é apresentada na Eq. (1).

$$\dot{Q} = M_a \bar{c}_{p,a} \frac{dT_a(t)}{dt} \quad (1)$$

O calor trocado por unidade de tempo entre o fluido de aquecimento/resfriamento utilizado no interior da autoclave e o conjunto embalagem/produto alimentício foi modelado com base na Eq. (2).

$$\dot{Q} = UA[T_r(t) - T_a(t)] \quad (2)$$

Considerando a representação matemática do comportamento da temperatura T_a em função do tempo, na etapa de aquecimento, pode-se escrever a Eq. (3).

$$\dot{Q} = UA[T_r(t) - T_a(t)] \quad (2)$$

Isolando-se os termos que contém a derivada na Eq. (3), resulta a Eq. (4).

$$\frac{dT_a(t)}{dt} = \frac{UA}{M_a \bar{c}_{p,a}} [T_r(t) - T_a(t)] \quad (4)$$

A simulação foi conduzida utilizando-se o modelo identificado do processo, o qual foi baseado na Eq. (4). Na Figura 3 é apresentado o diagrama de simulação desenvolvido neste trabalho.

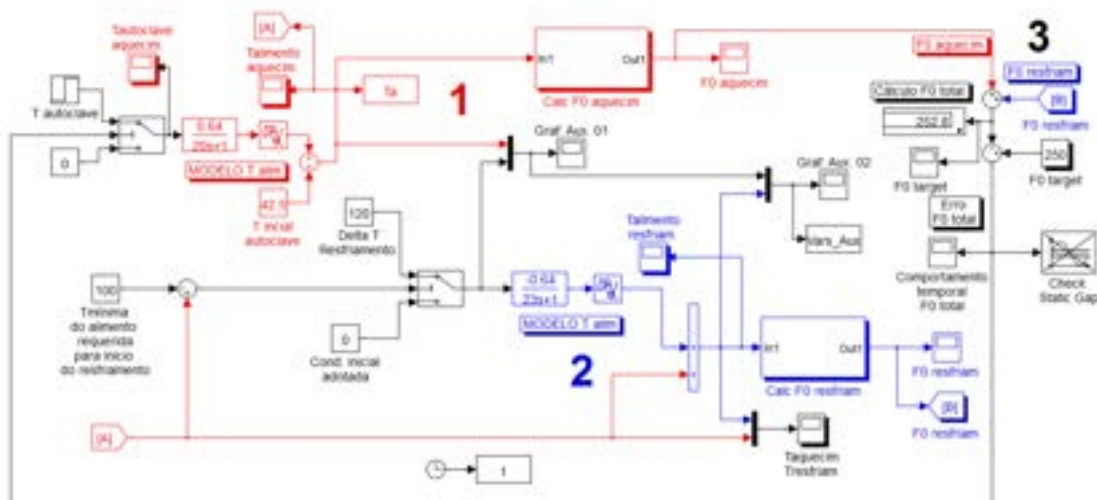


Figura 3 - Diagrama de simulação do processo e sistema de controle

O modelo apresentado na Figura 3 pode ser subdividido em três partes distintas, a saber: (i)- o modelo que representa a etapa de aquecimento, marcado na figura com o número 1, (ii)- o modelo que representa a etapa de resfriamento, marcado na figura com

número 2 e (iii)- o modelo que representa a estratégia de controle inferencial propriamente dita, marcado na figura com o número 3

O modelo que representa a etapa de aquecimento foi explicado em Veloso et al. (2015), tendo sido no presente modelo incluída a equação utilizada para o cálculo do índice de letalidade (F_0) correspondente à etapa de aquecimento.

A partir do comportamento simulado da temperatura da autoclave, considerando uma perturbação do tipo degrau em seu valor, é calculada a temperatura do produto alimentício em estudo, utilizando o conjunto de funções (blocos) identificados por *MODELO Talim*. Com base no valor da temperatura do alimento é calculado o valor de F_0 correspondente à etapa de aquecimento, por meio do bloco de função identificado por *Calc F_0 aquecim*. O valor de F_0 calculado é enviado para os blocos que representam a estratégia de controle inferencial do processo.

Quando a temperatura do produto alimentício se torna maior do que 100°C, a estratégia de controle inferencial é acionada. Isto ocorre quando a temperatura do produto alimentício ultrapassa em 20°C a temperatura anteriormente citada. O critério utilizado para a escolha do valor de 100°C baseia-se no fato de que o valor de F_0 não é significativo para valores menores de temperatura (Gedraite et al., 1998).

A partir da condição citada no parágrafo anterior, é iniciada a simulação da etapa de resfriamento, representada no modelo por meio do chaveamento do valor nulo para o valor 120°C, que é a diferença de temperatura aplicada no degrau da etapa de aquecimento. O conjunto de blocos identificados por *MODELO Talim* calculam a temperatura do produto alimentício e o bloco de função identificado por *Calc F_0 resfriam* calcula o valor de F_0 correspondente à etapa de resfriamento.

Os valores calculados de F_0 nas etapas de aquecimento e de resfriamento são somados, dando origem ao valor do F_0 total, o qual será comparado com o valor de F_0 target para calcular o sinal de desvio que será utilizado pela estratégia de controle inferencial para interromper o processo. Este será interrompido quando o valor do sinal de desvio for menor ou igual a um limite preestabelecido pelo operador do processo.

A validação do modelo utilizado para o cálculo da temperatura do produto alimentício foi feita pela comparação dos resultados obtidos pela simulação computacional com aqueles apresentados na literatura (Gedraite et al., 1998).

4 | RESULTADOS & DISCUSSÃO

Quando o sistema de controle inferencial é posto a funcionar, ele continuamente compara o valor de F_0 target com o valor de F_0 total para interromper o aquecimento e iniciar o resfriamento. O cálculo do valor de F_0 total é feito com base no valor simulado de F_0 resfriam, o qual começa a ser computado quando a temperatura do alimento ultrapassa em 20°C o valor estabelecido como critério que é 100°C. Na Figura 4 é apresentado o

comportamento temporal da temperatura do alimento e do sinal de controle considerado, na qual se pode perceber que aproximadamente no instante $t = 70$ minutos a temperatura do produto alimentício atende ao critério estabelecido.

O sistema de controle inferencial passa então a computar a contribuição do resfriamento no cálculo do valor de F_0 total. O sistema de controle continua atuando até que a diferença entre os valores de F_0 total e de F_0 target seja nula. Quando isto acontece, aparece na tela do computador a mensagem gerada pelo bloco de função *Check Static Gap* informando que a condição definida para interromper o processo de aquecimento foi alcançada. Esta condição é ilustrada na Figura 5.

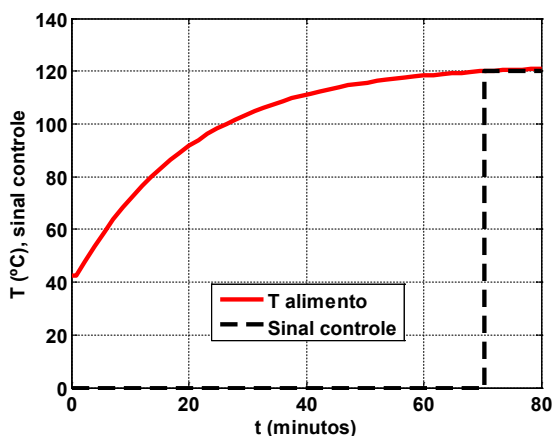


Figura 4 - Condição de início do cálculo do valor de F_0 resfriam

No processo estudado neste trabalho, o instante em que o valor de F_0 total iguala o valor de F_0 target é igual a 202,98 segundos. Quando esta condição é atingida, a estratégia de controle inferencial interrompe a execução da etapa de aquecimento e inicia a etapa de resfriamento, como mostrado na Figura 6. O bloco de função do aplicativo simulink™ que é responsável por esta ação é o bloco seletor lógico configurado no início de resfriamento. O papel deste bloco é comparar o sinal gerado pela diferença entre o valor de $F_0(t)$ integrado ao longo do tempo e o valor previamente estabelecido de 65 com o valor definido internamente àquele bloco como ponto de ajuste. Quando esta condição é atendida, o bloco *seletor lógico início de resfriamento* passa a gerar o sinal correspondente à diminuição da temperatura de 120°C para 20°C, iniciando a simulação da etapa de resfriamento. Na Figura 7 é apresentado o comportamento temporal do valor calculado de F_0 aquecim e na Figura 8 o comportamento temporal do valor calculado de F_0 resfriam.

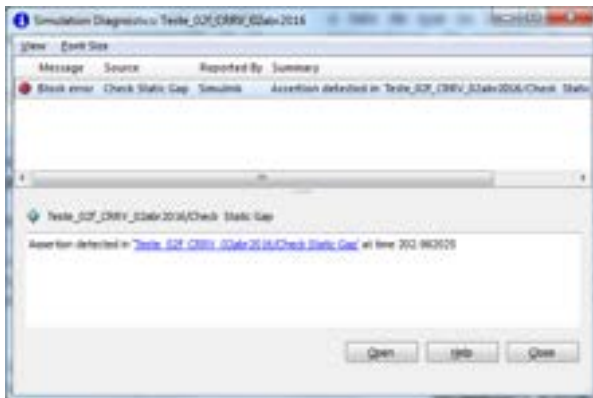


Figura 5 - mensagem informando que a condição definida para a interrupção do processo foi alcançada

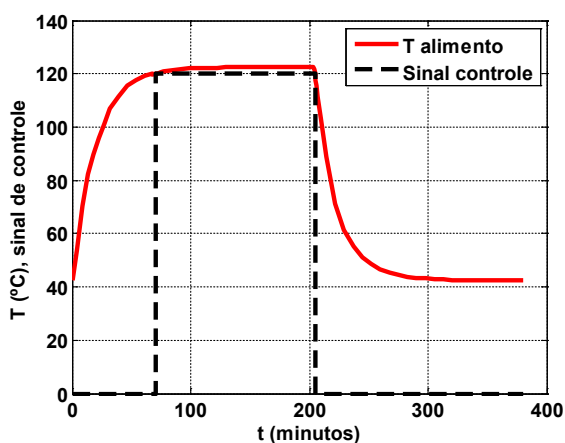


Figura 6 - Condição de início do cálculo do valor de F_0 resfriam e de efetivo início da etapa de resfriamento

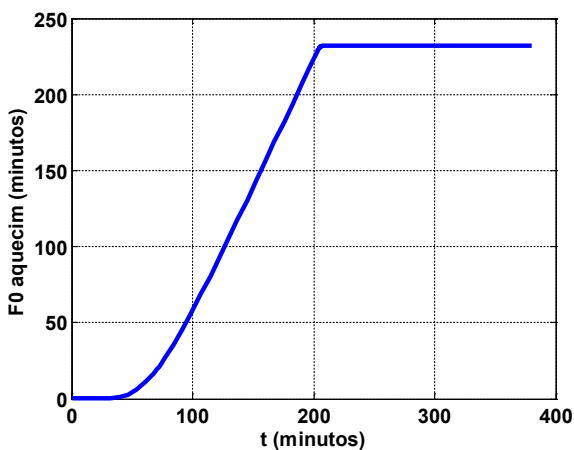


Figura 7 - Comportamento temporal do valor calculado de F_0 aquecim

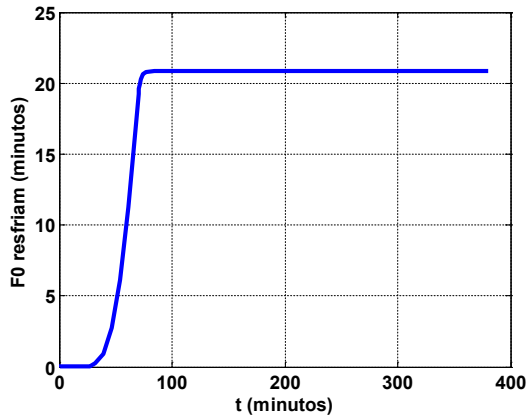


Figura 8 - Comportamento temporal do valor calculado de F_0 resfriam

5 | CONCLUSÕES

A estratégia de controle inferencial proposta neste trabalho foi considerada satisfatória para fins de controle do processo de esterilização de produtos alimentícios empregando o calor como agente de esterilização.

Pode-se, portanto, empregar o modelo matemático em estudo para fins de controle regulatório de processo, visando melhorar o desempenho da operação da autoclave.

Por se tratar de modelo a parâmetros concentrados, o modelo matemático desenvolvido poderá ser facilmente implementado em código computacional que permita a troca de informações em tempo real com o sistema de controle instalado em autoclaves estacionárias tipicamente utilizadas na indústria alimentícia.

Este modelo pode ser adaptado para estudo do transporte de calor em diferentes embalagens.

6 | NOMENCLATURA

$A=$	Área de troca térmica da embalagem (m^2)
$\bar{c}_{p,a} =$	Calor específico médio do produto alimentício ($J / kg \cdot ^\circ C$)
$U=$	Coefficiente global de transporte de calor entre o fluido e a embalagem d produto alimentício ($W / m^2 \cdot ^\circ C$)
$M_a =$	Massa do produto alimentício (kg)
$\dot{Q} =$	Calor transferido por unidade de tempo (W)
$T_a(t) =$	Temperatura do produto alimentício no instante considerado ($^\circ C$)
$T_r(t) =$	Temperatura da autoclave no instante considerado ($^\circ C$)
$\frac{dT_a(t)}{dt} =$	Variação da temperatura do produto alimentício com o tempo ($^\circ C/s$)

REFERÊNCIAS

- AKTERIAN, S. G. "On-line control strategy for compensating for arbitrary deviations in heating-medium temperature during batch thermal sterilization processes", *Journal of Food Engineering*, vol.39, pp. 1- 7, 1999
- FONTANA, A. J.; WACKER, B.; CAMPBELL, C. S. & CAMPBELL, G. S. **Simultaneous Thermal Conductivity, Thermal Resistivity, and Thermal Diffusivity Measurement of Selected Foods and Soils.** *In: Proceedings of 2001 ASAE Annual International Meeting*, California, EUA, 2001.
- GEDRAITE, R. **Desenvolvimento e implementação de algoritmo computacional para garantir um determinado nível de letalidade acumulada para microrganismos presentes em alimentos industrializados.** 1999, São Paulo. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- GEDRAITE, R.; BASTOS, J. L. F.; GARCIA, C. A **Utilização de Modelagem Matemática para Otimizar o Controle da Temperatura de Alimentos Processados em Autoclaves Estacionárias,** *In: Proceedings. of VIII Congreso Latino-americano de Control Automatico*, Viña del Mar – Chile, vol.2, pp. 679 – 683, 1998.
- GEDRAITE, R.; LEONHARDT, G. F. **Modernização da Instrumentação de Autoclave estacionária para Esterilização de Alimentos.** *In: Anais do ISA SHOW BRASIL/97*, São Paulo/SP, 1997.
- GERMER, S. P. M. **Avaliação dos desvios no processamento térmico de alimentos em conserva,** *Informativo FRUTHOTEC*, vol. 3, no. 2, pp. 2-3, 1997.
- GONTIJO, D. L. M.; BARBOSA, R. Y. M.; SILVA, J. C.; GEDRAITE, R. **Emprego de modelo matemático para melhorar o controle do processo de esterilização de alimentos.** *In: Anais da I Semana de Engenharia de Alimentos da UFU*, Patos de Minas/MG, 2021.
- LAROUSSE, J. & BROWN, B. E. **Food Canning Technology**, New York, Wiley - VCH Inc., 1997.
- LEONHARDT, G. F. **Notas de Aula da Disciplina Operações Unitárias da Indústria de Alimentos - ENLATAMENTO: Tecnologia e Engenharia.** Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Escola de Engenharia Mauá, 2003.
- OHLSSON, T. & BENGTTSSON, N. **Minimal processing technologies in the food industry**, Cambridge, CRC Press, 2000.
- TEIXEIRA, A. A. & BALABAN, M. O. **Computer Applications in Thermal Processing of Canned Foods.** ITAL, Campinas, 1996.
- TEIXEIRA, A. A.; BALABAN, M. O.; GERMER, S. P. M.; SADAHIRA, M. S.; TEIXEIRA NETO, R. O. & VITALI, A. A. **Heat Transfer Model Performance in Simulation of Process Deviations,** *Journal of Food Science*, vol. 64, no. 3, pp. 488 - 493, 1999.
- VELOSO, C. R. R.; HAMADA, H. & GEDRAITE, R. **Estratégia de controle utilizada para economizar energia em processos de esterilização de alimentos.** *In: Anais da XX Jornada em Engenharia Química*, Uberlândia/MG, 2015.

PRODUÇÃO DE ÁCIDO CÍTRICO POR *ASPERGILLUS AWAMORI* E INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA EM SISTEMA DESCONTÍNUO

Data de aceite: 01/08/2022

Data de submissão: 12/07/2022

Emanuel Souza Barros

Universidade Estadual de Maringá –
Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/2247695648565665>
<https://orcid.org/0000-0001-8266-3200>

José Eduardo Olivo

Universidade Estadual de Maringá –
Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/3799477144188495>

Deivid Jonathan Souza Barros

Universidade Federal do Paraná –
Departamento de Engenharia Química
Curitiba – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/1275818197116508>

Edvan Vinícius Gonçalves

Universidade Estadual de Maringá –
Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/7303623838871111>

Carlos Hiroaki Missaki Kuwabara

Universidade Estadual de Maringá –
Departamento de Engenharia Química
Maringá – Paraná
<http://lattes.cnpq.br/2455921756597043>

RESUMO: Com uma extensa gama de aplicações industriais, o ácido cítrico desperta o interesse

no estudo de sua biossíntese e parâmetros processuais produtivos. Atualmente, o *Aspergillus niger* é o principal fungo para o cultivo cítrico. Neste cenário, o presente estudo avalia a produção cítrica, em sistema descontínuo, pelo *Aspergillus awamori*, investigando a influência da temperatura no meio. Assim, foram conduzidos processos em três temperaturas à 30, 33 e 35°C apresentando uma concentração final cítrica de 9, 6 e 3 g/L, respectivamente. Relativo ao consumo de substrato, para os processos a 30, 33 e 35°C obteve-se reduções de 45, 45 e 85 g/L da alimentação original, nesta ordem. Em se tratando do crescimento fúngico, os processos a 30, 33 e 35°C apresentaram 37, 32 e 30 g/L em sua concentração máxima. Além disso, avaliou-se o pH e a acidez total no meio de cultivo.

PALAVRAS-CHAVE: Ácido Cítrico, *Aspergillus awamori*, *Aspergillus niger*, bioprocessos, fermentação.

PRODUCTION OF CITRIC ACID BY *ASPERGILLUS AWAMORI* AND INVESTIGATION OF TEMPERATURE EFFECTS IN DISCONTINUOUS SYSTEM

ABSTRACT: With an extensive range of industrial applications, citric acid arouses interest in the study of its biosynthesis and production process parameters. Currently, *Aspergillus niger* is the main fungus for citrus cultivation. In this scenario, the present study evaluates citrus production, in a discontinuous system, by *Aspergillus awamori*, investigating the influence of temperature on the medium. Thus, processes were carried out at three different temperatures, 30, 33 and 35°C, presenting a final citrus concentration of 9, 6 and

3 g/L, respectively. Regarding the consumption of substrate, for the processes at 30, 33 and 35°C, reductions of 45, 45 and 85 g/L of the original feed were obtained, respectively. In terms of fungal growth, the processes at 30, 33 and 35°C presented 37, 32 and 30 g/L at their maximum concentration. In addition, pH and total acidity in the culture medium were evaluated.

KEYWORDS: Citric Acid, *Aspergillus awamori*, *Aspergillus niger*, bioprocesses, fermentation.

1 | INTRODUÇÃO

Considerado um ácido orgânico essencial e multifuncional, o 2-hidroxypropano-1,2,3-tricarboxílico (Figura 1), de nome usual ácido cítrico, possui tanto uso em aplicações domésticas, bem como industriais, haja vista ser uma molécula versátil, a qual apresenta propriedades acidulantes, flavorizantes, antioxidantes, quelantes e plasticizantes, conforme Nigan (2009).

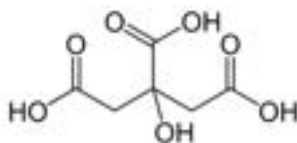


Figura 1: Fórmula estrutural do ácido cítrico.

Fonte: Barros (2018)

Primeiramente, cabe referir que apesar do processo de extração do ácido cítrico, por meio de frutas cítricas, haver dominado o esquema produtivo durante o século XX, na indústria contemporânea há uma ênfase no sistema de produção de cultura submersa, o qual dispõe de processos biotecnológicos, com utilização de microrganismos, normalmente do gênero *Aspergillus* (Figura 2) e que segundo Soccol *et al.* (2006), apresenta rendimento significativamente superior a aqueles obtidos através de síntese química.



Figura 2: (a) conidióforo de *Aspergillus* visualizado através de microscopia. (b) Esquema representativo da estrutura reprodutiva do fungo *Aspergillus*.

Fonte: Adaptado de Abreu (2012).

Relativo à excreção cítrica, este fenômeno ocorre em inúmeros microrganismos, inclusive em bactérias, fungos e leveduras. Classificado como um composto intermediário do metabolismo normal, seu acúmulo é condicionado a um desequilíbrio metabólico, o qual pode ser induzido por fatores externos (temperatura, agitação, etc...), no entanto, de acordo com Kubicek e Röhr (1986), poucas espécies são capazes de secretar quantidades apreciáveis do ácido cítrico.

Neste âmbito, a avaliação de novas espécies para produção de ácido cítrico é de grande relevância industrial, devido à crescente demanda e vasta aplicabilidade. Outrossim, segundo Goldberg *et al.* (2006) e Rymowicz *et al.* (2008) o volume desta produção é crescente, a uma taxa que excede a de qualquer outro ácido orgânico obtido por microrganismo. Destarte, o presente artigo expõe um estudo da utilização do fungo *Aspergillus awamori*, em condições variadas de temperatura, com enfoque na produção de ácido cítrico. Ademais, traz-se uma avaliação sumária da relação entre o parâmetro físico investigado com o crescimento celular, consumo de substrato e o pH.

2 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Efeitos da Temperatura na Produção Cítrica por *Aspergillus awamori*

O microrganismo utilizado foi o *A. awamori* NRRL3112, obtido primariamente na forma liofilizada, e posteriormente submetido à preparação do inóculo. O processo fermentativo foi conduzido no biorreator New Brunswick Scientific modelo Bio Flo III. Afim de precisar os açúcares redutores totais, fora empregado o método DNS modificado, desenvolvido por Zanin e Moraes (1987). Para aferir a concentração celular utilizou-se o método descrito por Olivo (1998). A determinação do ácido cítrico foi realizada em cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência (High Pressure Liquid Chromatography, HPLC, Varian 920-LC), sendo operado a coluna analítica Aminex HPX-87H® (300 mm x 7,8 mm) fabricada pela BIORAD®. A acidez total foi analisada segundo o método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Para mais, detalhes da metodologia de preparo do inóculo, meio de cultivo, biorreator, materiais e métodos específicos podem ser encontrados no trabalho de Barros (2018).

Deste modo, com o propósito de se avaliar a influência da temperatura no processo produtivo de ácido cítrico, realizaram-se processos nas temperaturas de 30, 33 e 35 °C (Figura 3), sob uma condição inicial de substrato de 200 g/L, agitação de 200 rpm e inóculo em 10% do volume inicial do meio a ser cultivado. O tempo total de cultivo foi de, aproximadamente, 300 horas. De maneira que, variou-se apenas a temperatura.

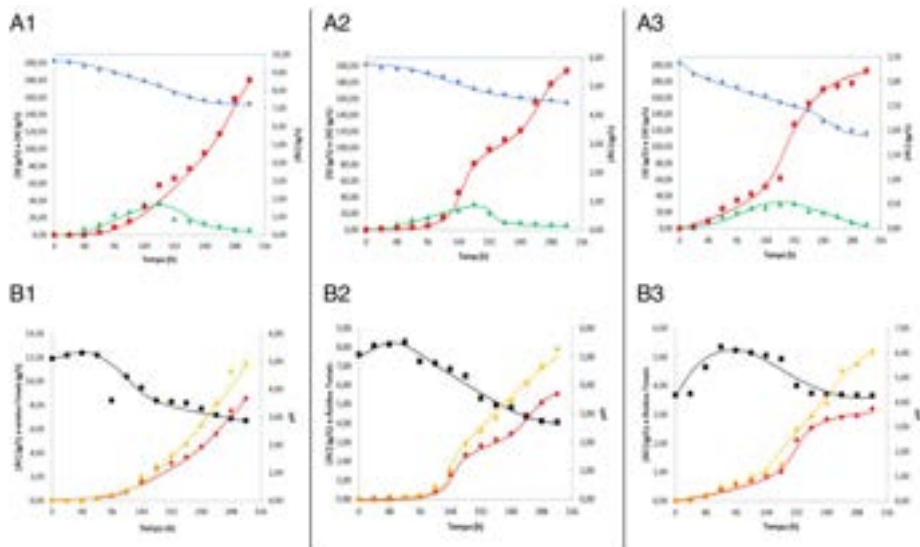


Figura 3 – (A) Produção de ácido cítrico ([ÁC] (■)) por *A. awamori*, consumo de glicose (S (◆)), produção de biomassa fúngica (X (▲)) e (B) correlação entre o ácido cítrico (◆), ácidos totais (▲) e os valores de pH (■). Sendo que, os processos 1, 2 e 3 foram conduzidos à 30, 33 e 35°C, respectivamente.

Referente ao crescimento fúngico, observa-se na Figura 3 (A) que a partir das 168 horas de processo, há uma queda na curva de crescimento decorrente da diminuição da multiplicação celular, embora o biorreator permanecesse em condição de agitação constante, ocorreu acúmulo de células nas zonas mortas e superfície do equipamento, de forma a “reduzir” a concentração celular dispersa no meio. Assim a concentração celular no ponto de máxima desta, isto é, aproximadamente às 168 horas, a 30°C foi de 37 g/L, Figura 3 (A1), a 33°C de 32 g/L, Figura 3 (A2) e a 35°C de 30 g/L, Figura 3 (A3). O comportamento do *A. awamori* mostrou que, próximo a 30°C, Figura 3 (A1), houve um crescimento celular mais acentuado do que em 33 e 35°C, Figura 3 (A2) e (A3), contrariando o que foi identificado por Kolichieski (1995), o qual em seus estudos afirmou que, o cultivo de células fúngicas, em específico do *A. niger*, para a formação do ácido cítrico em temperaturas mais elevadas ocorria rapidamente e com abundante crescimento de micélios.

Relativo ao consumo de substrato, os processos à 30 e 33°C, Figura 3 (A1) e Figura 3 (A2) respectivamente, apresentaram semelhanças nas tendências de suas curvas e redução em suas fontes carbonáceas de 45 g/L, ou seja, 22% do montante original. Diferentemente, o processo à 35°C, Figura 3 (A3), mostrou maior consumo de substrato, da ordem de 85 g/L, isto é, 43% do total alimentado. Desta forma, o *A. awamori* e o *A. niger*, em temperaturas mais elevadas denotaram uma similaridade comportamental, face ao estudado por Kolichieski (1995), o qual refere que a produção cítrica, por *A. niger*, em temperaturas mais elevadas provoca uma alta taxa de oxidação do açúcar e

consequentemente baixa produção do ácido cítrico.

Com relação à produção cítrica, verifica-se que ambas as curvas delineiam um perfil na forma “S” sigmoidal crescente repetida, Figura 3 (A), com dois intervalos, os quais são: primeiro de adaptação, com baixa geração de produtos e o segundo, no qual percebeu-se um incremento significativo na produtividade do ácido cítrico e conseqüente redução no pH do meio, chegando a cerca de 3, valor considerado adequado por Pandey *et al.* (2016). Desta maneira, nos processos à 30°C a concentração cítrica final foi de 9 g/L, Figura 3 (A1), à 33°C uma produção de 6 g/L Figura 3 (A2) e a 35°C obteve-se 3 g/L Figura 3 (A3), sendo que a relação percentual da produção entre o processo à 30°C e à 35°C é de 77% a mais para o primeiro.

Correspondente aos ácidos totais, em todos os processos, mostrados na Figura 3 (B), suas curvas geraram perfis que se assemelham aos da produção do ácido cítrico. Contudo, destaca-se o processo à 35°C Figura 3 (B3), no qual houve maior discrepância entre a curva de ácido cítrico e ácidos totais, o que conforme relatado por Sodeck *et al.* (1981) ocorreu pois, em temperaturas que excedem o limite máximo, observa-se à geração de outros ácidos do ciclo do ácido tricarbóxico, como o oxálico, na produção cítrica.

3 | CONCLUSÃO

A respeito do crescimento fúngico, o aumento da temperatura, acima de 30°C, desfavorece o desenvolvimento celular no meio de cultivo. Atinente ao consumo de substrato, ocorre significativo aumento deste com a elevação da temperatura, dentro do espectro estudado, e em conseqüência há o surgimento de outros ácidos do ciclo do ácido tricarbóxico. Em consideração a produção cítrica, pode-se inferir que, em temperaturas mais amenas, próximas de 30°C, há melhores condições de formação do produto. Depreende-se que, em análise comparativa entre *A. awamori* e o *A. niger*, há necessidade de estudo mais abrangente, para que o microrganismo em questão seja competitivo industrialmente.

REFERÊNCIAS

ABREU, T. Material complementar para o estudo da biologia. **Biologia**, 2012. Disponível em: <<https://fascinantebiologia.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 27 Abril 2017.

BARROS ES, Estudo cinético da fermentação cítrica em sistema descontínuo a partir de fontes sacaríneas. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2018

GOLDBERG I, ROKEM JS, PINES O, Review Organic acids: old metabolites, new. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 81, p. 1601–1611, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglia. São Paulo, 2008.

OLIVO JE, Síntese de glicoamilase por *Aspergillus awamori* sob diferentes condições de manipulação da concentração de oxigênio dissolvido. Tese de Doutorado - Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 1998.

KOLICHESKI MB, Produção de Ácido Cítrico por Fermentação no Estado Sólido utilizando como substrato Bagaço de Mandioca. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1995.

KUBICEK CP, RÖHR M, Citric acid fermentation. CRC - Critical Reviews in Biotechnology, v. 3, n. 4, p. 331-373, 1986.

NIGAM PS, production of Organic Acids from Agro-Industrial Residues. Biotchnologi for Agro-Industrial Reidues Utilisation, Netherlands, 2009.

PANDEY A, NEGI S, SOCOOL C. R, VANDENBERGHE LPS, RODRIGUES C, CARVALHO JC, MEDEIROS ABP, SOCCOL CR, Production and Application of Citric Acid. In: Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products. [S.I.], 2016.

RYMOWICZ W, RYWINSKA A, GLADKOWSKI W, Simultaneous production of citric acid and erythritol from crude glycerol by *Yarrowia lipolytica* Wratistavia K1. Chemical, v. 62, n. 3, p. 239–246, 2008.

SOCCOL CR, VANDENBERGHE LPS, RODRIGUES C, PANDEY A, New perspectives of citric acid production and applications. Food Technology and Biotechnology, v. 44, n. 9, p. 141, 2006.

SODECK G, MODEL J, KOMINEK J, SALZBRUNN W, Production of citric acid according to the submerged fermentation process. Proc. Biochem., v. 3, p. 9-11, 1981.

ZANIN GM, MORAES FF, Tecnologia de Imobilização de Células e Enzimas Aplicada à Produção de Álcool de Biomassas. Relatório nº 2, p. 315-321, 1987.

EXTRAÇÃO DE XILOSE E GLICOSE DE *EUCALYPTUS* sp. PRÉ- TRATADOS COM ÁCIDO PERACÉTICO E HIDRÓXIDO DE SÓDIO

Data de aceite: 01/08/2022

Data de submissão: 09/06/2022

Eduardo de Souza Costa Antunes

Universidade Federal do Tocantins
Gurupi – Tocantins
<http://lattes.cnpq.br/0768581554438176>

Ezequiel Marcelino da Silva

Universidade Federal do Tocantins
Gurupi – Tocantins
<http://lattes.cnpq.br/2834949105605020>

Raquel Marchesan

Universidade Federal do Tocantins
Gurupi – Tocantins
<http://lattes.cnpq.br/8418109777627234>

Adriane Maria Ferreira Milagres

Universidade de São Paulo
Lorena – SP
<http://lattes.cnpq.br/4550627569914128>

RESUMO: O *Eucalyptus* é um dos gêneros florestais mais cultivados no Brasil e sua produção origina diversos resíduos como raízes, galhos e folhas. Uma forma de reaproveitamento desse material é aplicando pré-tratamentos químicos e biológicos para fracionar seus componentes lignocelulósicos, e assim ser destinados para a produção de diversos subprodutos. O objetivo deste trabalho foi estudar diferentes pré-tratamentos para madeira *in natura* e madeira tratada termicamente a 150° C do gênero *Eucalyptus*, a fim de atingir uma

maior deslignificação e preservar o máximo de carboidratos. No estudo deste trabalho foram realizados testes em que o *Eucalyptus in natura* foi submetido a hidrólise com ácido peracético (PAA) em temperaturas de 60°C e 90°C, diferindo o tempo de contato. Sendo assim, observou-se que a elevação da temperatura atuou como um dos fatores fundamentais, visto que promoveu uma maior remoção da lignina (43%). Consequentemente, essa deslignificação implicou positivamente em maior extração de xilose (40%) e glicose (15%) com maior carga de enzimas 22,5 FPU (Unidades de Papel Filtro). Outro pré-tratamento foi realizado com *eucalyptus* tratado termicamente a 150° C, na presença de hidróxido de sódio e posteriormente tratado com enzima lacase para remoção da lignina e frações da hemicelulose. Observou-se que a amostra contendo lacase com adição de substrato ABTS apresentou maior intensidade na espectrofotometria UV/VIS e com isso maior extração de xilose (37%) e glicose (10%). Diante destes dados, o pré-tratamento com ácido peracético a 90 °C apresentou maior extração de xilose e glicose, quando comparado com o pré-tratamento com NaOH e lacase.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrólise enzimática. Remoção de lignina. Pré-tratamento. Extração de açúcares.

EXTRACTION OF XYLOSE AND GLUCOSE FROM *EUCALYPTUS* sp. PRE-TREATED WITH PERACETIC ACID AND SODIUM HYDROXIDE

ABSTRACT: *Eucalyptus* is one of the most cultivated forest genera in Brazil and its

production originates various residues such as roots, branches and leaves. One way to reuse this material is by applying chemical and biological pre-treatments to fractionate its lignocellulosic components, and thus be destined for the production of various by-products. The objective of this work was to study different pre-treatments for wood in natura and wood heat treated at 150° C of the genus *Eucalyptus*, in order to achieve greater delignification and preserve the maximum amount of carbohydrates. In the study of this work, tests were carried out in which *Eucalyptus* in natura was subjected to hydrolysis with peracetic acid (PAA) at temperatures of 60°C and 90°C, differing the contact time. Thus, it was observed that the increase in temperature acted as one of the fundamental factors, since it promoted a greater removal of lignin (43%). Consequently, this delignification positively implied in greater extraction of xylose (40%) and glucose (15%) with a greater load of enzymes 22.5 FPU (Filter Paper Units). Another pre-treatment was carried out with eucalyptus heat treated at 150°C in the presence of sodium hydroxide and subsequently treated with laccase enzyme to remove lignin and hemicellulose fractions. It was observed that the sample containing laccase with the addition of ABTS substrate showed greater intensity in the UV/VIS spectrophotometry and with that, greater extraction of xylose (37%) and glucose (10%). In view of these data, the pretreatment with peracetic acid at 90 °C showed higher extraction of xylose and glucose, when compared with the pretreatment with NaOH and laccase.

KEYWORDS: Enzymatic hydrolysis. Lignin removal. Pre-treatment. Sugar extraction.

1 | INTRODUÇÃO

O Brasil tem uma imensa diversidade de biomassas lignocelulósicas apresentando um potencial para aproveitamento energético e químico em larga escala, a exemplo dos resíduos gerados durante a exploração florestal e nas serralherias (MACÊDO, 2012). Biomassa celulósica, derivada de fontes que não são alimentos, tal como árvores, está sendo utilizada como matéria-prima para produção de etanol celulósico. Na parede celular vegetal, celulose é encontrada em combinação com lignina e hemicelulose resultando em um sólido complexo e recalcitrante chamado de lignocelulose (CASTOLDI et al., 2014).

Esses materiais possuem uma rede complexa e resistente formada principalmente por lignina (10% a 30%), hemicelulose (15% a 35%) e celulose (30% a 50%) e as concentrações de cada um desses elementos variam de acordo com o tipo de matéria-prima, idade e estágio vegetativo (JEFFRIES, 1990). Os resíduos de materiais lignocelulósicos podem ser aplicados na produção de alimentos, combustíveis, insumos químicos, enzimas e bens de consumo diversos (HAMELINCK, 2005).

Materiais baseados em açúcar e amido tais como cana-de-açúcar e grãos são dois grupos de matérias-primas atualmente usados como fontes principais para produção de etanol. O terceiro grupo é os materiais lignocelulósicos representando a opção mais viável para produção de etanol (TALEBNIA et al., 2010). No intuito de produzir etanol celulósico, diferentes estudos têm sido desenvolvidos, como sacarificação e fermentação simultâneos (SSF), sacarificação simultânea à co-fermentação (SSCF), hidrólise e fermentação simultâneos (SHF), hidrólise e co-fermentação das hexoses com pentoses (SHCF) e

bioprocessamento consolidado (CBP) (SILVEIRA; VANELLI; CHANDEL, 2018).

A estrutura dos materiais lignocelulósicos os torna resistentes à degradação tanto dos polissacarídeos quanto da lignina (BRIENZO, 2010). Para o fracionamento da biomassa lignocelulósica é necessário a aplicação de tratamentos físicos, químicos e biológicos ou em conjunto. O pré-tratamento é uma forma que visa a diminuição da recalcitrância dos materiais para facilitar o fracionamento. Tratamentos químicos em condições alcalinas e altas temperaturas é muito importante para a recuperação da hemicelulose (BRIENZO, 2010) e tratamentos com ácidos agem severamente removendo a hemicelulose e partes da celulose e lignina. Outro pré-tratamento muito usado é com reagentes oxidantes, por exemplo os perácidos que apresentam um elevado potencial oxidante e que age na remoção de lignina (BRASILEIRO et. al., 2001).

Para os tratamentos biológicos é utilizado na sua maioria enzimas lignolíticas, que são produzidas pelos fungos da podridão branca geralmente como metabólito secundário (FARIA,2011). Entre essas enzimas, que tem a capacidade de oxidar a lignina, tem-se as lacases que apresentam um potencial redox suficiente para a remoção de elétrons da estrutura fenólica, e assim aumentando sua taxa de deslignificação (BAO et. al., 1994). Para a extração da fração da hemicelulose e celulose é utilizada as xilanasas e celulasas, respectivamente. Ambas as enzimas fazem parte de um extrato enzimático que agem em sinergismo, fazendo a hidrólise da xilana em xilose, e de frações da celulose em glicose (TALEBNIA et al., 2010).

Este trabalho utilizou duas metodologias com o intuito de obter-se uma maior deslignificação e fracionamento da biomassa lignocelulósica. A biomassa do eucalipto VCP (Votorantin Celulose e Papel), foi submetido ao pré-tratamento com ácido peracético, diferenciando-os em tempo e temperatura de tratamento. Com o eucalipto UFT, foi aplicado o pré-tratamento com NaOH a 5% (m/v) e posteriormente foi também tratado com lacase. A hidrólise das biomassas foi realizada com coquetel enzimático Cellic Ctec2®.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os cavacos de eucalipto foram obtidos na indústria Votorantim celulose e papel (VCP - atualmente Suzano) da cidade de Jacareí/SP. E o eucalipto (*Eucalyptus grandis*) pré-tratado a 150° C foi cedido pelo laboratório de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais (LabTecFlor) do Curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Tocantins. Os materiais foram moídos a 20 mesh e guardados em sacos plásticos em temperatura ambiente para a execução do experimento.

2.2 Tratamento de *Eucalyptus* VCP com ácido peracético

O ácido peracético foi produzido a partir da mistura de acetato de etila com peróxido de hidrogênio na razão de 1:1 (v/v) na presença de 1% do catalisador ácido sulfúrico. Para o pré-tratamento, 3 g de massa seca da serragem de eucalipto foi acondicionado em Erlenmeyer de 250 ml com adição de 30 ml da solução de ácido peracético (PAA) alcançando uma concentração final de 10% (m/v). O frasco foi fechado com rolha de modo que fosse gerada uma pressão no seu interior.

O pré-tratamento foi conduzido em temperaturas de 60 °C e 90 °C. Das amostras pré-tratadas a 60 °C foram retiradas amostras em tempos de 24, 48 e 72h para analisar o tempo de pré-tratamento. No pré-tratamento a 90 °C, a reação foi encerrada com 5 horas na tentativa de otimizar o tempo com o aumento da temperatura.

As amostras pré-tratadas foram filtradas em filtro de cerâmica porosa sinterizada n° 2 à vácuo para separar a fração líquida da biomassa sólida. A biomassa sólida foi lavada exaustivamente com água destilada estéril até pH neutro e retirada do excesso de ácido peracético. As amostras foram então mantidas em temperatura de 60 °C para secagem até peso seco.

2.3 Tratamento com hidróxido de sódio

Este tratamento foi realizado com eucalipto doado pelo LabTecFlor que já havia sido tratado termicamente a 150 °C por uma hora. O material moído a 20 mesh (126g) foi acondicionado em Erlenmeyer de 1000 mL com 450 mL de NaOH a 5% (m/v) e autoclavado a 120 °C, 1 atm por 1h. O material foi então neutralizado com ácido clorídrico (1,25 M) e filtrado sob papel de filtro Whatman n°.1 sob vácuo. O resíduo sólido foi lavado com água destilada e levada para estufa a 60 °C para secagem e devidamente identificada

2.4 Tratamento com Lacase

O extrato de Lacase, usado neste trabalho foi cedido pelo Laboratório de Microbiologia e Bioquímica I da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP). Em tubos de ensaio de 50 mL foi acondicionado 0,2g de massa seca de eucalipto pré-tratado com 5% de NaOH com 5 mL da solução tampão acetato de sódio (pH 5; 50 mM) e mantido a 30 °C por três dias. Então, o volume foi completado para 10 mL juntamente com 10 U/mL de lacase e a reação enzimática foi acompanhada por dois dias em banho maria a 30° C. Para comparação dos resultados, foram montados experimentos na presença de ABTS 30mM e o branco sem a presença de lacase e ABTS.

Para analisar a efetividade dos tratamentos, todas as amostras de eucalipto pré-tratadas foram submetidas a hidrólise com enzima comercial Cellic Ctec2 e caracterizadas quimicamente antes e depois de cada tratamento. A equação 1 foi usada para calcular a recuperação da biomassa sólida. A equação 2 foi utilizada para calcular a quantidade em

gramas dos componentes (lignina, glicana e xilana) por 100g de eucalipto.

$$R\% = \frac{PSi}{PSf} \times 100 \quad (1)$$

R%= Rendimento;

PSi= Peso seco inicial;

PSf= Peso seco final

$$Cg = \frac{CQpt+R\%}{100} \quad (2)$$

Cg= Composição em g por 100 g de eucalipto;

R%= Rendimento;

CQpt= Componente químico do pré-tratado;

2.5 Caracterização química da serragem de eucalipto

2.5.1 Quantificação de extrativos

Em saquinhos de papel filtro Whatman n°.1 foi adicionado 1,5 g da serragem de eucalipto (VCP) *in natura* (base seca) após secagem a 60 °C para determinar a umidade. Os extrativos das amostras foram determinados depois que as amostras passaram por processo de extração em aparelho Soxhlet com etanol 95% por 6 horas. O teor de extrativos foi então determinado pela pesagem do material após secagem da serragem de eucalipto a 60 °C até peso constante.

2.5.2 Análise da composição química

As amostras de eucalipto *in natura* e pré-tratada, foram caracterizadas quimicamente pelo método descrito por Ferraz (2000). A composição química dos materiais foi realizada por análise em triplicata a partir de 330 mg (massa seca) de amostra em tubo de ensaio. Em cada tubo foram adicionados 3 mL de H₂SO₄ a 72% (m/v) seguido de incubação em banho maria a 30 °C por 1 hora. O material foi transferido para frasco Erlenmeyer de 250 mL adicionando 79 mL de água destilada para se obter uma concentração final de 4% (m/v) de H₂SO₄ e autoclavado a 121°C, 1 atm por 1 hora.

O material hidrolisado foi resfriado em temperatura ambiente e filtrado em filtro de cerâmica porosa n° 3, para a determinação de lignina insolúvel por gravimetria, e a lignina solúvel por leitura em espectrofotômetro a 205 nm ($\square = 105 \text{ L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) diluindo 10 vezes. Os volumes das soluções filtradas foram completados para 200 ml com água destilada em balão volumétrico. Uma alíquota de cada solução foi filtrada em filtro millipore 40 μm e utilizada para análise das concentrações de açúcares monoméricos gerados glicose, xilose, arabinose e ácido acético. As análises desses compostos foram realizadas em um equipamento HPLC (CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - WATERS) equipado

com um detector de índice de refração e uma coluna HPX87H (BIORAD) a 35 °C, com fase móvel composta por ácido sulfúrico 5 mM e um fluxo de 0,6 mL.min⁻¹. Os açúcares foram expressos como seus respectivos polissacarídeos de acordo com seus fatores de hidrólise: 0,90 para glicana, 0,88 para xilana e arabinosil e 0,72 para acetil. As áreas dos cromatogramas foram convertidas em concentração (g/L) utilizando curvas de calibração previamente construídas com soluções padrão de glicose, xilose, arabinose e ácido acético.

2.5.3 Determinação de cinzas

Cadinhos de porcelana foram mantidos em muflas por 3 horas a 575 °C, depois colocados em dessecador para estabilizar a temperatura antes da pesagem. Cerca de 0,4g (massa seca) de eucalipto moído foi adicionado em cada cadinho e levado a mufla tampado. Uma rampa de aquecimento determinada por Sluiter (2008) foi utilizada até atingir 575 °C em 1 hora. Os cadinhos foram destampados e aguardou-se a mufla esfriar para transferir os cadinhos para um dessecador para estabilizar a temperatura e em seguida feita a pesagem das cinzas (SLUITER, 2008).

2.6 Hidrólise enzimática dos pré-tratamentos

A hidrólise enzimática foi realizada com extrato comercial de enzimas Cellic Ctec2 (Novozymes) 10 FPU/g (unidades de papel de filtro/grama de biomassa), empregando 3g das diversas polpas pré-tratadas.

As amostras com 3 dias de pré-tratamento com ácido peracético a 60°C e com lacase foram adicionadas cargas fixas de enzimas com 10 FPU/g diluídas em tampão acetato de sódio (50 mM; pH 5). As amostras pré-tratadas com ácido peracético a 90°C foram avaliadas as melhores cargas enzimáticas entre 7,5, 15 e 22,5 FPU/g diluídas no mesmo tampão acetato de sódio.

Os experimentos foram conduzidos em tubos de ensaios de 50 ml, contendo 10 ml de meio reacional, sob agitação de 120 rpm e temperatura de 50°C. Amostras foram retiradas periodicamente em 6, 24, 48 e 72 h e aquecidas em água fervente (100°C) por 5 minutos para interromper a reação. As amostras foram centrifugadas a 5000 x g por 5 minutos e os sobrenadantes foram congelados para análises conforme item 2.6.2.

A equação 3 calcula a efetividade na extração da lignina e xilana das amostras de eucalipto.

$$E = \left(1 - \frac{CQ_{pt} \cdot R\%}{CQ_{in}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

E= Extração

CQ_{pt}= Componente químico do pré-tratado

CQ_{in}= Componente químico *in natura*

R%= Rendimento

A hidrólise enzimática da celulose e xilana foi estimada como a relação entre a concentração de glicana obtida após a hidrólise enzimática e a concentração de glicana presente no substrato inicial, de acordo com a equação 4:

$$CE = \left(\frac{(C_g + F_c) \cdot V_r}{M \cdot C\%} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

CE: Conversão enzimática

C_g: Concentração de glicana ou xilana obtida na hidrólise

F_c: Fator de conversão de celulose em glicose (0,9) e xilana em xilose (0,88)

V_r: Volume da reação enzimática

C: Porcentagem de glicana ou xilana nas amostras *in natura*

M: Massa seca das amostras

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição química da serragem de eucalipto *in natura*

A caracterização química de ambas biomassas com relação a porcentagem de lignina, glicana, xilana, acetil, extrativos e cinzas são apresentadas (Tabela 1). As biomassas foram obtidas da indústria Votorantim Celulose e Papel (VCP) e da Universidade Federal do Tocantins (UFT), esta pré-tratada com 5% de NaOH, a qual não foi possível realizar a quantificação de extrativos em consequência de já ter sido um material pré-tratado.

Componente (%)	EU-VCP	EU-UFT
Lignina	30,9 ± 1,0	37,9 ± 0,4
Glicana	41,3 ± 0,7	47,3 ± 0,6
Xilana	13,2 ± 0,4	9,1 ± 0,2
Arabinosil	0,3	0,2
Acetil	3,0 ± 0,1	0,1
Cinzas	0,4 ± 0,2	0,4
Extrativos	2,1 ± 0,1	0
Total	91,2 ± 1,2	95,4 ± 0,4

VCP – Votorantim Celulose e Papel; UFT – Universidade Federal do Tocantins

Tabela 1. Composição química do eucalipto *in natura* doado pela VCP e do eucalipto (UFT) pré-tratado com 5% (m/v) de NaOH.

A porcentagem de lignina da biomassa UFT foi maior que da VCP, apresentando 37,9 e 30,9%, respectivamente. Estes valores são considerados como o total entre lignina solúvel e insolúvel. O inverso foi obtido no conteúdo de xilana e arabinosil, para biomassa VCP de 13,2 e 0,3%, enquanto a biomassa UFT foi menor em quase 5% em xilana e

pouca diferença no teor de arabinosil de 0,1%. Ainda com relação a xilana, que é um heteropolímero, o teor de xilana da biomassa UFT apresentou menor acetilação (0,1%), enquanto a biomassa da VCP maior acetilação foi encontrada (3,0%). A variação na porcentagem dos componentes das biomassas pode estar ligada nas diferentes espécies e linhagens de eucalipto avaliadas (Tabela 1). As porcentagens de lignina, glicana, xilana, grupos acetil e arabinosil se apresentam com clareza bastante diferentes. A quantidade de glicose nas biomassas de diferentes origens, considerada como um polímero infinito e denominada glicana não ficou diferente. A biomassa VCP apresentou 41,3%, enquanto 47,3% foi encontrada na biomassa UFT, diferença que pode estar relacionada ao pré-tratamento com NaOH realizado antes da caracterização.

Os dados encontrados estão em consonância com a caracterização química realizada por Kundu (2021), em que o eucalipto apresentou 40,51% de glicana, 22,12% de xilana, 1,06% de arabinosil e 33,53% de lignina. A baixa acetilação da biomassa UFT pode ter sido ocasionada pela remoção dessa substância durante o processo de pré-tratamento como observado por Shimizu (2018). O autor observou que antes do pré-tratamento alcalino, a biomassa *in natura* tinha 3,42% de acetil e após o tratamento alcalino a 5% (m/v) a fração de acetil diminuiu para 0,86%.

3.2 Composição química do pré-tratado com ácido peracético

A temperatura e o tempo foram os fatores que mais influenciaram na deslignificação da biomassa VCP após o pré-tratamento com ácido peracético (PAA). Além disso, notou-se uma diminuição constante da recuperação de sólido com o aumento do tempo de pré-tratamento. Dessa maneira, é possível afirmar que o tempo influencia diretamente no rendimento da remoção de lignina.

A recuperação de sólidos foi calculada pela massa remanescente após filtração da biomassa pré-tratada com PAA. A queda no rendimento está atribuída à remoção de xilana e lignina da biomassa analisada, sendo que a porcentagem de glicana se manteve praticamente constante após os pré-tratamentos (Tabela 2). O cálculo da quantidade dos componentes da biomassa foi realizado considerando o rendimento na recuperação de sólidos, o total de lignina, glicana e xilana presentes no sólido recuperado e suas quantidades *in natura* antes do pré-tratamento. A lignina apresentou uma queda de 10,3% dentro de 72h a 60°C e a xilana de 7,8% dentro deste mesmo pré-tratamento. Em temperatura mais elevada (90 °C), a deslignificação aumentou para 13,4% e a hidrólise da xilana para 9,4% com 5h de pré-tratamento. Isso implica que o aumento da temperatura diminui o tempo de processamento de degradação de lignina e xilana.

Amostras	Rendimento (%)	Composição (%)			Remoção %		
		Lignina	Glicana	Xilana	Lignina	Glicana	Xilana
In natura	100	30,87	41,34	13,22	-	-	-
24h 60 °C PT-PAA	84,8	23,72	41,44	9,01	23,16	-	31,85
48h 60 °C PT-PAA	78,0	22,18	42,16	5,89	28,16	-	55,4
72h 60 °C PT-PAA	75,6	20,61	40,88	5,41	33,25	1,12	59,03
5 h 90 °C PT-PAA	72,6	17,50	42,62	3,78	43,32	-	71,43

PT-PAA – Pré-tratamento com ácido peracético

Tabela 2. Composição de lignina, xilana, glicana (%) e taxa de remoção (%) da biomassa VCP após pré-tratamento com PAA em diferentes condições de temperatura e tempo.

Não foi observado aumento expressivo no conteúdo de glicana em todos os pré-tratamentos, mas na remoção de lignina e xilana foi bastante expressiva. A remoção de lignina e xilana alcançou a porcentagem de 43,32% e 71,43% a 90 °C em 5h de tratamento com PAA, enquanto na temperatura de 60 °C por um período de 72h alcançou 33,25% para lignina e de 59,03% para xilana, observando mais uma vez que em temperatura mais elevada se alcança maiores porcentagens de remoção destes componentes em menor tempo de tratamento.

Aumento na porcentagem de glicana em madeira dura pré-tratada com ácido peracético foi observado por Kundu et al. (2021), o que foi atribuído a perda de lignina e xilana no pré-tratamento. Neste pré-tratamento observou-se uma queda do rendimento de massa das amostras de eucalipto, com o decorrer do tempo e aumento da temperatura, que segundo Kundu et. al. (2021) essa perda de massa pode ser atribuída a remoção de lignina com contribuições do açúcar hemicelulósico. Os fatores observados nesse estudo, não foram diferentes dos fatores encontrados no experimento realizado por Kundu et. al., (2021), do qual tanto para madeira dura (eucalipto) quanto para madeira macia (pinus), houve uma indicação clara de remoção de lignina em função do tempo do pré-tratamento. No experimento realizado por Kundu et. al. (2021) observou-se que o teor de glicana permaneceu o mesmo em até 5h de pré-tratamento, mas cerca de 75% da xilana e 90% da lignina foram removidas da biomassa sólida.

3.3 Extração de xilose e glicose de VCP pré-tratada com PAA a 60 °C

A hidrólise enzimática de glicana e xilana das amostras de eucalipto VCP pré-tratadas com ácido peracético em diferentes tempos a 60 °C foi conduzida com o coquetel enzimático comercial Cellic Ctec2 com atividade de 10 FPU/g de eucalipto recuperado por até 72h, 120 rpm a 50 °C (Figuras 1 e 2). Os dados foram obtidos por análise cromatográfica CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) conforme metodologia descrita em 2.6.2

A remoção de xilana da biomassa de VCP apresentou um aumento com o tempo de pré-tratamento a 60 °C com ácido peracético (Tabela 2). Independente desse aumento,

a hidrólise enzimática não apresentou uma grande variação na quantidade de xilose extraída após 24h de tratamento, sendo que pequeno aumento de monômeros de xilose foi observado no pré-tratamento com ácido peracético por 1 dia dentro de 48h de hidrólise, alcançando 20% de extração (Figura 1).

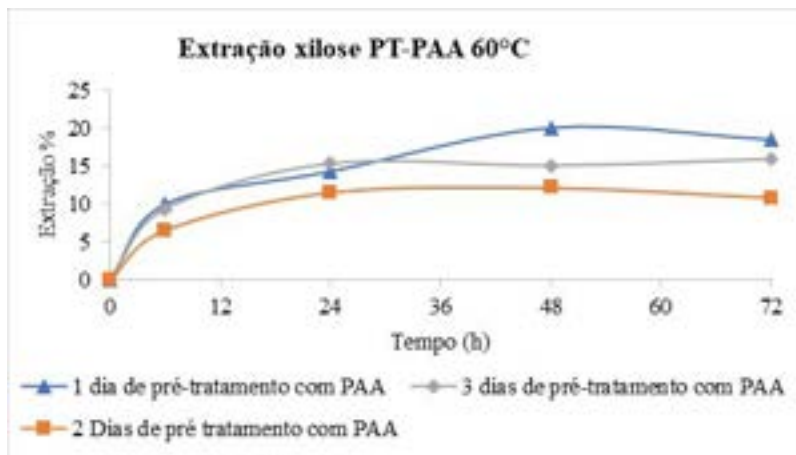


Figura 1. Hidrólise enzimática de xilana após pré-tratamento em diferentes tempos com ácido peracético a 60 °C. Hidrólise com coquetel enzimático Cellic Ctec2 a 50 °C, 120 rpm.

Processo semelhante ocorreu com a extração de glicose, em que foram obtidos 7% deste monômero da biomassa VCP recuperada após pré-tratamento com ácido peracético por 1 dia (Figura 2). O processo de hidrólise com as biomassas pré-tatadas por 2 e 3 dias não apresentou diferença na extração deste monômero em que 4% de glicose foram obtidas.

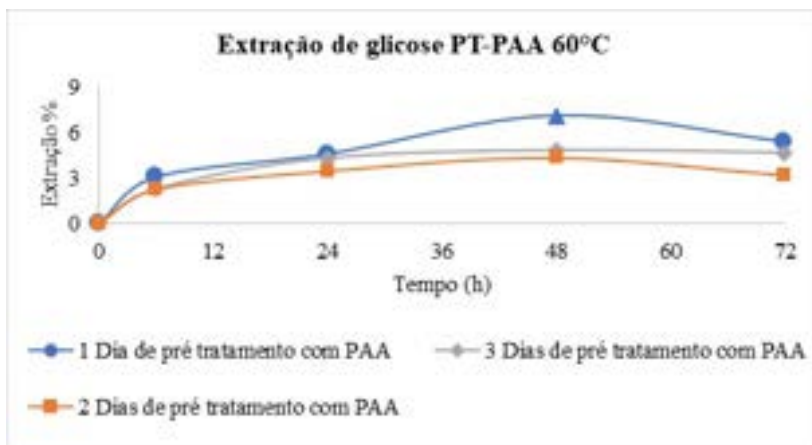


Figura 2. Hidrólise enzimática de xilana após pré-tratamento em diferentes tempos com ácido peracético a 60 °C. Hidrólise com coquetel enzimático Cellic Ctec2 a 50 °C, 120 rpm.

A remoção de constituintes da parede celular como lignina e xilana ocasiona um aumento da porosidade da parede celular aumentando a acessibilidade das enzimas e, com isso, um maior rendimento da sacarificação (SINGH, 2017). A sacarificação das amostras após PT-PAA a 60°C não foi eficiente tanto quanto o que foi observado por Wen et. al. (2021) realizando o mesmo tipo de extração com biomassa de álamo que dentro de 2h recuperaram 90,1% de glicose e 84,9% de xilose nesta hidrólise enzimática.

3.4 Extração de xilose e glicose de VCP pré-tratada com PAA a 90 °C

O aumento da temperatura no pré-tratamento da biomassa VCP parece ter contribuído com o processo de hidrólise de xilana e glicana (Figuras 3 e 4). Neste processo de hidrólise foi utilizada várias cargas da enzima comercial Cellic Ctec2 na razão de 7,5, 15 e 22,5 FPU/g para verificar a eficiência de extração de xilose e glicose, uma vez que a remoção de lignina e hemicelulose foi maior em menor tempo de tratamento (Tabela 2).

A cinética enzimática de hidrólise de xilana aumentou com a carga de Cellic Ctec2 alcançando 40% de extração de xilose dentro de 48h usando 22,5 FPU/g de biomassa remanescente após tratamento com PAA a 90 °C por 5h (Figura 3). No mesmo tempo de hidrólise, as cargas de enzimas de 7,5 e 15 FPU/g extraíram xilose abaixo de 30%. Com o aumento do tempo de hidrólise para 72h, nenhum efeito maior de extração foi observado. Os resultados dentro desta condição de pré-tratamento se apresentaram muito mais promissor para o processo de recuperação de xilose e glicose.

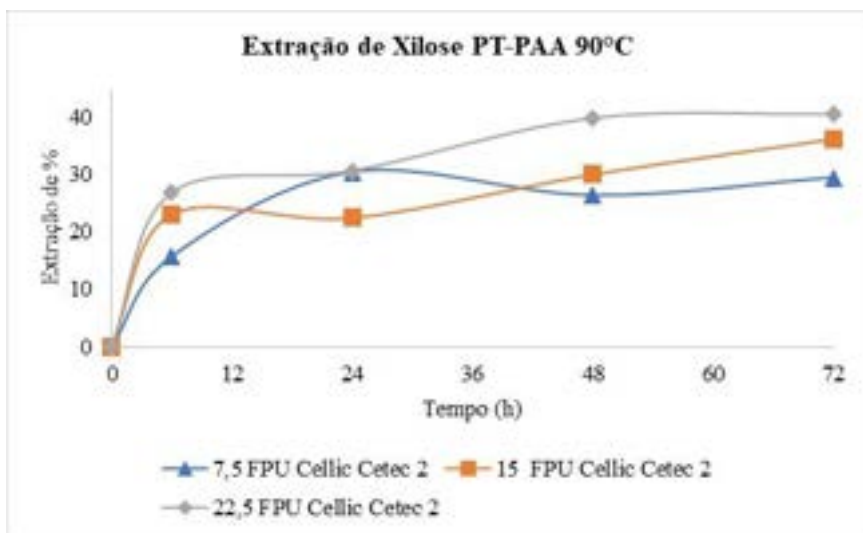


Figura 3. Hidrólise enzimática de xilana com Cellic Ctec2 com diferente FPU (unidades de papel de filtro) após pré-tratamento em diferentes tempos com ácido peracético a 90 °C por 5h. Hidrólise com coquetel enzimático Cellic Ctec2 a 50 °C, 120 rpm.

Não obstante, a extração de glicose após esse tratamento com PAA a 90 °C por 5h foi bem mais expressiva, chegando a 15% em 48h com coquetel enzimático de 22,5 FPU/g de VCP (Figura 4). O dobro de extração foi observado quando comparado com a biomassa VCP pré-tratada a 60 °C por até 3 dias (Figura 2), sendo que a metade do valor de extração de glicose foi obtida.

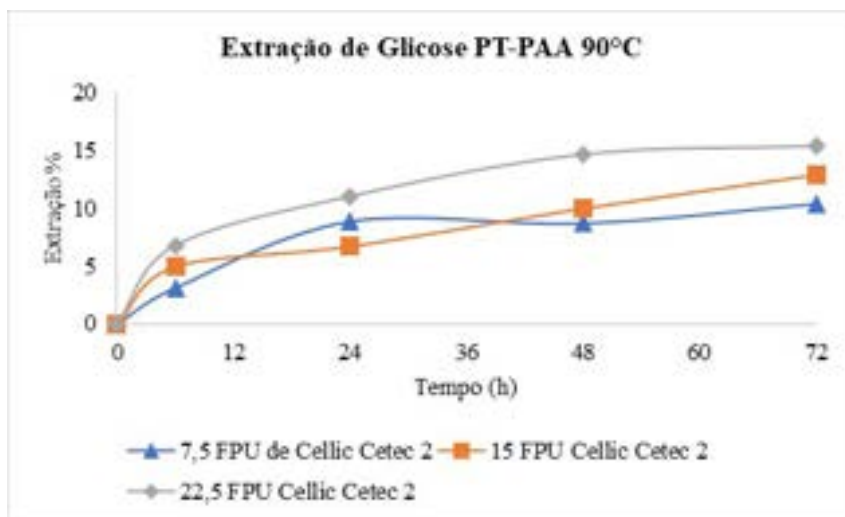


Figura 4. Hidrólise enzimática de glicana com Cellic Ctec2 com diferente FPU (unidades de papel de filtro) após pré-tratamento em diferentes tempos com ácido peracético a 90 °C por 5h. Hidrólise com coquetel enzimático Cellic Ctec2 a 50 °C, 120 rpm.

Cellic Ctec2[®] é uma mistura de enzimas hemicelulolíticas composta por xilanase, endoglicanase, exoglicanases e β -glicosidase que atuam na hidrólise de xilana e celulose (glicana). A dosagem de celulase de 10-30 (FPU/g de biomassa) é bastante usado em pesquisas de extração de açúcares monoméricos, resultando em hidrólise eficiente com rendimento de glicose alto, levando em consideração um tempo razoável de hidrólise de até 72h e o custo da enzima (TALEBNIA et al., 2010). A atuação enzimática é mais efetiva quando a extração da lignina é mais eficiente nos processos de pré-tratamento. O pré-tratamento é primordial para inicialmente remover lignina e hemicelulose da matriz lignocelulósica, diminuindo a cristalinidade da celulose e aumentando a área superficial e porosidade da biomassa. Consequentemente, pode também liberar alguns açúcares fermentescíveis por despolimerização da fração hemicelulósica (ZABED et al., 2017). Sendo assim, o melhor pré-tratamento é aquele que deslignifica o máximo possível procurando manter a fração hemicelulósica praticamente intacta.

Serragem de *E. grandis* foi submetida a hidrólise por uma preparação comercial de celulases de *Trichoderma reesei* após pré-tratamento biológico com vários fungos por Castoldi et al., 2014. A hidrólise foi grandemente aumentada na presença de celulase de

T.reesei e que na maioria dos casos a cinética enzimática não cessou em 48h e até mesmo acelerou este tempo. Preparações comerciais de celulasas e xilanasas diferenciam-se na capacidade de hidrólise de biomassa pré-tratada com soluções ácidas e/ou alcalinas. De fato, Accellerase[®]1500 foi mais efetivo, duas vezes mais, que Accellerase[®]XC na extração de glicose e xilose de fibras de frutas de óleo de palma pré-tratada com ácido peracético alcalino a 20 °C com NaOH 4% m/v por 12h (PALAMAE et al., 2017).

3.5 Pré-tratamento com NaOH, lacase e hidrólise com Cellic Ctec2

O eucalipto UFT pré-tratado com hidróxido de sódio a 5% (m/v) e autoclavado a 120 °C, 1 atm por 1h foi submetido a outro pré-tratamento com lacase (10 U.mL⁻¹.g⁻¹) a 30 °C por 2 dias antes da adição do coquetel enzimático Cellic Ctec2. Para comparação, o mesmo experimento foi realizado na presença de ABTS (30 mM) e sem a presença de lacase e ABTS foi realizada experimento de hidrólise somente com Cellic Ctec2 como referência (Figuras 5 e 6). Os extratos obtidos da filtração da biomassa UFT tratada com lacase e ABTS foram analisados por método de varredura em diferentes comprimentos de onda no UV/Vis e apresentaram um pico em 215 nm em igual intensidade de absorbância. Lacases são enzimas oxidativas e degradam lignina e compostos fenólicos sem ou com a presença do mediador ABTS. De qualquer forma, os espectros após os tratamentos com lacase e lacase com ABTS foram muito semelhantes com relação a absorbância.

Dentro destes tratamentos, as hidrólises de xilana apresentou uma extração de xilose mais efetiva quando a biomassa UFT foi submetida a deslignificação com lacase na presença de ABTS. Após esse tratamento, o uso do coquetel enzimático de celulasas favoreceu maior extração de xilose, alcançando 37,1% em comparação aos experimentos somente com lacase (30,6%) e somente com Cellic Ctec2 (20,9%). Cineticamente, o tempo de 72h de hidrólise foi o de maior rendimento (Figura 5).

A hidrólise de celulose em monômeros de glicose foi muito semelhante em todos os tratamentos (Figura 6). O tratamento com lacase na presença de ABTS apresentou uma extração de 10%, enquanto 9% foi alcançado somente com lacase. A extração de glicose com Cellic Ctec2 sem o pré-tratamento com lacase e/ou ABTS chegou em 6%. Analisando os resultados anteriores, da biomassa VCP pré-tratada com ácido peracético a 90 °C, a extração de glicose superou em mais de duas vezes os tratamentos da biomassa UFT com NaOH 5% (figura 4)

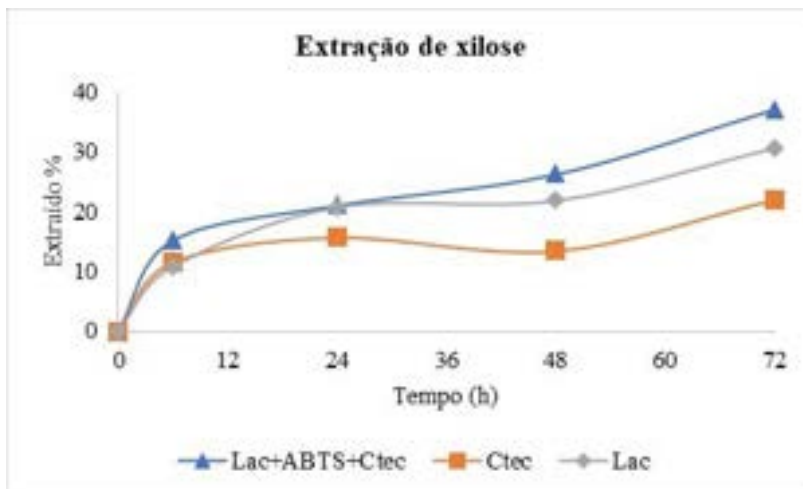


Figura 5. Extração de xilose da biomassa UFT pré-tratada com NaOH 5% (m/v)

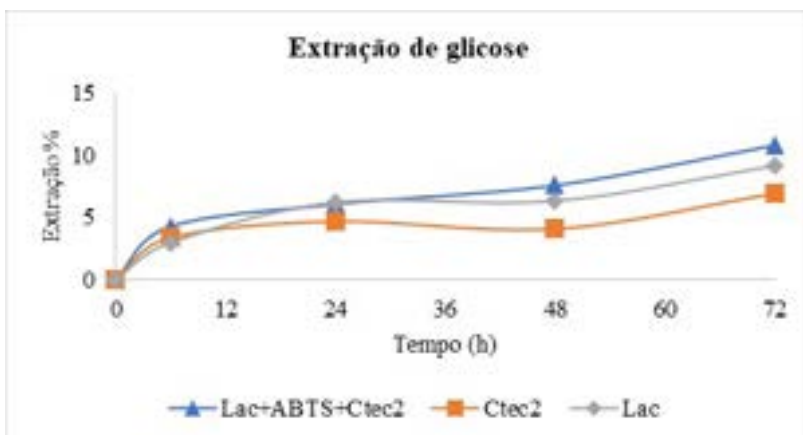


Figura 6. Extração de glicose da biomassa UFT pré-tratada com NaOH 5% (m/v)

Muitos pré-tratamentos de matérias-primas lignocelulósicas são baseadas em processos alcalinos. A utilização de soluções diluídas de hidróxido de potássio, cálcio e amônio são agentes alcalinos disponíveis para o pré-tratamento de biomassa lignocelulósica, mas o hidróxido de sódio é o mais estudado. O pré-tratamento alcalino pode grandemente melhorar a digestibilidade de celulose e a degradação de açúcares é menor que no tratamento ácido (TALEBNIA et al., 2010).

4 | CONCLUSÃO

Os pré-tratamentos apresentaram diferenças em procedimentos com soluções alcalinas e ácidas. O ácido peracético designificou a biomassa lignocelulósica VCP grandemente com o aumento da temperatura com consequente diminuição de tempo de

exposição ao ácido. A remoção de lignina foi maior dentro destas condições, mas diminuiu o rendimento da recuperação da biomassa após o pré-tratamento ácido.

A hidrólise da biomassa com Cellic Ctec2, após o pré-tratamento ácido em temperatura mais elevada e menor tempo, foi a que promoveu maior extração de glicose e xilose. Dentro destes monômeros de açúcares, a xilose foi hidrolisada em parte com o pré-tratamento ácido, mas a glicose permaneceu a mesma em composição antes da hidrólise enzimática.

A hidrólise enzimática da biomassa UFT; eucalipto pré-tratado por autoclavagem a 121 °C por 1h na presença de hidróxido de sódio; não apresentou o mesmo resultado do pré-tratamento ácido em pouco tempo de cinética, somente alcançando os resultados cinéticos enzimáticos em longo tempo.

REFERÊNCIAS

BAO, W. **Oxidative degradation of nonphenolic lignina during lipid-peroxidation by fugal mandanese peroxidase.** FEBERS Letters, v.354, p. 297-300, 1994.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; PILÓ-VELOSO, D. **A utilização de perácidos na deslignificação e no branqueamento de polpas celulósicas.** Química Nova, p. 819-829, 2001.

BRIENZO, M. **Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de xilooligosacarídeos.** Tese (mestrado), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2010.

CASTOLDI, R. et al. **Biological pretreatment of *Eucalyptus grandis* sawdust with White-rot fungi: Study of degradation patterns and saccharification Kinetics.** Chemical engineering Journal, v. 258, p. 240-246, 2014.

FARIA, R. A. **Estudo da produção de enzimas ligninolíticas por *Ceriporiopsis subvermispora*.** Dissertação (mestrado em ciências: microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. P.28-37, 2011.

FERRAZ, A.; BAEZA, J.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J. **Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis.** Bioresource Technology, Lorena, SP, p. 201-212, 2000.

HAMELINCK CN, HOOIJDONK GV, FAAIJ AP. **Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short- middle- and long-term.** Biomass and Bioenergy. v.28 (4), p. 384-410, 2005.

JEFFRIES, T. W. **Biodegradation of lignin-carbohydrate complexes.** Biodegradation, v.1, p.163-76, 1990.

KUNDU, C. et al. **One-step peracetic acid pretreatment of hardwood and softwood biomass for platform chemicals production.** Scientific Reports. 11183, 2021.

MACÊDO, LUCÉLIA ALVES. **Influência da composição da biomassa no rendimento em condensáveis do processo de torrefação.** Universidade de Brasília, Brasília/DF, dez. 2012

PALAMAE, S. et al. **Cellulose and hemicelulose recovery from oil palm empty fruit bunch (EFB) fibers and production of sugars from the fibers.** Carbohydrate Polymers, v.155, p.491-497, 2017.

SHIMIDZO, F. L. **Remoção de lignina e hemicelulose: influência na acessibilidade à celulose e sacarificação enzimática.** Dissertação (mestrado) -Universidade Estadual Paulista- UNESP, Rio Claro, 2018.

SILVEIRA, M.H.L.; VANELLI, B.A.; CHANDEL, A.K. **Second Generation Ethanol Production: Potential Biomass Feedstock , Biomass Deconstruction , and Chemical Platforms for Process Valorization.** In: Advances in Sugarcane Biorefiner . Elsevier Inc., p. 135–152, 2018.

SINGH, R. et al. **Enhanced delignification of steam pretreated poplar by a bacterial laccase.** Scientific reports, 7 fe . 2017.

SLUITER, A. et al. **Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass.** in: Laboratory Analytical Procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory, 2008.

TALEBNIA, F.; KARAKASHEV, D.; ANGELIDAKI, I. **Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation.** Bioresource Technology, v. 101, p. 4744-4753, 2010.

WEN, P.; ZHANG, Y.; ZHU, J. et al. **A pós-incubação alcalina melhora a sacarificação do álamo após o pré-tratamento ácido hidrogênio-acético.** Biotecnologia de Biocombustíveis, v. 14, p. 151, 2021.

YSAMBERTT, F. et al. **Propiedades tensoactivas de la lignina extraída del “licor negro” modificada por reacciones asistidas por microondas.** Revista Cubana de Química, Santiago de Cuba, Cuba, p. 65-75, 2009.

ZABED, H. et al. **Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 71, p. 475-501, 2017.

VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DO USO DO CALOR RESIDUAL DOS CHILLERS PARA PROCESSOS DE AQUECIMENTO EM HOSPITAIS

Data de aceite: 01/08/2022

Data de submissão: 20/07/2022

Breno Wasserstein

FAPRO - Faculdade Profissional, www.fapro.com.br
São Paulo - SP
<http://lattes.cnpq.br/8882630769092255>

Carlos Eduardo Bonazzola Ribeiro

FAPRO - Faculdade Profissional, www.fapro.com.br
Curitiba - PR
<https://orcid.org/0000-0001-9994-7736>

Eliandro Barbosa de Aguiar

FAPRO - Faculdade Profissional, www.fapro.com.br
Curitiba – Paraná
<https://orcid.org/0000-0001-9994-7736>

RESUMO: A preocupação com a eficiência energética e o meio ambiente é cada vez maior, pois sabe-se que quanto mais energia se consome, maior a emissão de gases de efeito estufa, que aumentam a temperatura média de nosso planeta. O objetivo deste artigo é avaliar a viabilidade técnicoeconômica do uso do calor residual de *chillers* alimentando um *chiller* tipo bomba de calor para a geração de água quente para uso em hospitais, que são consumidores intensivos de energia elétrica, utilizada na geração de água gelada, e combustível fóssil na geração de água quente, e, com isso, eliminar ou reduzir substancialmente o consumo de gás liquefeito de

petróleo (GLP) ou gás natural nos aquecedores de água. Para tanto, foi avaliado o perfil de carga térmica de um sistema de ar condicionado e o perfil de uso de água quente de um hospital-escola em Campinas, foi realizada a comparação da simultaneidade dos perfis de carga e o uso de software de modelagem energética, que mostra a redução do acionamento dos aquecedores de água que queimam gás liquefeito de petróleo. A partir dos resultados dessa modelagem energética foi obtido o novo consumo de combustível fóssil do hospital nos aquecedores de água e o novo consumo de energia elétrica no conjunto de *chillers* existentes e com o *chiller* bomba de calor. A partir daí foi feita a análise de viabilidade econômica da implantação desse sistema de recuperação de calor residual dos *chillers* existentes e a redução da emissão anual de CO₂.

PALAVRAS-CHAVE: Calor Residual; Chillers; Bomba de Calor; Economia de Energia; Recuperação de Calor.

TECHNICAL AND ECONOMIC FEASIBILITY OF USING RESIDUAL HEAT FROM CHILLERS FOR HEATING PROCESS IN HOSPITALS

ABSTRACT: The concern with energy efficiency and the environment is increasing, as it is known that the more energy is consumed, the greater the greater is the emission of greenhouse gases, which increase the average temperature our planet. The target of this article is to evaluate the technical-economic feasibility of using waste heat from chillers feeding a heat pump type chiller for the generation of hot water for use in hospitals,

which are intensive consumers of electricity for the generation of cold water and fuel fossil to generate hot water and thereby eliminate or substantially reduce the consumption of liquefied petroleum gas (LPG) or natural gas in water heaters. Therefore, the thermal load profile of an air conditioning system and the hot water use profile of a teaching hospital in Campinas were evaluated, the comparison of the simultaneity of the load profiles and the use of energy modeling software that show the reduction in the activation of water heaters that burn liquefied petroleum gas. From the results of this energy modeling, the new fossil fuel consumption of the hospital in the water heaters and the new electrical energy consumption in the set of existing chillers and with the heat pump was obtained. From there, the economic feasibility analysis of the implementation of this waste heat recovery system from the existing chillers and, the reduction of the annual CO₂ emission was carried out.

KEYWORDS: Waste Heat; Chillers; Heat Pump; Energy Saving; Heat Recovery.

1 | INTRODUÇÃO

No mundo inteiro, a preocupação com a eficiência energética e o meio ambiente é cada vez maior, pois sabe-se que quanto mais combustíveis fósseis se consome, maior a emissão de gases de efeito estufa. Os sistemas de ar condicionado e de aquecimento de água são dois grandes vetores de consumo de energia em edifícios comerciais — são os principais vetores energéticos do edifício, principalmente em edifícios corporativos para uso hospitalar.

Nesse ambiente, a operação funciona 24 horas, durante sete dias da semana, e os sistemas de ar condicionado e de aquecimento de água precisam ser mantidos ligados durante esse período. Em sua maioria, os hospitais utilizam sistemas de ar condicionado através de uma central de água gelada (CAG) para a climatização de ambientes classificados e sistemas de aquecedores com queima de combustível fóssil para aquecimento de água para banho e cozinha, principalmente. Observa-se, portanto, o uso simultâneo dos sistemas de resfriamento e aquecimento.

Aí surge um questionamento: o rejeito térmico do condensador de um *chiller*, que é expurgado para o meio ambiente ou através de uma torre de resfriamento, não pode ser reaproveitado como calor potencial para uso em outro sistema?

Estudos mostram o desenvolvimento de sistemas de geração de água gelada e água quente integrados, com o aproveitamento de parte ou todo o rejeito térmico das unidades resfriadoras de líquido de uma central de água gelada, e a eliminação total ou parcial do uso de combustível fóssil, como gás natural ou óleo combustível, de caldeiras ou aquecedores de passagem, melhorando-se a eficiência energética de um hospital. Assim, esta pesquisa tem como objetivo avaliar a viabilidade técnica e econômica da implantação de um sistema de um *chiller* bomba de calor para aquecimento de água para uso em um hospital. Esse procedimento é feito através do aproveitamento do rejeito térmico do *chiller* da central de água gelada do hospital, ao invés de gerar essa água quente através

de sistemas de aquecimento que queimam combustível fóssil, ou seja, gás liquefeito de petróleo (GLP), reduzindo-se a emissão de CO₂ para a atmosfera e, conseqüentemente, o *global warm potential* (GWP). Essa avaliação é feita a partir do levantamento dos perfis de carga térmica de ar condicionado e de aquecimento desse hospital.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta pesquisa buscou entender essa situação em edifícios hospitalares, tanto em termos de consumo de energia elétrica, quanto do consumo de combustíveis. A pesquisa foi estendida até a China, país com a maior população do mundo e o que mais cresce anualmente em termos econômicos. De acordo com Chiang *et al.* (2017), recentemente a China se tornou o maior consumidor de energia do mundo, e o uso de energia em um hospital é duas vezes maior que o consumo de um edifício público.

Esse alto consumo de energia nos edifícios hospitalares ocorre devido às cargas de aquecimento e resfriamento, que acontecem de forma contínua, principalmente com a climatização dos ambientes e o aquecimento de água sanitária. Os edifícios dos hospitais usam uma variedade de fontes de energia para aquecimento e resfriamento, incluindo eletricidade, energia renovável, gás natural e combustível fóssil. Dentre eles, o sistema de climatização é o que mais utiliza energia elétrica, respondendo por 50% de todo o consumo, conforme a Figura 1.

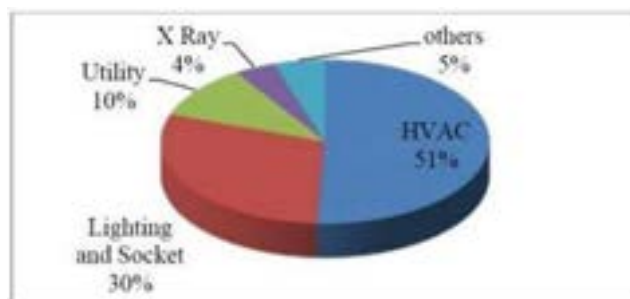


Figura 1 — Consumo de energia nas utilidades de um hospital típico

Fonte: Chiang *et al.*, 2017, p. 2

Já os combustíveis fósseis são mais comumente usados como fonte de abastecimento no sistema doméstico de aquecimento de água. De acordo com Chiang *et al.* (2017), mostrado na Figura 2, o uso de lavar e secar contribui com 58% do consumo total de combustível; aquecimento e uso de cozinha contribuem com 23%; e o uso de chuveiro contribui com 17% do consumo total de combustível.

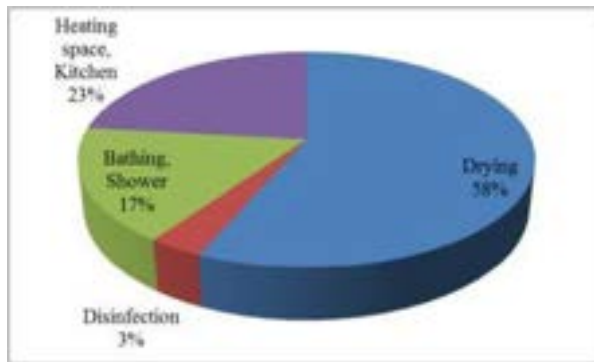


Figura 2 — Consumo de combustível fóssil nas utilidades de um hospital típico

Fonte: Chiang *et al.*, 2017, p. 2

E o que fazer com o rejeito térmico do condensador de um *chiller* da central de geração de água gelada do sistema de ar condicionado? Esse calor é simplesmente expurgado para o meio ambiente através de uma torre de resfriamento ou diretamente para o ar?

De acordo com Jia (2006), existem dois métodos de recuperação de calor de um *chiller*: um método utiliza um trocador adicional, fora do condensador resfriado a água, e em vez de rejeitar o calor para a torre de resfriamento, este é recuperado da água do condensador, conforme Figura 3; no outro método, a recuperação de calor pode ocorrer diretamente do fluido refrigerante quente no circuito de refrigeração usando um feixe de condensador adicional, conectado em paralelo com o condensador padrão, conforme Figura 4. Deve-se lembrar que um dos requisitos para a recuperação de calor em um sistema de produção de água gelada é haver aquecimento e o resfriamento simultâneos.

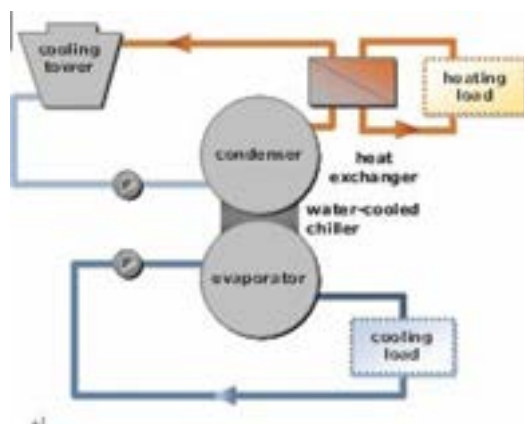


Figura 3 — Recuperação de calor com trocador de calor

Fonte: Jia, 2006

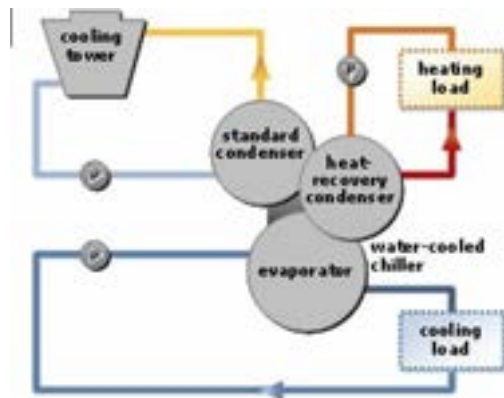


Figura 4 — Recuperação de calor com condensador adicional

Fonte: Jia, 2006

Outro ponto a comentar de nossa pesquisa é que nos deparamos por diversas vezes com os termos bomba de calor e recuperador de calor, usados alternadamente. De acordo com Jia (2006), quando a função principal de um resfriador é fornecer resfriamento e uma parte do calor rejeitado é usada para satisfazer as cargas de aquecimento, é conhecido como *chiller* com recuperação de calor. Entretanto, quando um resfriador de líquido é usado para fornecer calor de seu condensador como a sua função principal, o resfriador é considerado uma bomba de calor.

O resfriador foco deste artigo é a bomba de calor, e o calor disponibilizado é empregado no aquecimento da água, que tem utilização em aplicações comerciais e fornece água quente para aquecimento na faixa de 40,6°C a 45°C.

Esses *chillers* trabalham com uma temperatura de condensação mais elevada, como vemos em Jia (2006) e o apresentado na Figura 5. Já saem da fábrica com recursos de controle de capacidade que usam a temperatura de saída da água do condensador para determinar qual estágio de capacidade do compressor é necessário para manter o ponto de ajuste da temperatura de água quente. O *chiller* ajustará a capacidade do compressor para garantir a manutenção da temperatura da água quente.

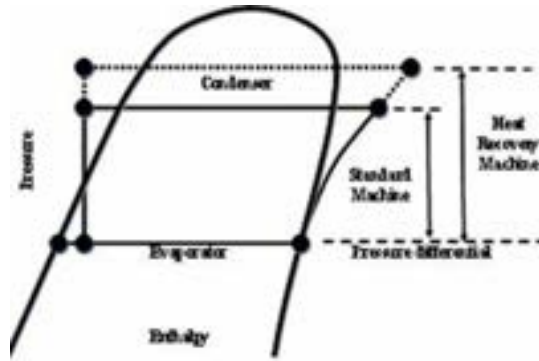


Figura 5 — Diferença de pressão do refrigerante

Fonte: Jia, 2006

Conforme Trane (2007), o controle de capacidade dos *chillers* com recuperação de calor dependerá da forma de descarregamento do resfriador. Ele pode ocorrer pelo controle de temperatura da água quente na saída do condensador, conforme indicado na Figura 6, ou na entrada do condensador, conforme indicado na Figura 7. Para compressores tipo *scroll* ou parafuso, o ideal é o controle da temperatura na saída do condensador. Essa estratégia procura carregar o resfriador ao máximo possível e manter a temperatura desejada da saída de água do resfriador, permitindo, assim, que a função principal do resfriador seja satisfazer a carga de aquecimento. O mesmo tipo de controle pode ser feito para compressores tipo centrífugo, desde que seja possível evitar a condição de *surge*.

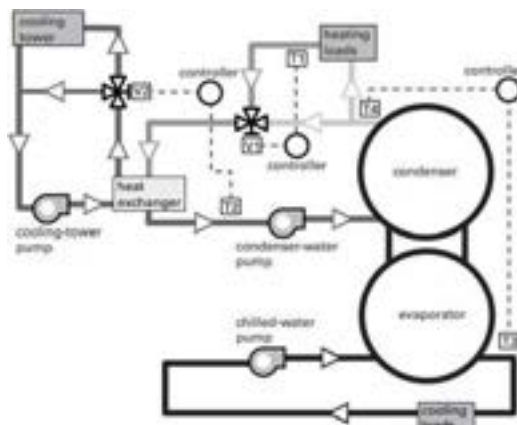


Figura 6 — Controle de temperatura de saída da água

Fonte: Trane, 2007, p. 5

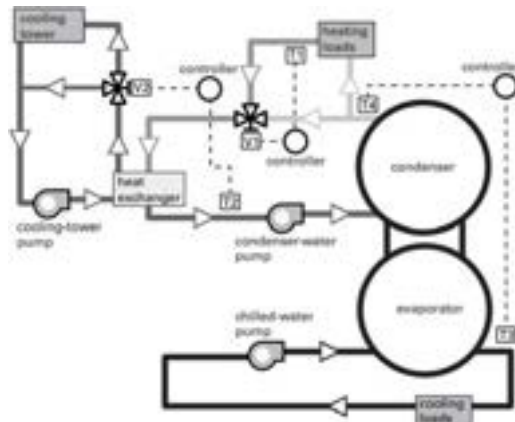


Figura 7 — Controle de temperatura de saída da água quente

Fonte: Trane, 2007, p.

Assim, conforme apresentado na Figura 7, o controlador de temperatura da água do condensador (T2) modula a válvula de desvio no laço da torre de resfriamento (V2) para manter uma temperatura constante de água quente. O controlador de temperatura da água do condensador (T2) modula a válvula de desvio no laço da torre de resfriamento (V2) para manter uma temperatura constante na temperatura de entrada de água no condensador. Este controlador também pode controlar o ventilador da torre para manter a temperatura de entrada da água no condensador.

Também se faz necessário o controle de temperatura da água de saída do condensador (T4). O seu ajuste é feito através do controle da saída da água gelada no evaporador, ou seja, descarrega-se ou, carrega-se o resfriador caso seja necessário aumentar ou diminuir T4. Por fim a terceira malha de controle a ser inserida é para o controle das cargas de aquecimento através da válvula V1 controlada a partir de T1. Assim, uma fonte de calor auxiliar pode ser necessária se a recuperação de calor não for alta o suficiente para manter a temperatura de saída do condensador.

De acordo com a Figura 15 na pesquisa de Chiang *et al.* (2017), um aquecedor de água reserva deve ser integrado ao sistema para garantir que uma fonte controlada de água quente esteja disponível durante os momentos em que o resfriador de recuperação de calor não estiver operando, como indicado na Figura 8.

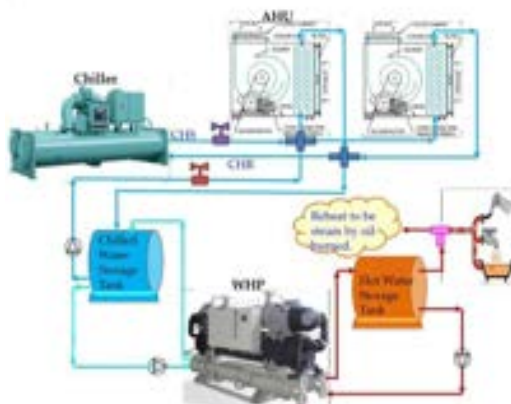


Figura 8 — Unifilar de uma bomba de calor (WHP) integrada a uma planta de água gelada e fan & coils (AHU)

Fonte: Chiang *et al.*, 2017, p. 16

Outra preocupação que notamos em nossa pesquisa é a questão de como configura o sistema de recuperação de calor. De acordo com a pesquisa *Waterside Heat Recovery in HVAC Systems* (SCHWEDLER; BRUNSVOLD, 2011), um resfriador com tubulação em uma posição de fluxo lateral, conforme mostrado na figura abaixo, pode ser carregado em qualquer condição de carga, variando seu ponto de ajuste de água resfriada. Isso ocorre porque o resfriador de fluxo lateral, ou *sidestream*, pré-resfria a água, e estes resfriadores têm uma temperatura de entrada de água inferior à temperatura da água das cargas de resfriamento.

A principal vantagem desse arranjo é que o resfriador não precisa produzir a temperatura da água de abastecimento do sistema principal. Ele pode produzir qualquer temperatura de água necessária para atender exatamente à carga de aquecimento exigida. Isso permite que o resfriamento seja produzido em um nível mais alto de temperatura de água gelada, conforme apresentado na Figura 9.

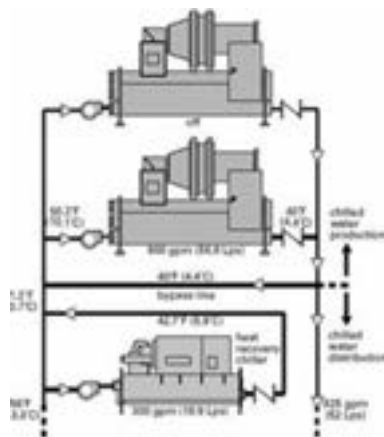


Figura 9 — Arranjo tipo *sidestream*

Fonte: Trane, 2007, p. 7

Assim, de acordo com Chiang *et al.* (2017), um estudo feito em um dos grandes centros médicos públicos no Sul de Taiwan, chamado Hospital K, mostrou que a instalação de um sistema de resfriador de água gelada com bomba de calor (WSHP) e integração com o sistema de ar condicionado existente torna-se uma solução tecnicoeconômica viável, conforme indicado na Figura 9. Os resultados desse *retrofit* mostraram uma economia significativa de energia e redução dos custos operacionais com um retorno financeiro do investimento da ordem de 1,2 anos.

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, estudou-se a operação atual da central de utilidades do Hospital de Clínicas da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) para a produção de água gelada para o sistema de ar condicionado central e produção de água quente para utilização em banhos, cozinha e lavanderia, e os respectivos gastos com energia elétrica e combustível.

A central de produção de água gelada do hospital é composta atualmente por dois resfriadores de líquido tipo *chiller* com condensação à água e compressores tipo parafuso, com capacidade nominal de 300TR cada, sendo um reserva. Já a central de produção de água quente é composta por oito aquecedores de passagem através de queima de gás liquefeito de petróleo (GLP), com capacidade total de 800kW.

Nesta avaliação, utilizou-se o perfil energético do hospital da Unicamp fornecido pelo hospital em termos de demandas operacionais de eletricidade, refrigeração e aquecimento, que estão indicados no trabalho de conclusão de curso *Avaliação energética de implantação de um sistema de trigeração com termoacumulação mediante um estudo de caso* (OLIVEIRA, 2017), conforme indicado no Quadro 1 abaixo. Neste trabalho, pudemos

observar que, ao longo de toda a operação anual, existe uma simultaneidade de consumo de água gelada e de água quente.

Mês	Carga térmica de resfriamento (kWh)	Carga térmica de aquecimento (kWh)
Janeiro	564.390	456.127
Fevereiro	509.840	412.022
Março	568.630	458.397
Abril	361.600	378.360
Mai	375.120	394.575
Junho	363.800	383.765
Julho	255.600	336.902
Agosto	256.740	332.968
Setembro	247.600	325.188
Outubro	446.290	362.904
Novembro	431.400	351.606
Dezembro	442.890	365.718

Quadro 1 — Perfis de carga térmica anual

Fonte: Elaborado pelos autores

A partir desses perfis de carga térmica e das características de capacidade e eficiência dos equipamentos das centrais de água gelada e água quente, foi feita uma simulação computacional para avaliação dos consumos de energia elétrica e térmica das referidas centrais térmicas. Para tanto, utilizou-se o software Trace 700, disponibilizado pela Trane Technologies.

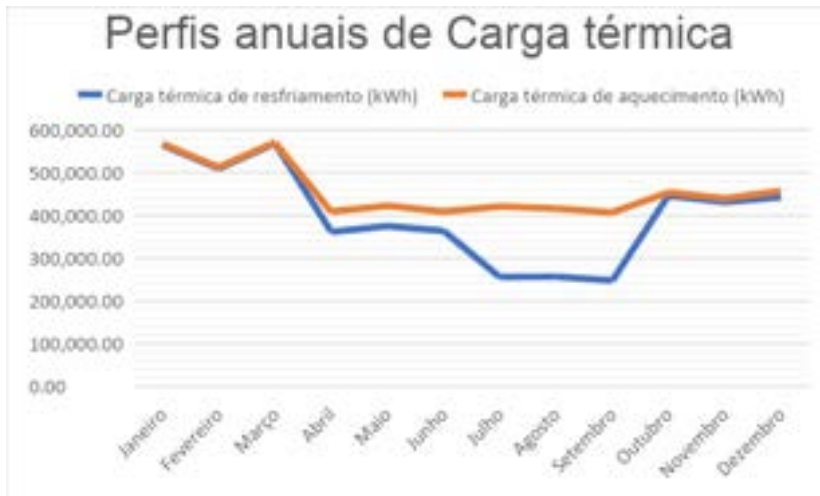


Figura 10 — Perfis anuais de carga térmica

Fonte: Elaborado pelos autores

Foi simulada a configuração das centrais térmicas atuais e, na sequência, foi simulada, com os mesmos perfis de carga térmica, uma central térmica de água gelada e água quente, em acordo com o Quadro 1 e a Figura 10, com a introdução de um *chiller* tipo bomba de calor resfriado à água, posicionado na central de água gelada atual em um arranjo tipo *sidestream*, conforme a Figura 9. Para a produção de água quente do hospital, considerou-se a operação do atual banco de aquecedores de passagem, que permanece em *standby*, e atuará apenas em caso de necessidade de complemento de carga, quando não houver produção de água gelada suficiente para a recuperação do rejeito do calor para a produção de água quente, conforme mostrado na Figura 9.

Os dados de entrada solicitados pelo software Trace 700 estão indicados abaixo:

1. *Chillers* da central de água gelada
 - *Coefficient of performance* (COP): 0,683
2. Aquecedores de passagem
 - Eficiência: 83
3. *Chiller* bomba de calor: 220TR de capacidade nominal
 - 3.1 Para a produção de água gelada
 - Capacidade de produção: 585,9kW
 - COP: 1,15
 - 3.2 Para a produção de água quente
 - Capacidade de produção: 596,5kW

- COP: 1,27

No arranjo hidráulico do *chiller* bomba de calor foi utilizada a unidade com condensador único, conforme consta na Figura 3. Nas premissas deste estudo também foi considerado que a função primária desse resfriador de líquido é satisfazer a carga de aquecimento, ficando assim a produção de água gelada como um subproduto. Dessa forma, o controle de *setpoint* do *chiller* bomba de calor visa o controle de temperatura constante na saída do condensador, de acordo com a Figura 6.

Os resultados dessas simulações, com seus respectivos consumos de energia elétrica e térmica, estão indicados no Quadro 2 a seguir, categorizados por equipamento das centrais de água gelada e central de água quente (CAQ).

Consumo mensal de insumos CAG/CAQ atuais				Consumo mensal de insumos CAG/CAQ previstos			
Mês	<i>Chillers</i> (kWh)	<i>Boilers</i> (kWh,t)	Torres (kWh)	<i>Chillers</i> (kWh)	<i>Boilers</i> (kWh,t)	Torres (kWh)	<i>Chiller Heat Pump</i> (kWh)
Janeiro	70.144	679.447	9.949	7.078	2.008	6.645	135.018
Fevereiro	6.024	613.748	8.986	6.663	1.808	6.006	121.961
Março	70.248	682.727	9.949	7.433	1.606	6.928	135.616
Abril	52.050	490.515	9.628	-	26.238	-	94.072
Maiο	47,25	507.101	9.869	-	27.798	-	97.547
Junho	46.484	490.869	9.489	-	27.261	-	94.581
Julho	30.532	505.873	8.225	-	99.546	-	68.303
Agosto	31.509	499.964	9.350	-	125.306	-	68.588
Setembro	30.161	488.284	8.820	-	126.141	-	66.161
Outubro	62.336	544.917	9.949	-	5.953	-	113.522
Novembro	60.097	527.952	9.628	-	5.903	-	109.753
Dezembro	62.607	549.143	9.949	-	6.941	-	112.788
Total	628.817	6.580.541	113.791	21.174	456.509	19.580	1.217.910

Quadro 2 — Consumo de energia elétrica e térmica das centrais de utilidades

Fonte: Elaborado pelos autores

A próxima etapa da metodologia deste trabalho foi avaliar a viabilidade econômica da aplicação do resfriador tipo bomba de calor em um arranjo hidráulico tipo *sidestream* para o aquecimento da água do hospital. Foi considerado o uso complementar da carga de aquecimento pelos aquecedores atuais quando não houver produção de água gelada

suficiente para a recuperação do rejeito do calor para a produção de água quente.

Para tanto, buscou-se junto ao hospital as tarifas de energia elétrica e de GLP atualmente pagas, bem como de água, pois, conforme mencionado anteriormente, os *chillers* têm seus condensadores resfriados por água, que é resfriada em torres de resfriamento, o mesmo ocorrendo com o *chiller* tipo bomba de calor utilizado nesta simulação, conforme o Quadro 3.

Os resultados dos custos operacionais com essas utilidades — ou seja, energia elétrica, GLP e água para reposição nas bacias das torres de resfriamento — estão mostradas no Quadro 4, para as duas situações, ou seja, na central de utilidades atual e na solução proposta.

Tópico	Valor
Tarifa (A4-Azul)-ACR-R\$/kWh	0,64
Tarifa de GLP-(R\$/kg)	3,40
Tarifa de água-(R\$/lg)	25,00
PCI GLP (kcal/kg)	4.924
Carga térmica instalada de frio (TR)	300
Carga térmica instalada de aquecimento (kW _a .t)	78.700
Tempo de operação anual (h)	8.760
Carga térmica anual de resfriamento (TR-h)	1.378.257
Carga térmica anual de aquecimento (kWh)	4.558.031

Quadro 3 — Premissas para a avaliação de custos operacionais (data base junho/2021)

Fonte: Elaborado pelos autores

No Quadro 4 estão indicados os resultados apresentados pela simulação com relação aos gastos operacionais com energia elétrica e energia térmica no arranjo das atuais centrais térmicas e com a utilização de um *chiller* que recupera o calor retirado pela água gelada utilizada nos condicionadores de ar tipo *fan & coil*. No Quadro 5 estão indicados os valores de emissão de CO₂ para a atmosfera, calculados para as situações atual e proposta, lembrando que os valores de emissão devido ao consumo de energia elétrica foram calculados de acordo com o fator médio anual de t-CO₂/mWh informado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, conforme valores despachados no ano de 2021.

Consumo anual de energia			
Insumo	Situação atual	Situação proposta	Variação (%)
Eletricidade (kWh)	1.526.843	2.186.186	43%
GLP (kg)	427.859	10.005	-98%
Água (m³)	8.741	3.645	-58%
Gasto anual de energia			
Insumo	Situação atual	Custo anual (R\$)	Variação (%)
Eletricidade (R\$/ano)	983.287	1.407.904	43%
GLP (R\$/ano)	1.454.721	34.017	-98%
Água (R\$/ano)	218.525	91.125	-58%
Total (R\$/ano)	2.656.533	1.533.046	-42%

Quadro 4 — Consumo de energia e custos operacionais (data base junho/2021)

Fonte: Elaborado pelos autores

Emissão anual de CO2			
Insumo	Situação atual	Situação proposta	Variação (%)
Eletricidade (Mwh)	193	276	43%
GLP (ton)	1,292	30	-98%
Total (R\$/ano)	1,485	307	-79%

Quadro 5 — Emissão de t-CO2 para a atmosfera (data base janeiro/2022)

Fonte: Elaborado pelos autores

Na última etapa da nossa metodologia, avaliamos o valor do capital a ser investido para um *chiller* tipo bomba de calor e demais acessórios. As despesas de capital incluíram a aquisição do *chiller* bomba de calor, do sistema de automação e a montagem do novo anel hidráulico *sidestream*, incluindo-se as bombas de água gelada e de água quente do condensador, lembrando que 60% desse montante foi cotado em dólar americano, com cotação de R\$5.70/US\$ (data base 07/01/2022). Na Tabela 1 e Quadro 6 estão indicados o fluxo de caixa e resultados financeiros desse investment

FLUXO DE CAIXA DO PROJETO (milhares de reais)																
Ano	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Investimento Inicial (mil R\$)	-2,350															
Economia do Projeto		1,123	1,146	1,169	1,192	1,216	1,240	1,265	1,291	1,316	1,343	1,370	1,397	1,425	1,453	1,482
TOTAL	-2,350	1,123	1,146	1,169	1,192	1,216	1,240	1,265	1,291	1,316	1,343	1,370	1,397	1,425	1,453	1,482
SALDO ACUMULADO	-2,350	-1,227	-81	1,088	2,281	3,497	4,737	6,002	7,293	8,609	9,952	11,321	12,718	14,143	15,597	17,079

Tabela 1 — Fluxo de caixa do projeto, vida útil de 15 anos

Fonte: Elaborado pelos autores

INDICADORES FINANCEIROS DO INVESTIMENTO		
TIR	49.66% a.a.	3.42% a.m.
VPL (mil R\$)	6.622	
ROI	281.78%	
TMA Projeto	11.00%	
Payback Simples	2 anos	

Quadro 6 — Resultados financeiros do fluxo de caixa/investimento no proje

Fonte: Elaborado pelos autores

A partir daí, chegou-se a um valor de capital da ordem de R\$2.350.000,00, o que remete a um retorno de investimento da ordem de 2,1 anos.

4 | CONCLUSÃO E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados pela metodologia mostram que esta tese está correta, ou seja, o aproveitamento do calor residual oriundo do condensador de um *chiller* da central de água gelada de um hospital para a geração de água quente é vantajoso em termos econômicos e de sustentabilidade. Os resultados da metodologia mostraram uma redução de custos operacionais com insumos na central de utilidades de 42%. Por fim, foi feito o cálculo da redução de emissão de CO₂ com o uso de um *chiller* tipo *heat pump*. Uma avaliação da mudança de matriz energética de produção de água quente indica que a recuperação residual produz uma redução da emissão anual de toneladas de CO₂ de 79%.

Também ocorre uma forte redução do consumo de água da torre de resfriamento, da ordem de 55%, que gera uma economia com tratamento químico da água da torre, simultaneamente diminuindo a demanda térmica de frio e calor e reduzindo o uso dos queimadores de combustível fóssil, além de trazer todos os demais benefícios citados acima, tornando esse processo mais sustentável. Ainda conclui-se que quanto maior esta simultaneidade, maior a redução do uso de combustível fóssil.

Foi possível comprovar a viabilidade técnica do uso desse sistema quando existe uma simultaneidade de consumo de água gelada e água quente, muito comum em edifícios de uso hospitalar. Por fim, deve-se esclarecer que a solução em nada prejudica a geração de água gelada, pois o resfriador de líquido terá como função principal a geração de água quente, permanecendo o *chiller* atual com a função de geração de água gelada e *setpoint* independente.

O relatório *Cenário dos Hospitais no Brasil em 2018* (FBH; CNSAÚDE, 2018), da Federação Brasileira dos Hospitais, indica que existem cerca de 90.000 leitos que se utilizam de centrais de água gelada como sistemas de resfriamento do ar, com uma ocupação média de leitos de 70% e um consumo médio de água quente de 125l/dia.

Assim, extrapolando os índices resultantes de nosso estudo para o cenário

apresentado acima, o presente artigo servirá de base para outros estudos de redução de custos operacionais em hospitais e indústrias que são consumidores intensivos de água gelada e água quente em processos térmicos, e que atualmente simplesmente descarregam potencial térmico para a atmosfera e deixam de reduzir a queima de combustível fóssil e o consumo de água.

REFERÊNCIAS

CARRIER. Converting Waste Heat to Useful Energy in Heating, Ventilating and Air-Conditioning Systems. **Carrier Engineering Newsletter**, v. 2, n. 1, 2014. Disponível em: https://www.shareddocs.com/hvac/docs/1001/Public/0B/ENG_NEWS_2_1.pdf. Acesso em: 2 jul. 2022.

CHALMERS, Bill. Heat Pumps and Heat Recovery for Healthcare. **Houston Area Association of Hospital Engineers**, 8 jan. 2015. Disponível em: https://haahe.org/images/meeting/010815/heat_pumps_and_heat_recovery_for_healthcare.pdf. Acesso em: 1 jul. 2022.

CHIANG, Chen-Yu *et al.* Performance Analysis of an Integrated Heat Pump with Air-Conditioning System for the Existing Hospital Building Application. **Sustainability**, v. 9, n. 4, 530, 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/315886927>. Acesso em: 1 jul. 2022.

COSTA, Fernando Córner da. GLP Energético de Transição. **Sindigás**, fev. 2021. Disponível em: https://www.sindigas.org.br/Download/PUBLICACOES_SINDIGAS/glp-energetico-de-transicao-estudo-fernando-corner.pdf. Acesso em: 2 jul. 2022.

FEDERAÇÃO BRASILEIRA DE HOSPITAIS (FBH); CONFEDERAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE (CNSaúde). **Cenário dos Hospitais no Brasil**: 2018. Brasília: CNSaúde/FBH, 2018. Disponível em: https://fbh.com.br/wp-content/uploads/2020/11/1-Relatorio-FBH-CNS_web.pdf. Acesso em: 1 jul. 2022.

HEATING, VENTILATION & AIR CONDITIONING HIGH EFFICIENCY SYSTEMS STRATEGY (HVAC HESS). Heat Pump and Heat Recovery Technologies. **HVAC HESS**, set. 2013. Disponível em: <https://www.environment.gov.au/system/files/energy/files/hvac-factsheet-heat-pump-tech.pdf>. Acesso em: 1 jul. 2022.

JIA, Jing. Introduction of Heat Recovery Chiller Control and Water System Design. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE FOR ENHANCED BUILDING OPERATIONS, 6., 2006, Shenzhen. **Anais [...]**. Shenzhen: HVAC Technologies for Energy Efficiency, 2006. Disponível em: <https://oaktrust.library.tamu.edu/bitstream/handle/1969.1/5243/ESL-IC-06-11-104.pdf?sequence=4&isAllowed=y>. Acesso em: 1 jul. 2022.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES (MCTI). Fator médio - Inventários corporativos. **Gov.br**, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/dados-e-ferramentas/fatores-de-emissao>. Acesso em: 2 jul. 2022.

OLIVEIRA, Artur Cortez Bellotti de. **Avaliação energética da implementação de um sistema de trigerção com termoacumulação mediante um estudo de caso**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=33285@1>. Acesso em: 2 jul. 2022.

SCHWEDLER, Mick; BRUNSVOLD, Darryl T. **Waterside Heat Recovery in HVAC Systems**. [S. l.]: Trane, 2011.

TRANE. Water-side heat recovery: everything old is new again! **Trane Engineers Newsletter**, v. 36, n. 1, 2007. Disponível em: https://www.trane.com/content/dam/Trane/Commercial/global/products-systems/education-training/engineers-newsletters/waterside-design/admapn023en_0207.pdf. Acesso em: 1 jul. 2022.

ESTIMATIVA DO CUSTO DE CAPITAL DA MICROFILTRAÇÃO EM UM PROCESSO CONTÍNUO DE RECUPERAÇÃO DE MICROALGAS

Data de aceite: 01/08/2022

Gilzza Garcia Borges

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
Uberlândia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4223160027620685>

Rafael Bruno Vieira

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
Uberlândia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8217534758331184>

Thamayne Valadares de Oliveira

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
Uberlândia, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6373988987586203>

RESUMO: As microalgas são muito utilizadas em várias áreas, como, por exemplo, nas indústrias alimentar, química e farmacêutica, dentre outras. A recuperação de microalgas por meio de um processo de floculação-sedimentação seguida da microfiltração e centrifugação é julgada dispendiosa, visto que, principalmente na microfiltração, são utilizados materiais onerosos, e as membranas precisam ser repostas devido ao entupimento que ocorre durante o processo. Com intuito de minimizar os valores para realizar esse processo, empregou-se uma membrana de baixo custo, e assim, usando equações da literatura, foi estimado um custo total para o módulo de microfiltração, incluindo gastos com tubos e válvulas, instrumentos e controles,

tanques e estruturas, bomba e membrana. Visto que os números encontrados correspondem à escala de bancada, foi feito um escalonamento para conhecê-los na escala piloto. O custo total foi de 1149 dólares para a escala de bancada e de 7173 dólares para a escala piloto, o que torna o processo viável, diante do fato que no módulo microfiltração a estrutura tem uma longa vida útil e apenas a membrana seria trocada ao longo dos usos.

PALAVRAS-CHAVE: Microfiltração, custos, escala de bancada e piloto.

ESTIMATED CAPITAL COST OF MICROFILTRATION IN A CONTINUOUS MICROALGAE RECOVERY PROCESS

ABSTRACT: Microalgae are widely used in various areas, for example in the food, chemical, and pharmaceutical industries, among others. The recovery of microalgae through a flocculation-sedimentation process followed by microfiltration and centrifugation is considered expensive since, especially in microfiltration, costly materials are used and membranes need to be replaced. In order to minimize the values to perform this process, a low-cost membrane was used, and thus, using equations from the literature, a total cost for the microfiltration module was estimated, including expenses for tubes and valves, instruments and controls, tanks and structures, pump and membrane. The first cost value presented corresponds to the bench scale, and a scaling up was also made to obtain the pilot scale values. The total cost was \$ 1149 for the bench scale and \$ 7173 for the pilot scale, which makes the process feasible, since in the

microfiltration module the structure has a long life cycle and only the membrane would be changed over the cycles of use.

KEYWORDS: Microfiltration, costs, bench scale and pilot

1 | INTRODUÇÃO

As microalgas são microrganismos unicelulares encontrados em vários ambientes, não só aquáticos, mas também terrestres e representam uma grande quantidade de espécies. É estimado que existem mais de 50.000 espécies, mas apenas um número limitado, de cerca de 30.000, foram estudados e analisados (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010). Esse organismo, além de ser muito importante para a manutenção da vida nos ecossistemas, já que é responsável pela produção de boa parte de O₂, também agrega valor na área científica e industrial, por isso tem sido bastante procurado para desempenhar aplicações biotecnológicas.

O rápido crescimento das microalgas unicelulares é uma das principais vantagens para que as microalgas sejam fundamentais em vários processos. Pigmentos, ácidos graxos insaturados, proteínas, polissacarídeos, antioxidantes, enzimas e biodiesel são alguns produtos de alto valor formados por meio de técnicas com as microalgas. Ademais, elas também são usadas para a produção de ração para gado, farinha de peixe e fertilizantes orgânicos. Portanto percebe-se o real valor desse ser vivo para a sociedade (DELATRE et al., 2016).

Como o uso das microalgas requer que sua biomassa seja separada da suspensão primeiramente, algumas técnicas são usadas para esse fim. Contudo, a recuperação é um grande desafio devido ao pequeno tamanho das células e seu desenvolvimento acelerado, (HENRIQUES, 2017). O método adequado de colheita para remover grandes quantidades de água e resultar em biomassa, pode envolver uma ou mais etapas de separação sólido-líquido e contribuir com 20-30% do custo total da separação (AHMAD et al., 2012).

A sequência floculação-sedimentação, seguida da microfiltração e por último a centrifugação é uma forma de drenagem de cultura que viabiliza a utilização das microalgas em processos futuros. A etapa de floculação-sedimentação é considerada de baixo custo, visto que utiliza materiais baratos e como é preliminar, reduz o consumo de energia e custos das fases seguintes. Por sua vez, a centrifugação pode ser aplicada a diferentes tipos de microalgas e possui uma recuperação rápida e eficiente das células, porém demanda altos custos de investimento e de operação (HENRIQUES, 2017).

A microfiltração é um tipo especial de filtração que utiliza como tamanho dos poros da membrana o diâmetro de 0,1-10 µm, e não necessita de altas pressões como força motriz, uma vez que as membranas são relativamente abertas (HENRIQUES, 2017). Além disso, esse tipo de filtração utilizando membranas é de fácil operação, baixo investimento, abrasão insignificante, baixo consumo de energia, altas taxas de filtragem e sem necessidade de

adição química (MENDES, 2019). O sistema utilizado nessa etapa é chamado *cross-flow* ou fluxo cruzado, que possibilita um processo contínuo e mais eficiente, porém possui como dificuldades o mecanismo de *fouling* e a polarização de concentração, no entanto, as vantagens dessa maneira de filtrar vencem as desvantagens e tornam o processo mais viável. Por outro lado, a filtração convencional pode causar danos ao organismos e sua capacidade de processamento de volume é limitada (AHMAD et al., 2012).

As membranas de microfiltração são recomendadas na recuperação de microalgas pelo motivo de proporcionarem maior permeabilidade e menor quantidade de incrustações em relação às outras membranas que requerem altas pressões ou operem pelo modo convencional (DAS; CHAKRABARTY; BARKAKATI, 2017; HENRIQUES, 2017). A membrana utilizada na microfiltração é a parte mais importante de todo o processo, porque o sucesso da separação depende da qualidade dela, ou seja, dos seus componentes e poros.

Há vários tipos de membranas que podem ser usadas para realizar essa técnica, as quais são feitas com agentes porogênicos, capazes de formar pequenos orifícios que facilitam a filtração. Dentre elas está a polimérica que por sua vez é formada por materiais orgânicos como fluoreto de polivinilideno (PVDF), acetato de celulose (CA), politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), poli (éter sulfonas) (PES), cloreto de polivinil (PVC), poliácridonitrila (PAN) e tereftalato de polietileno (PET). Outro tipo de membrana que pode ser utilizada é aquela formada por materiais inorgânicos (cerâmicos), dentre eles destaca-se o Al_2O_3 (óxido de alumínio), a alumina, a sílica, o zircônio e o titânio, que formam a matéria prima sintética (BILAD et al., 2014). Essas duas categorias se enquadram no grupo das membranas comerciais, as quais são constituídas por materiais amplamente encontrados no mercado.

Os materiais cerâmicos apresentam como características a possibilidade de operar em uma grande faixa de temperatura, altas permeabilidade e inércia química e baixas condutividade térmica e densidade. Essas vantagens propiciam a utilização desses materiais na produção de membranas e em várias outras aplicações (HENRIQUES, 2017).

Ao comparar as membranas poliméricas com as cerâmicas, nota-se diferença no que diz respeito ao valor, que para a segunda é julgado mais alto. Por outro lado, as membranas cerâmicas (inorgânicas) permitem limpezas mais eficientes e possuem vida útil maior do que as membranas orgânicas, além de poder ser utilizadas em sistemas com elevada temperatura e pH extremos (TRINDADE, 2010).

Há pouca literatura e experiência no sentido de estudo dos custos de se utilizar o módulo de microfiltração com o objetivo de recuperar microalgas. O principal motivo disso é que esse processo envolve um grande número de variáveis e fatores no projeto e na sua operação (SETHI; WIESNER, 2000). Por isso alguns custos foram ignorados neste estudo e somente aqueles relevantes foram calculados separadamente. Logo, é de grande importância analisar o custo de capital gerado no decorrer do método, porque só assim é possível julgar a viabilidade dele.

Os custos para recuperar microalgas são considerados altos, já que a microfiltração geralmente utiliza matérias primas sintéticas como forma de construir uma membrana cerâmica, isso incorpora a parte dispendiosa de toda técnica (HENRIQUES, 2017). Com a finalidade de minimizar os gastos do processo, os componentes da membrana podem ser trocados por materiais de baixo custo, como amido de mandioca e casca de ovo. Dessa forma, o custo de capital diminui, tornando o trabalho de decréscimo da concentração de microalgas mais acessível.

Existem três tipos de escala possíveis para avaliar o custo e verificar a viabilidade. Dentre eles está a escala de bancada, que também é conhecida como de laboratório, a qual utiliza equipamentos mais simples e quantidades menores. Nesse estágio é necessário que a previsão de desenvolvimento do processo seja precisa para que os custos possam ser avaliados de forma realista futuramente (TENNISON, 2000). Já a escala piloto, que mostra com mais clareza a praticabilidade, utiliza quantidades satisfatórias e equipamentos que reproduzam aqueles utilizados na escala industrial, que por sua vez utiliza valores grandes e reais. Neste trabalho, os custos serão apresentados em escala de bancada e piloto.

Por fim, pode-se perceber a importância em estudar o custo de capital do módulo de microfiltração, já que os produtos do processo (microalgas recuperadas) são utilizados em várias áreas da química e gestão ambiental, como, por exemplo, no tratamento de efluentes

A microfiltração faz parte da sequência de recuperação de microalgas: floculação sedimentação, microfiltração e centrifugação. Sendo assim, a análise do custo de capital no módulo de microfiltração é o objetivo principal deste trabalho

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

As microalgas utilizadas na microfiltração tiveram seu cultivo desenvolvido pelo grupo de pesquisa NPDEAS (Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energias Autossustentáveis) na Universidade Federal do Paraná. Foi utilizado pelo grupo o meio de cultura sintético Chu modificado e. Ademais, utilizou-se como concentração das microalgas o valor de 60 mg/L (MENDES, 2019). Os custos da microfiltração no processo de floculação sedimentação/microfiltração centrifugação foram avaliados a partir de dados do trabalho de MENDES, (2019).

As características da membrana e os equipamentos utilizados na unidade experimental foram retiradas dessa pesquisa. parte de equações foi feita a partir do trabalho de (SETHI; WIESNER, 2000) e de (NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2009).

A filtração utilizada no processo é do tipo *cross-flow* ou fluxo cruzado e consiste em alimentar tangencialmente a superfície da membrana permitindo a permeação, ou seja,

o fluxo alimentado passa no processo e se divide em retido e permeado como mostrado na Figura 1 item a. Como os poros da membrana vão sendo bloqueados com o passar do tempo o fluxo diminui como pode ser observado na Figura 1 item (HENRIQUES, 2017).

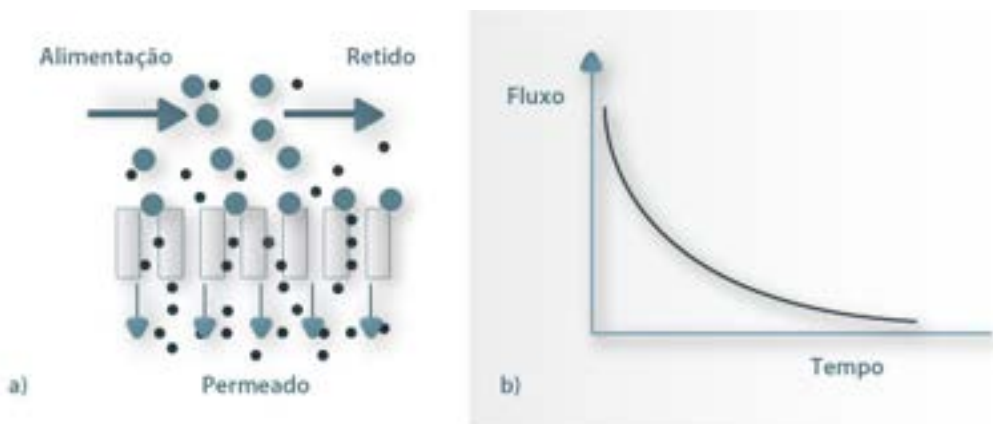


Figura 1 – Filtração tangencial.

Fonte: (LABVIRTUAL, 2020).

O sistema de filtração, especificamente, consiste de uma bomba para circulação do fluido (marca SEAFLO, modelo SFDP1-014-100-22, vazão volumétrica e pressão máxima de 5,0 L/min e 6,9 bar, respectivamente), acionada por fonte (ICEL Manaus modelo PS-6000 30V/6A), rotâmetro (Tecnofluid série TRP-330-5), manômetro (Ø63 Glicerina Genebre - 3822N com escalas de 0 a 2,0 bar) e um módulo metálico, chamado módulo de filtração onde a membrana cerâmica é posicionada para a realização dos testes (MENDES, 2019).

A Figura 2 ilustra o sistema de microfiltração que foi utilizado na recuperação das microalgas baseado no trabalho de MENDES, (2019).

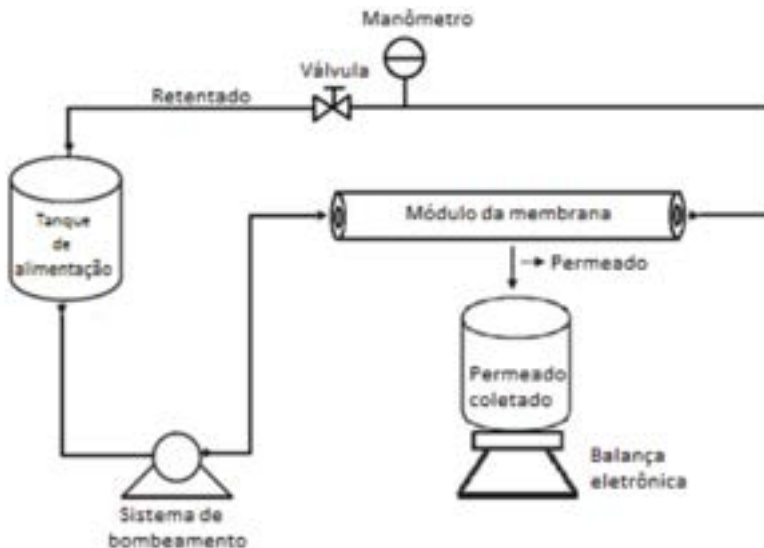


Figura 2 – Sistema de microfiltração

Fonte: MENDES, (2019).

A membrana utilizada a partir do estudo de MENDES, (2019) é formada por argila pré-tratada a 500 °C (95% p/p), contendo amido catiônico (2,5% p/p) e casca de ovo (2,5% p/p), a qual foi denominada de M1 no referido trabalho. Suas dimensões são apresentadas na Tabela 1 e sua forma na Figura 3. A área interna da membrana (A_{memb}) para a escala de bancada foi calculada pela equação

$$A_{memb} = \pi * d * l \quad (1)$$

na qual, π é número pi , d é o diâmetro interno e l é o comprimento da membrana.

Comprimento (m)	Diâmetro interno (m)	Diâmetro externo (m)	Área interna (m ²)
0,175	0,01075	0,01885	0,005910

Tabela 1: Dimensões da membrana utilizada.

Fonte: MENDES (2019).

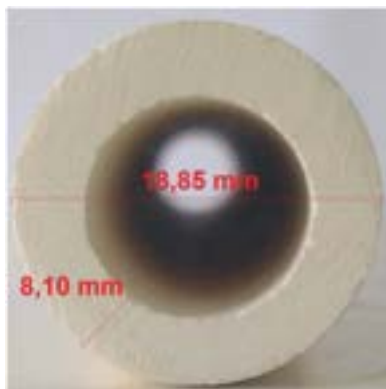


Figura 3: Membrana utilizada por MENDES, (2019).

Fonte: MENDES, (2019).

2.2 Métodos

Com a finalidade de calcular o custo total do módulo de microfiltração tanto para a escala de bancada quanto para a escala piloto foram utilizadas equações que geram os custos de tubos e válvulas, instrumentos e controles, tanques e estruturas, bomba e membrana, separadamente. Após realizar os cálculos com essas equações, foi feita uma soma para obter o valor total do processo. A Tabela 2 mostra as equações usadas para determinar os custos parciais e o custo total.

Custos	Equações	Referências	
Forma geral do custo	$C = k + (A_{mem})^n$	(2)	(SETHI; WIESNER, 2000)
Custo de tubos e válvulas	$C_{TV} = 5926,13 * (A_{mem})^{0,42}$	(3)	(SETHI; WIESNER, 2000)
Custo de instrumentos e controles	$C_{IC} = 1445,50 * (A_{mem})^{0,66}$	(4)	(SETHI; WIESNER, 2000)
Custo de tanques e estruturas	$C_{TE} = 3047,21 * (A_{mem})^{0,53}$	(5)	(SETHI; WIESNER, 2000)
Custo da bomba	$C_{bomba} = I * f_1 + f_2 * L + 81,27 * (Q * P)^{0,39}$	(6)	(SETHI; WIESNER, 2000)
Custo anual do módulo da membrana	$C_{mem} = \frac{(A_{mem})^{0,8} * Q_{mem} * i * (i + 1)^{LM}}{(i + 1)^{LM} - 1}$	(7)	(NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2009)

Custo total do módulo de microfiltração	$C_{total} = C_{TV} + C_{IC} + C_{TE} + C_D + C_{bomba} + C_{mem}$ (8)	
---	--	--

Tabela 2: Equações usadas para determinar os custos parciais e o custo total.

A partir das equações definidas na Tabela 2, a qual inclui o custo total que diz respeito a soma de todos os outros custos, alguns parâmetros, explícitos na Tabela 3, cujo valor não muda, foram estabelecidos e utilizados nessas equações para obter resultados precisos dos custos. Além disso, é necessário saber outros valores que variam de acordo com a escala desejada para calcular os custos.

Na escala de bancada foram utilizados para A_{mem} (área interna da membrana em m^2), Q (vazão em L/min), P (diferencial de pressão em bar), os seguintes valores: 0,005910 m^2 , 0,6 L/min e 0,7 bar, respectivamente.

Já para a escala piloto foi feito um novo cálculo para descobrir o valor da área interna da membrana fazendo um aumento de escala e utilizando a seguinte equação:

$$A_{memp} = \frac{Q}{J} \quad (9)$$

na qual Q é a vazão em m^3 /dia e J é o fluxo no estado estacionário em kg/m^2h . Para essas variáveis foram usados os seguintes valores: 1 m^3 /dia, 120 kg/m^2h , respectivamente. O resultado para a área foi aproximadamente 0,35 m^2 . A fim de realizar esse cálculo foi necessário realizar conversões de unidades e, considerou-se a densidade da água (1000 kg/m^3) como sendo aproximadamente igual à densidade da solução de microalgas, já que essa é muito diluída e que o processo atua em regime de estado estacionário (MENDES, 2019).

Com o conhecimento desses parâmetros e dessas variáveis, foi possível resolver as equações.

Parâmetro	Símbolo	Valor
Índice de atualização do custo	I	2,28
Fator de ajuste para construção da bomba	f_1	1,4
Fator a ser ajustado para faixa de pressão	f_2	1
Fator correspondente à custos de laboratório	L	1
Fator correspondente ao custo do módulo da membrana (\$/m ²)	Q_{mem}	400
Taxa de juros anual	i	0,1

Vida útil (anos)	L_M	0,25
------------------	-------	------

Tabela 3: Parâmetros das equações.

Fonte: (NANDI; UPPALURI; PURKAIT, 2009; SETHI; WIESNER, 2000).

O modelo de equações e parâmetros apresentado acima refere-se aos custos da operação unitária microfiltração. Com o intuito de estimá-los, o programa Excel foi usado para realizar os cálculos, já que por meio dessa ferramenta, os valores obtidos se aproximam melhor da exatidão.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Escala de bancada

A primeira condição na qual os custos foram avaliados é a escala de bancada, que consiste principalmente em obter o valor do módulo de microfiltração utilizando apenas uma membrana com dimensões específicas e usando dados levantados no laboratório. Essa forma de realizar os cálculos ainda que em pequenas quantidades, possibilita adquirir noções do processo para que sua viabilidade seja julgada.

Após a estipulação das equações e de seus parâmetros e variáveis, é possível realizar o cálculo dos custos. O Excel foi a ferramenta utilizada para esse fim e por meio dele obteve-se os valores apresentados na Tabela 4.

Tipo de custo	Valor do custo em dólar (\$)
Custo de tubos e válvulas	687
Custo de instrumentos e controles	49
Custo de tanques e estruturas	201
Custo da bomba	185
Custo anual do módulo da membrana	28
Custo total do módulo de microfiltração	1149

Tabela 4: Resultados em escala de bancada (custos parciais e total)

Fonte: Autora, 2020.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4, pode-se observar que o menor custo foi o da membrana. Isso deve-se ao fato de que os seus componentes são baratos, como a casca de ovo e o amido de mandioca. Por outro lado, tudo que envolve a operação da microfiltração mostrou-se como custos mais altos, como os tubos, válvulas, tanques e estruturas. O motivo disso é a utilização de materiais e equipamentos mais caros para construir o módulo de filtração. Embora deva se considerar que a vida útil do módulo de filtração é muito longa, em torno de vários anos. E que nesse sistema de microfiltração

apenas a membrana seria repostada com maior frequência a qual apresenta um custo mais baixo. Logo, os resultados possuem uma diferença de valores de acordo com cada tipo de custo.

3.2 Escala piloto

A partir da dedução de que o processo em questão se comportaria da mesma forma para uma escala maior, foram definidos os resultados para a escala piloto, na qual os dados levantados no laboratório foram submetidos a um aumento de escala (escalonamento). Dessa forma é ainda mais fácil julgar a viabilidade do processo.

Assim como para a escala de bancada, a ferramenta Excel foi utilizada para o cálculo dos custos na escala piloto, que são apresentados na Tabela 5.

Tipo de custo	Valor do custo em dólar (\$)
Custo de tubos e válvulas	3800
Custo de instrumentos e controles	719
Custo de tanques e estruturas	1739
Custo da bomba	185
Custo anual do módulo da membrana	729
Custo total do módulo de microfiltração	7173

Tabela 5: Resultados em piloto (custos parciais e total)

Fonte: Autora, 2020.

Da mesma maneira que foi observado para a escala de bancada, o custo da membrana é considerado bem mais baixo do que àqueles correspondentes à operação do processo, devido aos materiais baratos utilizados para sua confecção. Isso ocorre porque o que muda de uma escala para a outra é a quantidade de membranas e não sua composição. Ao dividir $0,35 \text{ m}^2$ (área das membranas em escala piloto) por $0,005910 \text{ m}^2$ (área de uma única membrana, utilizada em escala de bancada), o valor retornado é de aproximadamente 59, ou seja, foram utilizadas 59 membranas em escala piloto para uma vazão de $1 \text{ m}^3/\text{dia}$.

Ao comparar os dois tipos de escala no que diz respeito à vazão Q utilizada, percebe-se que o escalonamento realizado pode ser eficiente, visto que em escala de bancada a vazão foi de $0,6 \text{ L}/\text{min}$, que ao converter as unidades, resulta em $0,864 \text{ m}^3/\text{dia}$. Esse valor está próximo de $1 \text{ m}^3/\text{dia}$, o qual foi adotado na escala piloto.

Além disso, outro ponto possível de análise é o custo em dólar gasta por metro quadrado de área da membrana, que no caso é de aproximadamente $4738 \text{ \$/m}^2$, já que o valor encontrado de 28 dólares para a escala de bancada é correspondente à $0,005910 \text{ m}^2$. Com esse dado em mãos é possível saber a quantidade de membranas gastas para 1 m^2 de área da membrana. Ao dividir esse valor por $0,005910 \text{ m}^2$ o resultado é 169, ou seja, 1

m² rende 169 membranas, considerando 0,005910 m² a área de cada membrana.

Como são muitas membranas, uma grande quantidade de solução pode ser filtrada. Como 59 membranas filtram 1 m³/dia de solução, então 169 membranas filtra aproximadamente 3 m³/dia. Percebe-se que o valor para a vazão tratada diariamente é bastante alto, por isso seria viável utilizar a composição da membrana adotada (argila pré-tratada, amido catiônico e casca de ovo), já que ela é de baixo custo por ser feita com resíduos.

Na literatura existem poucos estudos relacionados ao custo de operação do processo em questão. No entanto, no que diz respeito ao valor para a membrana, incluindo a fabricação e os materiais utilizados, alguns autores apresentaram seus resultados.

Estudos realizados por Nandi et al. (2009) mostraram 130 \$/m² como valor da membrana de baixo custo. Esse valor encontra-se abaixo da média do custo de uma membrana desenvolvida com materiais cerâmicos, que segundo seu trabalho, é de 400 \$/m². Outros autores como Tennison (2000) e Das et al. (2017) chegaram em seus estudos, para os custos da membrana, nos valores de 598,90 \$/m² e 92 \$/m², respectivamente, sendo o último desenvolvido para uma membrana feita com materiais crus, ou seja, materiais de baixo custo, assim como foi feito nesse trabalho.

Como pode ser visto, o valor encontrado por metro quadrado (4738 \$/m²) é bem acima dos valores dos trabalhos citados, embora espere-se que com o aumento de escala, os custos de produção das membranas diminuam. No entanto, vale ressaltar que nesses estudos, não é apresentado o comportamento das membranas em relação ao fluxo, isto é, a eficiência das membranas. Por isso torna-se inviável comparar esses custos de forma realista.

4 | CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que a microfiltração utilizando membranas de baixo custo na sequência de recuperação de microalgas: floculação sedimentação, microfiltração e centrifugação é viável. Isso pode ser observado por meio da análise do custo de capital para esse processo, que gerou um custo total de 1149 dólares para a escala de bancada e de 7173 dólares para a escala piloto, ao somar todos os custos parciais.

As equações adotadas para a análise do custo de capital foram selecionadas conforme o tipo de custo. Elas foram divididas em custos de tubos e válvulas, instrumentos e controles, tanques e estruturas, bomba, membrana e a equação de custo total, que é a soma dos outros valores. A partir disso, foi possível determinar o resultado para cada equação, utilizando a área interna da membrana, calculada de acordo com a escala.

Ao comparar os dois tipos de escala, observou-se uma eficiência no escalonamento adotado já que os valores para vazão ficaram próximos, os quais foram 0,864 m³/dia e 1

m³/dia, para a escala de bancada e piloto, respectivamente. Além disso, foi observado a quantidade de membranas utilizadas e a porção de solução que elas filtram, mostrando que o processo de microfiltração para a separação de microalgas é apropriado, porque o valor que é filtrado é alto

Referências na literatura são escassas para um custo total, mas não para a membrana. Como os estudos levados em questão não apresentam o comportamento das membranas, os valores encontrados não foram apropriados para uma comparação mais realista.

Portanto, a análise do custo de capital possibilitou que a etapa de microfiltração no processo tratado fosse factível e possível de ser aplicada.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos dos autores a CAPES, CNPq e a Fundação Araucária pelo auxílio econômico para realização do trabalho. Agradecimentos também aos Programas de Pós-graduação e Graduações em Universidade Federal de Uberlândia e da Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A. L. et al. Crossflow microfiltration of microalgae biomass for biofuel production **Desalination**, v. 302, p. 65–70, 2012.

BILAD, M. R. R. et al. Membrane technology in microalgae cultivation and harvesting: A review. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 7, p. 1283–1300, nov. 2014.

DAS, B.; CHAKRABARTY, B.; BARKAKATI, P. Separation of oil from oily wastewater using low cost ceramic membrane. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 10, p. 2559–2569, 2017.

DELATTRE, C. et al. Production, extraction and characterization of microalgal and cyanobacterial exopolysaccharides. **Biotechnology Advances**, v. 34, n. 7, p. 1159–1179, 2016.

HENRIQUES, J. D. D. O. **AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE MICROALGAS *Acutodesmus obliquus* A PARTIR DE MEMBRANAS CERÂMICAS INCORPORADAS COM AGENTES POROGENICOS**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2017.

LABVIRTUAL. **Escoamento em processos de membranas; a) Fluxo cruzado; b) Declínio do fluxo de permeado**.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 217–232, 2010.

MENDES, A. L. **Efeito da filtração tangencial associada à floculação na separação de microalgas *Tetrademus obliquus***. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2019.

NANDI, B. K.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. **Treatment of oily waste water using low-cost ceramic membrane: Flux decline mechanism and economic feasibility.** [s.l.: s.n.]. v. 44

SETHI, S.; WIESNER, M. R. Simulated cost comparisons of hollow-fiber and integrated nanofiltration configurations. **Water Research**, v. 34, n. 9, p. 2589–2597, 2000.

TENNISON, S. Current hurdles in the commercial development of inorganic membrane reactors. **Membrane Technology**, n. 128, p. 4–9, 2000.

TRINDADE, R. S. Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração. **Ufrgs**, 2010.

REMOCIÓN DE ARSÉNICO (III) POR MEDIO DE CARBÓN DE PIROLISIS EN FASE ACUOSA

Data de aceite: 01/08/2022

Octavio Trejo-Chavero

Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco, TESCO Estado de México, México

Lidia Soriano-Piña

Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco, TESCO Estado de México, México

Cecilia Mercado-Zúñiga

Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco, TESCO Estado de México, México

Juventino Barojas-Huerta

Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco, TESCO Estado de México, México

María Teresa Torres-Mancera

Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco, TESCO Estado de México, México

Raquel Eunice Hernández Ramírez

Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Coacalco, TESCO Estado de México, México

RESUMEN: Se llevó a cabo la remoción de arsénico (3+), por medio de la adsorción sobre un sustrato proveniente de la pirolisis de llantas fuera de uso (carbón de pirolisis), debido al contenido de azufre y otros metales, fue necesario realizar su acondicionamiento por medio de una desulfuración oxidativa (ODS) y un tratamiento químico. Las concentraciones de arsénico fueron medidas mediante espectrofotometría UV/Vis antes y después de cada tratamiento por medio de espectrofotometría UV/Vis; para comparar el rendimiento del carbón de pirolisis se llevaron pruebas similares con un carbón comercial de las mismas características. Se realizaron curvas de equilibrio y se propusieron dos modelos de adsorción para realizar el ajuste de los datos experimentales. Se logró disminuir considerablemente el azufre presente en el carbón mediante la ODS, sin embargo no se logró su eliminación, lo cual sería una limitante para la aplicación del carbón en el tratamiento del agua. El carbón de pirolisis tuvo un rendimiento superior al carbón comercial, se encontró un modelo tipo Lagmuir para los datos de equilibrio, la adsorción de arsénico sobre el carbón de pirolisis resultó ser favorable y representa un medio sustentable para la remoción de metales altamente contaminantes.

INTRODUCCIÓN

Debido a su alta toxicidad, no biodegradabilidad y acumulación a través de la cadena alimenticia, el arsénico y otros metales pesados resultan ser muy problemáticos y

amenazantes para el medio ambiente y los seres humanos. Debido a esto, la Organización Mundial de la Salud, recomendó que el máximo permisible debe ser de 10 µg/L para el arsénico y para cromo el 0.05 mg/L en agua para consumo humano. Por lo tanto es muy importante lidiar con las aguas residuales contaminadas antes de su descarga al suelo y a los cuerpos de aguas. Muchos investigadores han empleado la precipitación química, separación por gravedad, ósmosis inversa, intercambio iónico, electrocoagulación, electrodiálisis, flotación y adsorción para la remoción de fosforo y metales pesados de la red del alcantarillado [1]. Recientemente el negro de carbono proveniente de la gasificación del aceite crudo de los fondos de refinería, fue acondicionado para adsorber colorantes, mostrando una gran capacidad de adsorción [2]. Los materiales de ingeniería resultan ser una fuente alterna para el tratamiento de metales traza, de ahí la importancia de este trabajo para elaborar un material a partir de la pirolisis de llantas post-consumo [3,4,5].

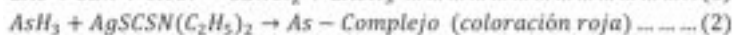
METODOLOGÍA

Reactivos y Materiales. Se empleó arsénico (As₂O₃) de la marca Sigma aldrich (CAS 1325-53-3) el cual fue empleado tal como fue recibido.

Preparación del carbón de pirolisis. El carbón de pirolisis fue desulfurado mediante peróxido de hidrogeno (10%) y desmineralizado mediante ácido clorhídrico 1 M. El carbón desulfurado fue lavado con metanol para remover los compuestos oxidados y posteriormente lavado con suficiente agua desionizada. Inicialmente el carbón fue colocado en una solución de HCl por un tiempo de 30 minutos en agitación constante, posteriormente fue lavado con abundante agua y secado a 80 °C, para posteriormente llevar a cabo la desulfuración.

Caracterización del carbón. El carbón fue caracterizado mediante patrones de difracción de rayos X, análisis químico elemental (fluorescencia de rayos X) y área superficial (BET), antes y después del tratamiento de desulfuración y del tratamiento químico con HCl.

Análisis de arsénico (3+)[6]. Para el análisis del As (3+) se empleó el método espectrofotométrico con dietil ditio carbamato de plata, en este método el arsénico presente se reduce a arsina por medio de zinc metálico en solución acida, la arsina formada reacciona con el dietil ditio carbamato de plata para formar un complejo rojo soluble, intercambio del As por la plata (535 nm), cuya coloración es proporcional al arsénico presente en la muestra (reacciones 1 y 2). Se utilizó un espectrofotómetro Varian Cary 50 C UV/Vis para determinar las concentraciones del complejo rojo al inicio y al final de cada tratamiento



Desempeño del carbón de pirolisis. Para la comparación de resultados, se utilizó carbón activado comercial GAC 1240W, para procesamiento de agua potable, activado por vapor granular marca Norit™ (GAC).

Curvas de equilibrio. Se realizaron curvas de equilibrio, el tiempo establecido fue

de 180 min para alcanzar las condiciones de equilibrio, las concentraciones en el equilibrio fueron determinadas mediante la ecuación 1 y se estableció un modelo de acuerdo a la ecuación 2.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)v}{w} \dots \dots \dots (1)$$

$$q_e = kC^{1/n} \dots \dots \dots (2)$$

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C \dots \dots \dots (3)$$

RESULTADOS

Análisis químico Elemental. En la figura 1 y 2 se muestran los resultados del análisis químico elemental antes y después del tratamiento. Los elementos que se presentaron en mayor proporción fueron zinc, azufre y hierro, no se encontró la presencia de vanadio, cadmio ni otro elemento traza, aunque si se detectó aluminio al inicio del tratamiento.

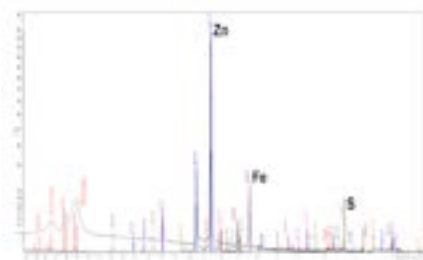


Figura 1.0 Análisis químico elemental después del tratamiento químico y desulfuración.

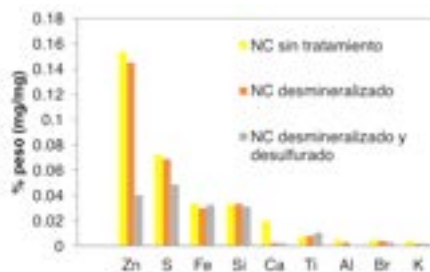


Figura 2.0 Comparación de los tratamientos en la remoción de los elementos.

Área Superficial. En la tabla 1 se muestran los resultados de la fisisorción con nitrógeno gaseoso sobre el carbón de pirolisis antes y después de los tratamientos, debido al diámetro del poro el material se puede clasificar como un material meso poroso, lo cual refleja espacios disponibles para la adsorción. La desulfuración y la desmineralización aumentan el área superficial y disminuyen el volumen del poro

	Carbón desmineralizado	Carbón desmineralizado y desulfurado
Área superficial (² /g)	51.77	63.07
Volumen del poro (cc/g)	0.202	0.173
Diámetro del poro (Å)	14.288	14.288

Tabla 1.0 Caracterización del carbón de pirolisis mediante análisis BET.

Difracción de rayos X. En la figura 3 se muestra el patrón de difracción en el carbón antes y después del tratamiento, solo se observó respuesta para el Zn (cristalino) que puede ser en su forma más común (sfarelita hexagonal).

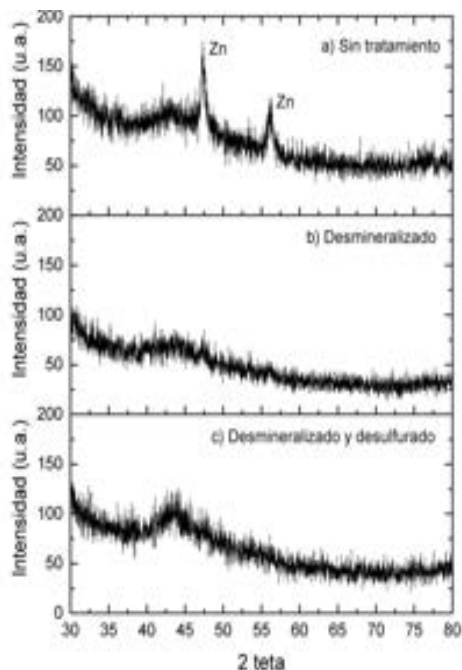


Figura 3.0 Patrones de difracción de rayos X antes y después del tratamiento.

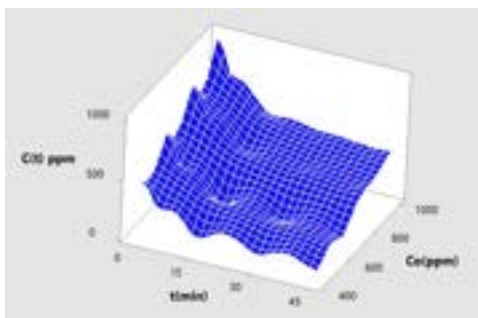


Figura 4. Efecto de la concentración inicial en la remoción de As (+3) en carbón de pirolisis (W=0.05 g)

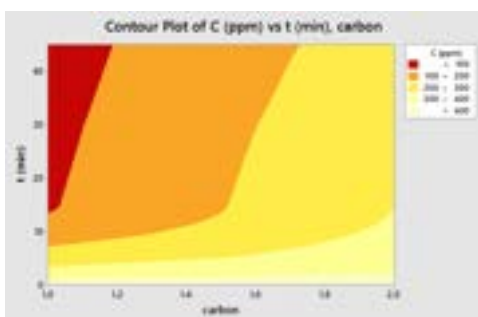


Figura 5. Efecto del tipo de carbón (1: carbón de pirolisis, 2: Carbón comercial Norit™) (Co=450 mg/L, W=0.05 g)

Pruebas de adsorción con el carbón comercial y el de pirolisis. En la figura 4 se puede observar el efecto de la concentración inicial de As(3+) sobre la remoción en el carbón de pirolisis, la concentración inicial afecta fuertemente la remoción, siendo mayor cuando se reduce la concentración inicial ($1000 > 820 > 635 > 450$ mg/L), a partir de los 15 minutos de contacto con el carbón se alcanzó un 81% de remoción para la menor concentración inicial estudiada, a partir de este tiempo la remoción permanece constante. En la figura 5 se muestra el efecto del tipo de carbón en la remoción de As(3+), el carbón 1 (carbón de pirolisis) tuvo un desempeño superior al comercial (2), para un tiempo de 15 minutos este alcanzó únicamente un 33.5% de remoción en comparación con el carbón de pirolisis que alcanzó un 81.0% para este mismo tiempo.

CONCLUSIONES

El carbón de pirolisis representa una opción para el tratamiento sustentable del agua contaminada con elementos tóxicos como el arsénico, sin embargo este puede verse limitado por la presencia de otros elementos tóxicos como el azufre contenido en el carbón de pirolisis por lo que se tienen que realizar la ultra-desulfuración (no realizada en este estudio), para asegurar su probable aplicación. El modelo de primer orden para las concentraciones en el equilibrio ($n=0.996$) representó adecuadamente los datos experimentales y aseguró una adsorción favorable ($k=45$ mg/mg).

REFERENCIAS

1. Zhu, Ningyuan, Yan, Tingmei; Qiao, Jun, Cao, Honglei. Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: *Chemosphere*, 164(2016) 32-40.
2. Dong, Pengwei; Maneerung, Thawatchai; Ng, Wei Cheng; Zhen, Xu; Dai, Yanjun; Tong, Yen Wah. Chemically treated carbon black waste and its potential applications. *Journal of Hazardous Materials* 321(2017) 62-72.
3. Cheng, G., Sun, M., Yao, L., Wang, L., Sorial, G.A., Xu, X. and Lou, L. (2015). Investigation into the feasibility of black carbon for remediation of nonylphenol polluted sediment through desorption kinetics after different order spiking. *Chemosphere*, 138, pp. 568-575.
4. Cruz, N. X., Villers, R. L., Gay, G. C. (2014). Black carbon and organic carbon emissions from wildfires in Mexico. *Atmósfera*, 27 (2). México.
5. Satoda, H. (2016). The recovery of carbon black from scrap rubber by a continuous dry distillation system and its use for an asphalt pavement. *Carbon*, 104, pp. 263
6. Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, pp. 410-414.

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), em Ciências Biológicas (2021) e em física (2022) pela Faculdade Única. 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 (2015), Doutor (2018) e estágio pós-doutoral (2020-2022) em Química 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 Contaminantes de Preocupação Emergente (CPE); (iii) desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CPE 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 CPE 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

Acetato de celulose (CA) 88

Ácido cítrico 47, 48, 49, 50, 51, 52

Ácido peracético (PAA) 53, 55, 56, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66

Açúcares 49, 53, 57, 58, 64, 66, 67

Agentes porogênicos 97

Álcool polivinílico (PVA) 1, 6, 17

Aquecimento 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 58, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 81

Aspergillus awamori 47, 48, 49, 52

Autoclave 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 45, 46

B

Biomassa 50, 54, 55, 56, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 87

Biorreator 49, 50

C

Carbón 99, 100, 101, 102, 103

Células fúngicas 50

Centrifugação 86, 87, 89, 96

Chiller 69, 70, 72, 73, 77, 79, 80, 81, 82, 83, 84

Cinzas 58, 59

Combustível fóssil 69, 70, 71, 72, 83, 84

Condensador 70, 72, 73, 74, 75, 80, 82, 83

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) 57, 6

D

Desaeração 34, 37

Deslignificação 53, 55, 60, 65, 6

E

Ecossistemas 87

Efeito estufa 69, 70

Eficiência energética 69, 7

Electrospinning 1, 2, 6, 17, 18, 19, 22, 28, 30, 31, 32

Energia elétrica 69, 71, 77, 78, 80, 81

Energia térmica 81

Enzimas 3, 52, 53, 54, 55, 58, 63, 64, 65, 67, 87

Escala de bancada 86, 89, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97

Esterilização 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 45, 46

Etapa de exaustão 36

Eucalyptus 53, 54, 55, 56, 67

F

Filtração 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 17, 18, 19, 22, 23, 27, 28, 30, 60, 65, 87, 88, 89, 90, 94, 97

Floculação-sedimentação 86, 87, 89, 96

Fungos 2, 49, 55, 64

G

Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) 69, 71, 77

Glicana 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64

Glicose 50, 53, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67

Gravimetria 57

H

Heating, Ventilating and Air Conditioning (HVAC) 1

Hemicelulose 53, 54, 55, 63, 64, 67, 68

Hidrólise 53, 54, 55, 56, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 67

High Efficiency Particulate Arrestance (HEPA) 2

I

Indústria de alimentos 33, 35

L

Lacase 53, 55, 56, 58, 65

Lignina 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 67, 68

Lignocelulósicos 53, 54, 55

M

Madeira 53, 61

Manômetro 37, 90

Mecanismo de *fouling* 88

Meio ambiente 69, 70, 72
Membrana 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97
Microalgas 86, 87, 88, 89, 90, 93, 96, 97
Microfiltração 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98
Microorganismo 34, 49, 51
Minimum Efficiency Reporting alues (MERV) 1, 2, 3, 5
Modelo matemático 34, 39, 40, 45, 46
Monômero 62

N

Nanofibras 1, 3, 6, 9, 13, 17, 18, 19, 22, 2
Nanopartículas 1, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 17, 18, 19, 24

O

Organização Mundial de Saúde (OMS) 1, 3, 9

P

Pirolisis 99, 100, 101, 102, 103
Polímero 6, 18, 19, 23, 24, 60
Processamento térmico 34, 35, 39, 46
Processos industriais 33
Produto alimentício 33, 35, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45

R

Reaproveitamento 53
Rejeito térmico 70, 72
Remoción 99, 100, 101, 102
Resfriamento 33, 35, 36, 38, 39, 41, 42, 43, 44, 70, 71, 72, 73, 75, 76, 78, 81, 83

S

Separação gás-sólido 18
Serragem 56, 57, 59, 64
Solvente 18, 19, 22
Substrato 47, 49, 50, 51, 52, 53, 59

T

Temperatura 3, 30, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45, 46, 47, 49, 51, 53, 55, 56, 57, 58, 60, 61, 63, 66, 67, 69, 73, 74, 75, 76, 80, 88

Termômetro 37, 38

V

Volatile Organic Compounds (VOCs) 2

X

Xilana 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65

Xilose 53, 55, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 65, 66, 67

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 @atenaeditora
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos 2

 www.atenaeditora.com.br
 contato@atenaeditora.com.br
 @atenaeditora
 www.facebook.com/atenaeditora.com.br

ENGENHARIA QUÍMICA:

Desenvolvimento de novos
processos e produtos 2