# ENGENHARIA NO SÉCULO XXI







Editora Poisson

Editora Poisson

### Engenharia no Século XXI Volume 14

1ª Edição

Belo Horizonte Poisson 2020

#### Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais Msc. Davilson Eduardo Andrade Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas Msc. Fabiane dos Santos Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy Msc. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E57
Engenharia no Século XXI - Volume 14/
Organização Editora Poisson - Belo
Horizonte - MG: Poisson, 2020
Formato: PDF
ISBN: 978-65-86127-45-4
DOI: 10.36229/978-65-86127-45-4
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
1. Engenharia 2. Educação.I. Título.
CDD-620

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

www.poisson.com.br

contato@poisson.com.br



Capítulo 1: Simulação de uma planta de biodiesel utilizando óleo de soja......07
Victória Vieira Kopp, Alexandre Denes Arruda
DOI: 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.01

Capítulo 4: Estudo da solubilidade do Poliestireno (PS) e da Policaprolactona (PCL) emdiferentes solventes orgânicos30André Anderson Costa Pereira, Ênio Rafael de Medeiros Santos, Anderson Alles de Jesus, Aldo Miro deMedeiros, Elisa Maria Bittencourt Dutra de Souza, Isadora Santos Passos, Jackson Araújo de Oliveira

DOI: 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.04

Franck dos Santos Araújo, Hiarla Cristina Lima dos Santos, Rayelle Mendonça Morais, Antônio Maia de Jesus Chaves Neto, Elizabeth Maria Soares Rodrigues, Ossalin de Almeida

DOI: 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.05

Capítulo 6: Remoção de sulfato a partir de efluente industrial, utilizano	lo precipitação
com sais de bário e cálcio	

Ariane Soares Molke, Alessandra Zacarias dos Santos, Claudia Telles Benatti, Célia Regina Granhen Tavares, Oswaldo Curty da Motta Lima, Renan Souza De Syllos

DOI: 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.06

Capítulo 7: Gaseificador de leito fluidizado borbulhante para conversão de biomassa 55 Eduardo César de Miranda Loureiro, Isabella de Andrade Garrett, Sérgio Peres Ramos da Silva DOI: 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.07



Capítulo 8: Análise de duas conformações de leito fluidizado 3D para minério de ferro 68 Ana Paula Silva Artur, Elaine Cristina Batista da Silva, Tuane Tayrine Mendes Cardozo, Welberth Santos Laizo, Aderjane Ferreira Lacerda, Reimar de Oliveira Lourenço DOI: 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.08

Felipe Mercês Biglia, Guilherme Antonio Bartmeyer, Luís Vitório Gulineli Fachini, Raquel da Cunha Ribeiro da Silva, Thiago Antonini Alves

DOI: 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.11

Ana Carolina Cazani, João Eduardo Guarnetti dos Santos

**DOI:** 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.12

**Capítulo 13:** Identificação de formação de etringita em concreto através de microscopia eletrônica de varredura: Estudo de caso em reator UASB......115

Vitor Lorival Kudlanvec Junior, Rafael Canalle, Tuane Karen de Laia Nunes, Elaine Cristina Rocha Conceição de Resende, Melissa Dione Salonski Correia da Silva

DOI: 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.13



<b>Capítulo 14:</b> As competências transversais nas disciplinas de projetos de instalações elétrica
Caroline Daiane Raduns, Manuel Martín Pérez Reimbold, Nilza Luiza Venturini Zampieri, Zacarias Martin Chamberlain Pravia
<b>DOI:</b> 10.36229/978-65-86127-45-4.CAP.14

ores:
-------

## Capítulo 1

### Simulação de uma planta de biodiesel utilizando óleo de soja

Victória Vieira Kopp Alexandre Denes Arruda

**Resumo:** O biodiesel é um combustível promissor renovável, produzido pela transesterificação de triglicerídeos, em meio básico. Neste trabalho, o processo foi modelado no software UniSim<sup>®</sup> Design R490. O óleo de soja é representado por uma mistura hipotética de triglicerídeos caracterizados no software, cujas propriedades foram retiradas da literatura. Foi estudado um modelo de fluxograma do processo sem a presença de água, na etapa de purificação do biodiesel, para possível implementação industrial. O biodiesel produzido possui composição dentro das normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Palavras-Chave: biodiesel, simulação, óleo de soja

#### 1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um dos principais biocombustíveis líquidos utilizados e produzidos no Brasil (Brasil, 2005). Sua combustão emite baixo teor de monóxido de carbono. Porém, possui custo elevado de produção, pois 60 a 75 % do produto final é devido ao custo da matéria-prima (MIRANDA, 2011).

No Brasil, de acordo com a Lei 11.097/2005, o biodiesel puro é adicionado obrigatoriamente ao diesel. A proporção atualmente está em 8%, sendo que a fração de biodiesel no diesel tem aumentado anualmente (Brasil, 2005). Assim, nota-se cada vez maior o consumo e necessidade de produção de biodiesel no país. A produção em grande escala é realizada em uma usina, que primeiramente pode ser simulada em softwares, auxiliando no desenvolvimento do processo sem custos financeiros (SANTANA, 2008).

A principal matéria-prima oleaginosa utilizada é a soja, pois a mesma é cultivada em grande quantidade, sendo o Brasil o segundo maior produtormundial.

(Brasil, 2005). A soja possui de 18 a 21% de óleo, ou seja, é uma fonte rica em triglicerídeos. Como o óleo natural possui alta viscosidade em relação ao diesel, é necessário converter o mesmo em biodiesel (BERGMANN,2013).

O biodiesel é produzido através da transesterificação, que é uma reação química entre os triglicerídeos presentes na matéria-prima com o metanol, estimulada por um catalisador, gerando dois produtos: o metil éster (biodiesel) e o glicerol (glicerina).

Os óleos vegetais são compostos por diferentes triglicerídeos, que são ésteres formados pelo glicerol e três moléculas de ácidos graxos. Neste trabalho considerou-se que cada triglicerídeo é composto por três moléculas iguais de ácidos graxos. De acordo com Ma e Hanna (1999), a composição mássica do óleo de soja é de 10,79% tripalmitina, 2,91% triestearina, 24,81% trioleína e 61,49% trilinoleína.

O objetivo deste trabalho é a simulação de uma planta industrial de biodiesel utilizando óleo de soja, baseado no trabalho de Vendramin(2010), produzindo o biodiesel dentro da norma da ANP.

#### 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A relação óleo e metanol recomendada é de 1:6, sendo que o pacote termodinâmico utilizado foi o Peng-Robinson Twu. A simulação do processo foi realizada no *software UniSim*® *Design*, onde foram criados novos componentes devido os triglicerídeos não estarem presentes no banco de dados do simulador. As reações de formação de biodiesel foram consideradas como reações simples, com a taxa de conversão da reação de 95%, conforme Zhang et al. (2003). O fluxograma do processo baseado no trabalho de Vendramin (2010), é mostrado na Figura .

O fluxograma na Figura 1 começa com a mistura dos reagentes, seu pré- aquecimento com vapor e o bombeio até o reator CRV-100. A saída do reator é encaminhada para o decantador (V-100), passando por um trocador de calor que irá resfriar de 60 para 30°C (temperatura de estocagem). Do decantador saem as fases leve e pesada. A fase leve deve ter seu teor de metanol corrigido de acordo com a resolução da ANP na coluna de destilação a vácuo (T-100), de onde o biodiesel pronto é obtido pelo fundo e o metanol em excesso no topo. O biodiesel final, após a coluna de destilação, é resfriado com água de resfriamento seguindo para estocagem. A fase pesada do decantador, em sua maioria glicerol, é posteriormente purificada.

Esse processo é mantido sem a presença de água, na etapa de purificação do biodiesel. O tanque de decantação pode atuar como um pulmão, permitindo que o processo não seja interrompido, caso ocorra uma parada de produção (emergência ou manutenção).

A viscosidade do biodiesel é estimada no *UniSim* através da equação de Peng-Robinson Twu, porém a mesma possui elevado erro em relação ao valor da literatura. Isso deve-se ao fato desta equação ser utilizada para petróleo e seus derivados. Assim, utilizou-se o método de predição da viscosidade do biodiesel proposto por *Allen et al.* (1999), que é uma adaptação da equação de Grundberg- Nissan, como mostra a equação1.

 $\ln v_M = \sum x_i \ln v_i + \sum x_i x_j G_{ij(1)}$ 

Como o biodiesel é composto por ésteres de ácidos graxos com estrutura parecida, eles interagem pouco entre si e se comportam como componentes isolados. Assim, o fator G é nulo, podendo-se utilizar a equação 2 para o cálculo da propriedade.

$$\ln \nu_M = \sum x_i \ln \nu_i \tag{2}$$

Knothe et al. (2006) estudaram a viscosidade de cada metil éster, exposta na Tabela 1.



Figura 1: Fluxograma do processo proposto

Tab	ela 1	L: V	iscosic	lade	dos	metil	ésteres
-----	-------	------	---------	------	-----	-------	---------

Biodiesel	Viscosidade (cSt) a 40°C
M-Linoleato	3,64
M-Oleato	4,45
M-Palmitato	4,32
M-Estearato	5,61

Fonte: Knothe et al., 2006

#### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Tabela 2 expõe os dados da composição do biodiesel obtido através da norma da ANP n° 45/2014 e do trabalho de Vendramin (2010). Observa-se que a corrente de biodiesel (17) possui 94,89% de metil ésteres, 0,1 % de glicerol e baixa concentração de metanol. A fração de glicerol e metanol se mantiveram menores que o previsto pela norma.

O valor total de metil ésteres, abaixo do especificado, pode ser aumentado modificando as condições de operação na coluna de destilação. Em especial pela diminuição da pressão do equipamento, de modo a reduzir a concentração de glicerol e metanol na corrente produto. Entretanto, avaliações devem ser realizadas utilizando outros pacotes termodinâmicos em conjunto com o Peng-Robinson Twu.

A Tabela 3 compara o resultado obtido em relação a massa específica e viscosidade exigida pela ANP nº 45/2014. As propriedades do biodiesel a partir do óleo de soja, simulada neste trabalho, estãode acordo com a norma regulamentadora e próximas ao trabalho dereferência.

#### 4. CONCLUSÃO

O biodiesel produzido através da transesterificação básica do óleo de soja com metanol, na unidade industrial estudada, possui boa aproximação com a literatura e o órgão regulador nacional.

Estudos futuros para este trabalho incluem avaliações de pacotes termodinâmicos simulados em conjunto com o indicado pela literatura, bem como a utilização de etanol em substituição ao metanol na reação

#### detransesterificação.

O simulador *UniSim® Design R490* mostrou-se uma ótima ferramenta na obtenção de informações preliminares de processo para o projeto de unidades de produção de biocombustíveis.

Tabela 2: Composição do biodiesel						
Componente (% massa)	Corrente 17	ANP	Vendramin			
Glicerol	0,1	0,25*	0,05			
Metil-oleato	23,86	-	24,64			
Metil-palmitato	9,47	-	10,78			
Metil-estereato	2,82	-	2,91			
Metil-linoleato	58,74	-	59,05			
Total metil ésteres	94,89	96,5**	97,38			
Metanol	0,0395	0,20*	0,0			

\*% máxima; \*\*%mínima.

rabela 3. i ropriedades do biodieser de oleo de soja	Га	bela	3:	Pro	priedade	s do	biodiesel	de ó	leo de soja
--	----	------	----	-----	----------	------	-----------	------	-------------

Propriedade à 30°C	Trabalho	ANP	Vendramin
Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	875,10	850 - 900	875,16
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	3,84	3,0 - 6,0	3,854

#### **5. NOMENCLATURA**

xi, fração molar do componente i da mistura

vi, viscosidade do componente i da mistura, mm<sup>2</sup>/s

Gij, fator de interação entre os componentes i ej

vM, viscosidade do biodiesel, mm<sup>2</sup>/s ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Trabalho realizado na Universidade Federal do Pampa no Departamento de Engenharia Química, Campus Bagé/RS.

#### REFERÊNCIAS

[1] Allen, C.; Watts, K. C.; Ackman, R. G.; PEGG, M. J. (1999). "Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition", Fuel, Vol. 78.

[2] Brasil (2005). Lei nr.11.097, de 13de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e dá outras providências. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll ?f=templates&fn=default.htm&vid=an p:10.1048/enu. Acesso em: julho 2017.

[3] Bergmann, J. C. Tupinamba, D.D.; Costa, O. Y. A.; Almeida, J.

[4] R. M.; Barreto, C.C.; Quirin, B.F.(2013), "Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks", Renewable and sustainable Energy Reviews, Vol. 21, p. 411 – 420.

[5] Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; RAMOS, P. L. (2006), Manual do Biodiesel, Editora Blucher, São Paulo.

[6] MA, F.; Hanna, M. A. (1999), "Biodiesel production: a review", Bioresource Technology, Vol. 70, p. 1 - 15.

[7] Miranda, J. C. C. (2011), Criação de dados, simulação e análise energética do processo de produção do biodiesel de soja, mamona e pinhão manso. Faculdade de Engenharia Química,

[8] UNICAMP, Campinas – SP, 160p. (dissertação de mestrado)

[9] Santana, G. C. S. (2008), Simulação e análise de custos na produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas – SP, 175p. (tese de doutorado)

[10] Vendramin, E. J. (2010) Modelagem, simulação e análise do processo de produção do biodiesel brasileiro. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba – PR,119 p. (dissertação de mestrado)

[11] Zhang, Y.; Dubé, M. A.; Mclean, D. D.; Kates, M. (2003). "Biodiesel production from wastecooking oil: Process design and technological assessment", Bioresource Technology, Vol. 89, pg.1-16.

### Capítulo 2

A importância do tratamento do caldo de cana-deaçúcar para a produção de açúcar e etanol

Thiago dos Santos Nunes José Roberto Delalibera Finzer

**Resumo:** O caldo de cana obtido da extração realizada na moenda apresenta-se como uma mistura complexa que contém além dos componentes comuns da cana-de-açúcar, matérias estranhas incorporadas acidentalmente ao caldo, provenientes: do corte de cana, colheita, transporte e das operações realizadas durante a etapa de moagem. O objetivo geral deste trabalho é mostrar a importância do tratamento do caldo em usina de açúcar e etanol para eliminar a maior parte das impurezas (terra, bagacilho e materiais corantes) que interferem na qualidade do açúcar (cor, resíduos insolúveis, cinzas), para evitar o crescimento bacteriano na fermentação. O caldo purificado para fabricação de açúcar, apresentou um pH inferior ao especificado e o caldo purificado para fabricação de etanol teve um pH superior em cerca de 0,2 ao especificado. O valor de 5,37.102 UFC/mL obtido no caldo purificado foi muito inferior a 107 UFC/ml, valor limite superior especificado para o caldo.

Palavras-chave: Fabricação de sacarose, Purificação do caldo, Qualidade do açúcar de cana.

\*Os autores agradecem à FAPEMIG pelo apoio disponibilizado para realização desta publicação.

#### 1. INTRODUÇÃO

O caldo de cana obtido na etapa de extração apresenta uma quantidade e qualidade variável de impurezas, que podem ser solúveis ou insolúveis. O tratamento primário do caldo tem como objetivo a máxima eliminação das impurezas insolúveis (areia, argila e bagacilho), cujos teores variam de 0,1 a 1,0%. A eliminação deste material beneficia o processo e aumenta a eficiência e a vida útil dos equipamentos instalados, contribuindo também para a obtenção de produtos finais de melhor qualidade. Os equipamentos básicos utilizados neste tratamento são: *Cush-cush*, peneiras, hidrociclones e medidores de vazão. O *cush-cush* é constituído por peneiras fixas com aberturas de 0,5 a 2,0 mm, localizado bem próximo da moenda, e tem por objetivo eliminar o material mais grosseiro em suspensão (bagacilho). O material retido, constituído principalmente de bagacilho, retorna por meio de rosca sem fim entre o primeiro e o segundo terno da moenda.

#### **2. DESENVOLVIMENTO**

Apesar do tratamento preliminar citado, o caldo de cana contém, ainda, impurezas que podem ser solúveis, coloidais ou insolúveis. Assim, o tratamento químico visa principalmente à coagulação, à floculação e à precipitação destas impurezas, que são eliminadas por sedimentação. É necessário, ainda, fazer a correção do pH para evitar inversão da sacarose (COPERSUCAR, 2004). O caldo destinado à produção de açúcar, após ser peneirado é bombeado para a coluna de sulfitação, escoando em contracorrente com o SO<sub>2</sub>. As condições de contato com o SO<sub>2</sub> devem ser tais que ao final o pH do caldo deve estar entre 4,0 e 4,5. Segue a alcalinização com leite de cal, devendo elevar o pH para 6,8 e 7,2, aquecendo-se para ocorrer a separação do precipitado por decantação. Após a decantação, o caldo segue para a seção de evaporação enquanto o lodo decantado é filtrado (USHIMA, 1990). A Figura 1 apresenta um esquema geral das várias etapas de tratamento do caldo para fabricação de açúcar e em seguida será explicado cada uma das etapas:



A sulfitação é realizada usualmente em uma coluna de absorção que possui, em seu interior, pratos perfurados. O caldo é bombeado na parte superior da torre e escoa por gravidade através dos pratos em contracorrente com o  $SO_2$  gasoso, aspirado por um exaustor ou ejetor instalado no topo da coluna. Devido à grande solubilidade do  $SO_2$  na água, pode-se obter uma absorção de até 9,5% com este equipamento. O  $SO_2$  gasoso é produzido na usina por queima do enxofre com ar, em fornos especiais, ocorrendo a reação:

A sulfitação tem como objetivos principais: inibir reações que causam formação de cor; a coagulação de colóides solúveis; formar precipitado de CaSO<sub>3</sub> (sulfito de cálcio); diminuir a viscosidade do caldo e, consequentemente, do xarope, massas cozidas e méis, facilitando as operações de evaporação e cozimento. O consumo médio de enxofre pode ser estimado em 250 a 500 g/tonelada de cana.

A calagem trata da etapa de adição do leite de cal (Ca [OH]<sub>2</sub>) ao caldo, elevando seu pH a valores da ordem de 6,8 a 7,2. A calagem é realizada em tanques, em processo contínuo ou descontínuo, objetivando o controle do pH final. O leite de cal também é produzido na própria usina por dissolução da cal virgem (CaO) em tanques apropriados (piscinas de cal) ou hidratadores de cal segundo a reação:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca (OH)_2 + calor.$$

O Ca(OH)<sub>2</sub> produzido apresenta uma concentração de 3º a 6º "Baumé" antes de ser adicionado ao caldo. Esta etapa tem por objetivo a eliminação de corantes do caldo, a neutralização de ácidos orgânicos e a formação de sulfito e fosfato de cálcio, produtos que, ao sedimentarem, arrastam impurezas presentes no líquido. O consumo da cal (CaO) varia de 500 a 1.000 g/tonelada de cana, segundo o rigor do tratamento exigido.

O aquecimento do caldo é realizado em trocadores de calor casco-tubo, escoando vapor de água saturado no lado do casco. O caldo é aquecido a aproximadamente 105°C, com a finalidade de acelerar e facilitar a coagulação e floculação de colóides e não açúcares protéicos, emulsificar graxas e ceras, ou seja, aumentando a eficiência da decantação e possibilitar a degasagem do caldo (COPERSUCAR, 2004).

Quando o caldo não é devidamente "flasheado", as bolhas de ar permanecem dissolvidas no caldo ou oclusas no bagacilho dificultando a sua separação. Desta forma o caldo deve ser aquecido de 103 a 110°C e enviado a um balão de flash para eliminar o ar contido no caldo. Em várias instalações é bastante comum encontrar o balão de flash subdimensionado com prejuízos na separação de gases (PROENG, 2019). A decantação é a etapa de purificação do caldo, onde ocorre a remoção das impurezas floculadas. O decantador possui vários compartimentos (bandejas), com a finalidade de aumentar a superfície de decantação, como mostra a Figura 2.





O caldo decantado é retirado na parte superior de cada compartimento e enviado ao setor de evaporação para concentração. As impurezas sedimentadas, com uma concentração de sólidos de aproximadamente 10º Brix, constituem o lodo retirado do decantador pelo fundo e enviado ao setor de filtração para recuperação do açúcar nele contido. O tempo de residência do caldo no decantador, dependendo do tipo de equipamento empregado, varia de 15 minutos a 4 horas, e a quantidade de lodo obtida representa de 15 a 20% da massa do caldo que entra no decantador.

Antes de ser enviado aos filtros rotativos (Figura 3) ou aos filtros prensas (Figura 4), o lodo retirado do decantador recebe a adição de aproximadamente 3 a 5 kg de bagacilho/tonelada de cana, que age como auxiliar de filtração. Esta filtração objetiva recuperar o açúcar contido no lodo, possibilitando que retorne ao processo na forma de caldo filtrado. O material retido no filtro recebe o nome de torta e é enviado à lavoura para ser utilizado como adubo. É importantíssimo controlar a perda de açúcar na torta, pois seu valor não deve ser superior a 1% (COPERSUCAR, 2004).







#### **3. OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho é mostrar a influência do tratamento do caldo para a produção de açúcar e etanol, considerando a dosagem da cal, para diminuição de impurezas e desenvolvimento bacteriano, visando um melhor rendimento na fermentação e na fabricação de açúcar, comparando os resultados de uma usina sucroalcooleira situada no Triângulo Mineiro, com os da literatura.

#### 4. METODOLOGIA

A metodologia usada neste estudo, consiste no processamento industrial de cana-de-acúcar. Durante o processo tem-se dois tipos distintos de caldo: o caldo primário que é referente a extração de aproximadamente 70% do caldo da cana no primeiro terno da moenda e o secundário que extraído nos demais ternos da moenda usando água com agente de extração. O caldo primário é aquecido por troca de calor com a vinhaça da destilação e depois com o condensado dos evaporadores até a temperatura de 100°C. A etapa de tratamento do caldo, inicia-se com a sulfitação, seguindo a adição de cal para corrigir o pH, valores esses diferentes para a fabricação de açúcar que é em torno de 7,2 para não oxidar o caldo e 6,8 no máximo para a produção de álcool, reduzindo a proliferação de bactérias. O efeito químico consiste na neutralização de ácidos orgânicos e formação de sulfito e fosfato de cálcio e reação com substâncias graxas formando sabões insolúveis que sedimentam. Na caleação usa-se um polímero que é responsável pela floculação da terra dispersa no caldo, que é concentrada no decantador e uma peneira separa partículas residuais. Segue-se a troca de calor em aquecedores até 105ºC e em um balão de flash por diminuição de pressão ocorre ebulição e elimina bolhas de ar prejudiciais à decantação, como consequência a temperatura diminui para 99ºC. A adição de polieletrólitos tem função de facilitar a clarificação do caldo pelo aumento da densidade e o tamanho das partículas, facilitando a precipitação. O caldo é peneirado em peneiras estáticas para separação de resíduos de bagaço no caldo. Em trocadores de calor com vapor o caldo é aquecido, alimenta um balão de expansão, ocorre evaporação de água e aumento do brix do caldo. O resíduo sedimentado que representa de 15 a 20% da massa do caldo que alimenta o decantador é filtrado em filtro rotativo a vácuo ou filtro prensa, sendo o último mais usado na atualidade. O filtrado é enviado para o tanque de caldo misto ou secundário da moenda e tem o pH corrigido para 6,8 com o objetivo de eliminar e também evitar a proliferação de bactérias. O processamento do caldo secundário é similar ao do caldo primário e ao final é enviado para fermentação.

#### **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na Tabela 1, são relatados os resultados do tratamento de caldo que foram analisados em um laboratório da usina para o monitoramento e correções no processo para produção de açúcar e etanol com qualidade e eficiência.

#### 6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados da Tabela 1, o caldo purificado para fabricação de açúcar, apresentou um pH ligeiramente inferior ao especificado e o caldo purificado para fabricação de etanol teve um pH superior em cerca de 0,2 ao especificado. Isso indica que ações de correção devem ser efetuadas para obtenção dos parâmetros especificados na obtenção de qualidade dos produtos.

Portanto, na fabricação de açúcar a dosagem de cal deve ser aumentada, enquanto, na fabricação de etanol deve ser reduzida. Conforme especificado pela COPERSUCAR (2004), a pol da torta de filtro está bem acima do especificado (máximo de 1%) com 1,41% de açúcar. Isso pode ser resultado de excesso de quantidade de cana processada na moagem o que acarreta a vazão do caldo acima do projetado, ocorrendo maior perda de sacarose. Portanto, um aumento de processamento de cana pode acarretar perda de matéria-prima. O aumento da vazão de água dilui o lodo o que acarreta menor perda. Deve-se destacar que a filtração foi efetuada em filtro prensa com desempenho diferente de filtros rotativos. Por meio de técnicas de tratamento de caldo usadas neste estudo obteve a contagem de unidade formadoras de colônias de 5,37.10<sup>2</sup> UFC/mL o que foi muito inferior a 10<sup>7</sup> UFC/ml valor limite superior especificado para o caldo. Isso significa que o tratamento do caldo está adequado no controle microbiológico do estudo atual (COPERSUCAR, 2004).

TRATAMENTO DO CALDO				
DESCRIÇÃO	UNIDADE	RESULTADO		
pH do caldo dosado	-	6,81		
Caldo clarificado para produção de açúcar	-	-		
рН	-	7,09		
Brix	%	14,23		
%ART	%	13,71		
Pol	%	12,25		
Pureza	°S	86,07		
Caldo clarificado para produção de etanol	-	-		
рН	-	6,98		
Brix	%	9,27		
%ART	%	8,74		
Pol	%	7,72		
Pureza	°S	83,47		
Caldo filtrado no filtro prensa	-	-		
рН	-	7,27		
Brix	%	7,27		
Torta Filtro	-	-		
Pol	%	1,41		
Umidade	%	69,84		
AR	%	0,068		
ART	%	1,57		
pH do lodo	-	7,42		
Brix do lodo	%	11,04		
Concentração do lodo	%	49,29		
Caldo Misto sem tratamento (plaqueamento)	UFC/mL	1,10 .108		
Caldo misto após o tratamento (plaqueamento)	UFC/mL	5,37·10 <sup>2</sup>		

Tabala 1	Dogultadaa	dag análigag	noolinodoo	om laboratória
rabela r -	Resultations	uas ananses	realizadas	em laboratorio.
1 40 014 1	1.00000000	and anano oo	roundance	0111 10001 0001 10

#### REFERÊNCIAS

[1] Proeng. Projetos e desenvolvimentos de equipamentos S/C LTDA. p. 26. Acesso em: 18 abr. 2019.

[2] Coopersucar. Fundamentos de processamento de açúcar e álcool. Piracicaba: CTC, CD ROM, 2004.

[3] Ushima, A.K., Ribeiro, A.M.M., Souza, M.E.P., Santos N.F. Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool. São Paulo, IPT, 796p., 1990.

### Capítulo 3

### Adsorção de Rodamina B em ZIF-8 e ZIF-67: Efeito nas estruturas

Diogo Pierre Alves Rodrigues Tellys Lins Almeida Barbosa Meiry Glaucia Freire Rodrigues

Resumo: Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) e Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) já foram usadas como adsorventes na adsorção de corante Rodamina B. No entanto, ainda não foi verificado o efeito da adsorção nas estruturas. É importante verificar a integridade estrutural com o intuito de estabelecer planos de regeneração do adsorvente para reutilização. Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho foi verificar o efeito da adsorção de corante Rodamina B nas estruturas metalorgânicas ZIF-8 e ZIF-67. As ZIFs foram sintetizadas por método solvotérmico a temperatura ambiente 25 °C, caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), e aplicadas como adsorventes em processo de separação por adsorção de Rodamina B de soluções aquosas. A remoção foi realizada em sistema de banho finito (ou batelada) a temperatura ambiente 25C com solução de corante de 14,6 mg.L-1 (pH 6) e tempo de agitação 2 h. O efeito da adsorção do corante nas estruturas foi avaliado por meio da caracterização por Difração de Raios X, Espectroscopia na Região do Infravermelho, cálculo da cristalinidade relativa, estimativa do tamanho médio das partículas e dos parâmetros de cela unitária. As ZIFs foram sintetizadas com sucesso em nível de laboratório e suas fases foram confirmadas por DRX e IV. Foi realizada uma abordagem crítica do desempenho dos nanomateriais na remoção do corante. As ZIFs mantiveram sua estrutura após o processo de remoção e, consequentemente, é possível planejar o tratamento desses adsorventes para a reutilização em novas bateladas ou para a recuperação do corante.

Palavras-chave: Separação, Corante, Zeolitic Imidazolate Frameworks, Metal-organic framework, Caracterização.

#### 1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil libera a maior quantidade de efluentes com corantes. A indústria de tingimento, a indústria de papel e celulose e a indústria de curtumes e tintas também são conhecidas por produzir grandes quantidades desses resíduos (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). Os corantes presentes na água têm efeitos desfavoráveis na vida humana e ameaçam a fauna e a flora, porque são tóxicos (BISWAS et al., 2007) e carcinogênicos (GUPTA; SUNDARRAJAN; RAO, 2003).

As águas residuais não podem ser eliminadas sem tratamento prévio porque têm um impacto prejudicial na vida terrestre e marinha, resultando em desequilíbrio ecológico e poluição. O aumento da sensibilidade à proteção ambiental levou ao aumento da pressão regulatória sobre o tratamento de efluentes, impondo severas limitações às concentrações de poluentes antes da descarga no meio ambiente (HELMER; HESPANHOL, 1997; MANAHAN, 2000).

Uma das técnicas aplicadas para a eliminação de moléculas de corantes orgânicos das águas residuais é a adsorção (DEĞERMENCI et al., 2019). Esse tratamento tem atraído muita atenção devido a sua facilidade de operação, simplicidade e eficiência (ASFARAM et al., 2015).

Os nanomateriais são conhecidos como adsorventes eficazes para a remoção de corantes de solução aquosa devido à sua área superficial específica extremamente elevada e à eliminação eficiente, pois pequenas quantidades deles são necessárias para o processo (TAN et al., 2015). Processos de adsorção com materiais porosos, por exemplo, zeólitas, carvão ativado, sílica gel, estruturas metalorgânicas (*Metalorganic frameworks* – MOFs), têm atraído muita atenção neste campo durante as últimas décadas. As estruturas metalorgânicas com numerosos sítios ativos, porosidade uniforme e diversidade de estrutura estão surgindo como um dos adsorventes mais promissores para purificação de água (HASAN; JHUNG, 2015; LI, S. et al., 2016).

Estruturas metalorgânicas são materiais cristalinos porosos altamente ordenados, possuem grande potencial para proporcionar alta seletividade e alta permeabilidade devido ao seu tamanho uniforme de poros para peneiramento molecular agudo e alta porosidade para rápida taxa de transporte (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004).

*Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIF) é uma das classes mais importantes dessas estruturas metalorgânicas. Entre elas existem a *Zeolitic Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) e a *Zeolitic Imidazolate Framework-67* (ZIF-67) que exibem excepcional estabilidade e flexibilidade química e são construídas de zinco (ZIF-8) e cobalto (ZIF-67), respectivamente, e ligante 2-metilimidazol com uma topologia do tipo sodalita. São isoestruturas que diferem apenas do metal ligante (Zn para a ZIF-8 e Co para a ZIF-67). Elas possuem tamanho de poro de cerca de 0,34 nm (PARK et al., 2006; BANERJEE et al., 2008; GROSS; SHERMAN; VAJO, 2012).

A Rodamina B é um dos mais importantes corantes orgânicos solúveis em água (50 g.L<sup>-1</sup>), que tem sido amplamente utilizada como corante nas indústrias têxtil e alimentar (ALESSO et al., 2012). Devido às suas propriedades fluorescentes, é útil como um marcador patológico em testes de laboratório (MEHRDAD; HASHEMZADEH, 2010). É nociva ao ser humano e aos animais e causa irritação na pele, olhos e trato respiratório (WANG et al., 2015). Também tem sido considerada como tóxica e potencialmente carcinogênica (RESPICIO; HEITZ, 1981). Este corante prejudicial é apresentado como um sólido verde ou pó vermelho, apresenta coloração rósea em solução aquosa (ALESSO et al., 2012).

A molécula do corante Rodamina B é cerca de 1,23 nm em tamanho (FAN et al., 2014), pouco maior que o tamanho da abertura de poro das ZIFs. Portanto, as ZIFs podem restringir as moléculas do corante difundidas na sua estrutura interna de poros, mas os locais de adsorção ativa abundantes poderiam estar disponíveis em sua superfície externa hidrofóbica (BURTCH; JASUJA; WALTON, 2014). Considerando a flexibilidade das ZIFs, a Rodamina B pode ter uma chance de entrar na estrutura (TRAN et al., 2019).

ZIF-8 e ZIF-67 já foram usadas como adsorventes na remoção por adsorção de corantes aniônicos (alaranjado de metila, vermelho Congo), catiônicos (azul de metileno) e neutros (Rodamina B) de soluções aquosas (FAN et al., 2014; FENG et al., 2016; LI, Y. et al., 2016; DU et al., 2017; LIU et al., 2018; TU et al., 2018; TRAN et al., 2019). Porém, ainda não foi verificada a influência da adsorção do corante Rodamina B nas estruturas. É importante verificar a integridade estrutural do material pós adsorção com o intuito de estabelecer planos de regeneração do adsorvente para futuro reuso.

Diante de toda essa abordagem, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência da adsorção de corante Rodamina B nas estruturas metalorgânicas ZIF-8 e ZIF-67. As ZIFs foram sintetizadas por método solvotérmico a temperatura ambiente 25 °C, caracterizadas por Difração de Raios X e Espectroscopia na Região do Infravermelho, e aplicadas como adsorventes em processo de separação por adsorção de Rodamina B de soluções aquosas. A remoção foi realizada em sistema de banho finito (ou batelada) a temperatura ambiente 25 °C com solução de corante de 14,6 mg.L-1 (pH 6) e tempo de agitação 2 h. O efeito da adsorção do corante nas estruturas foi avaliado por meio da caracterização por Difração de Raios X, Espectroscopia na Região do Infravermelho, cálculo da cristalinidade relativa, estimativa do tamanho médio da partícula e dos parâmetros de cela unitária.

#### 2. METODOLOGIA

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG). Recentemente, muitos trabalhos do LABNOV têm se concentrado significativamente no desenvolvimento de nanomateriais para o tratamento de efluentes (RODRIGUES et al., 2018; BARBOSA; RODRIGUES; RODRIGUES, 2019; BARBOSA et al., 2019; SILVA et al., 2019).

Todos os produtos químicos e solventes foram comprados de fornecedores comerciais e usados como recebidos (sem purificação adicional) e incluíram nitrato de zinco hexaidratado (Acros Organics, 98 %), nitrato de cobalto hexaidratado (Sigma-Aldrich, 98 %), 2-metilimidazol (Aldrich, 99 %), álcool metílico P. A. (Neon, 99,9 %), Rodamina B P. A. (VETEC). Água destilada foi feita no laboratório.

#### Síntese da ZIF-8

A estrutura metalorgânica ZIF-8 foi sintetizada por um método de precipitação rápida em soluções metanólicas à temperatura 25 °C de acordo com a metodologia relatada na literatura (CRAVILLON et al., 2009). Solução (A): nitrato de zinco hexaidratado (1,47 g, 4,94 mmol) foi dissolvido em metanol (100 mL) e permaneceu sob agitação durante 30 minutos com uma barra magnética. Solução (B): 2-metilimidazol (3,25 g, 39,58 mmol) foi dissolvido em metanol (100 mL) e permaneceu sob agitação durante 30 minutos com uma barra magnética. Solução durante 30 minutos com uma barra magnética. A solução (B) foi vertida na solução (A). Em seguida, misturou-se e agitou- se magneticamente à temperatura ambiente 25 °C durante 1 hora. A mistura tornou-se rapidamente turva (aspecto de dispersão coloidal leitosa) com composição molar de Zn<sup>2+</sup>: 2- metilimidazol: metanol = 1:8:1001. Os nanocristais de ZIF-8 resultantes foram recolhidos por centrifugação (3400 rpm/15 minutos) utilizando uma centrífuga de velocidade fixa Cole- Parmer. O sobrenadante foi removido e armazenado. O precipitado foi cuidadosamente lavado com metanol e centrifugado. Os nanocristais foram secos em estufa (Quimis) a 60 °C por 24 horas e obteve-se ZIF-8 na forma pó com cor branca.

#### Síntese da ZIF-67

Um protocolo de síntese relatado por Li et al. (2014) foi tomado como referência. O procedimento foi semelhante ao de síntese da ZIF-8. A diferença foi que para a Solução (A) foi utilizado nitrato de cobalto hexaidratado (1,47 g, 5,05 mmol). A mistura (A + B) com composição molar de Co<sup>2+</sup>: 2-metilimidazol: metanol = 1:8:979 também foi agitada magneticamente à temperatura ambiente 25 °C durante 1 hora. Por fim, obtiveram-se nanocristais ZIF-67 na forma pó com cor violeta. Um fluxograma esquemático simples dos procedimentos das sínteses está mostrado na Fig. 1.



#### FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DA ZIF-8 E DA ZIF-67

#### Caracterização

#### Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas através do método do pó a temperatura ambiente 25 °C empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 (2 $\theta$ ) e tempo por passo de 1 s com velocidade de varredura de 2 ° (2 $\theta$ )/min, com ângulo 2 $\theta$  percorrido de 5 ° a 40 °.

#### Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As amostras foram analisadas na faixa de varredura de 4000 cm<sup>-1</sup> a 520 cm<sup>-1</sup> em espectrofotômetro de infravermelho Agilent Technologies (Cary 600 Series).

#### Cristalinidade relativa

O percentual de cristalinidade pode ser determinado através da soma das áreas dos picos escolhidos (alguns picos ou intervalo de picos) para o material em análise, dividido pela soma das áreas dos mesmos picos de uma amostra referida como padrão (DEMIR et al., 2014; ŞAHIN; TOPUZ; KALIPÇILAR, 2018; MALEKMOHAMMADI et al., 2019).

As cristalinidades relativas das amostras foram calculadas com base na área dos picos 011, 112, 222 em ângulos de Bragg entre 7 e 20 °. A soma das áreas dos picos (011, 112 e 222) das ZIFs sintetizadas foram designadas como referências com 100 % de cristalinidade e as cristalinidades relativas das outras amostras pós adsorção de Rodamina B foram determinadas em relação à amostra de referência (padrão). Utilizou-se a Equação 1 para os cálculos (SOUSA JÚNIOR et al., 2014):

Cristalinidade relativa (%) = 
$$\frac{\Sigma \text{ Area dos picos 011, 112, 222 (amostra)}}{\Sigma \text{ Área dos picos 011, 112, 222 (padrão)}} \times 100 Equação 1$$

#### Estimativa do tamanho das partículas: Equação de Scherrer

A partir da análise de um difratograma comum da ZIF-8 ou da ZIF-67, ambas isoestruturais (GROSS; SHERMAN; VAJO, 2012), conclui-se que a intensidade dos picos de valores de posições 20 atribuídos aos planos hkl = 011, 112, 222, são maiores que a dos outros picos, e isso indica uma orientação favorável nessas direções, com destaque na direção hkl = 011 de maior intensidade. Portanto, estas posições 20 foram utilizadas para estimar o tamanho médio da partícula D<sub>hkl</sub> da ZIF-8 e da ZIF-67 nesses planos utilizando a equação de Scherrer (Equação 2) (BURTON et al., 2009).

$$D_{hkl} = \frac{K \times \lambda_{CuK\alpha}}{\beta_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}}$$
 Equação 2  
;ão 2

Onde:  $D_{hkl}$  é a dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração (Å); K é a constante de Scherrer de proporcionalidade, assumido como 0,9 porque não se conhece o formato da partícula experimental (AMARANTE et al., 2016);  $\lambda_{CuK\alpha}$  é comprimento de onda da radiação empregada em ångström, 1,54056 Å (VENKATESWARLU et al., 2014);  $\Box_{hkl}$  é a largura a meia altura do pico hkl corrigido (rad) (SILVA et al., 2011);  $\Box_{hkl}$  é o ângulo de Bragg do plano cristalino hkl (rad).

Por último realizou-se a conversão de unidade ångström para nanômetro e foram calculadas as médias aritméticas entre os três valores  $D_{hkl}$  ( $D_{011}$ ,  $D_{112}$ ,  $D_{222}$ ) e o cálculo do desvio padrão:  $D_{médio} \pm \sigma$  (nm).

#### Determinação dos parâmetros de cela unitária e volume

Os parâmetros de rede a, b e c da cela unitária e o volume da cela unitária da fase cristalina presente nas ZIFs podem ser estimados aplicando-se as Equações 3 e 4 sabendo-se que as celas unitárias são pertencentes ao sistema cristalino cúbico (PARK et al., 2006).

$\frac{1}{d_{(hkl)}^{2}} = \frac{h^{2}}{a^{2}} + \frac{k^{2}}{b^{2}} + \frac{l^{2}}{c^{2}}$	Equação 3
V=a×b×c	Equação 4

Onde:  $d_{(hkl)}$  é a distância entre os planos de índice (hkl); h, k e l são os índices do plano cristalográfico ou índices de Miller; a, b, e c são os parâmetros de rede da cela unitária (Å); V é o volume da cela unitária (Å<sup>3</sup>).

Os seguintes passos foram seguidos:

1- Calculou-se a distância d<sub>(hkl)</sub> entre os planos de índice hkl = 002 com a Lei de Bragg (HART, 1981) utilizando valor de posição 20 experimental (referente ao plano 002) e o valor de  $\lambda CuK\alpha$ .

2- Utilizou-se a Equação 3 para determinar o valor de c (Å) a partir de d<sub>(hkl)</sub> e os índices hkl = 002.

3- Os valores de a e b foram considerados iguais ao valor de c porque os valores dos parâmetros teóricos (a, b, c) também são iguais (sistema cristalino cúbico).

4- Utilizou-se a Equação 4 para determinar o valor de V (Å<sup>3</sup>). Calcularam-se a percentagem de erro (% Erro) entre os valores teóricos e estimados de a, b, c e V.

Os padrões de referência utilizados foram os dados de cristal único da ZIF-8 e da ZIF-67 depositados no *Cambridge Structural Database* (CSD), *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDS), Reino Unido. Referência de CSD de inscrição 602542 para ZIF-8: a = b = c = 16,991 Å;  $V = 4905,2 \text{ Å}^3$ . Referência de CSD de inscrição 671073 para ZIF-67: a = b = c = 16,9589 Å;  $V = 4877,45 \text{ Å}^3$ .

#### Separação por adsorção do corante Rodamina B em ZIF-8 e ZIF-67

A Rodamina B foi dissolvida em água destilada para obter soluções padrão com diferentes concentrações iniciais (0,5-18 mg.L<sup>-1</sup>). De acordo com a Lei Lambert-Beer, a leitura da absorbância das soluções foi realizada com comprimento de onda de absorção máxima 554 nm (ZHANG et al., 2018) para detecção da Rodamina B em espectrômetro UV- VIS 1600 (Pró-Análise) de absorção na região do ultravioleta-visível. Foi construída uma curva de calibração absorbância *versus* concentração do corante. O gráfico da curva foi representado, permitindo o cálculo do coeficiente de absortividade de acordo com a Lei Lambert-Beer, por ajuste linear. A partir da curva foi possível determinar a concentração do corante das amostras.

A adsorção do corante Rodamina B sobre as ZIFs foi investigada utilizando sistemas de banho finito (adsorção do tipo batelada): massa de adsorvente (0,050 g) e tempo de agitação (2 h), que possibilitaram observar as variáveis de resposta: percentagem de remoção total (% Rem) e capacidade de remoção (q<sub>eq</sub>, mg de corante.g<sup>-1</sup> de ZIF). Todos os sistemas de adsorção foram realizados em triplicata sob temperatura ambiente 25 °C.

Os ensaios consistiram na adição de ZIF à solução aquosa de Rodamina B com concentração de 14,6 mg.L<sup>-1</sup> (pH 6). Após isso, as amostras foram agitadas com velocidade constante de 200 rpm por 2 h. Em seguida, as fases sólida e líquida foram separadas por centrifugação (3400 rpm/5 minutos) e a absorbância da fase líquida foi analisada com comprimento de onda de 554 nm. Através da curva de calibração foi possível determinar a concentração das amostras após o processo de separação por adsorção. A fase sólida foi separada por filtração, seca a temperatura ambiente 25 °C e caracterizada por DRX e IV. A percentagem de remoção total de corante Rodamina B (% Rem) e a capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) foram calculados com base nas equações 6 e 7, respectivamente:

% Rem=(1- C/C <sub>0</sub> )×100	Equação 6
$q_{eq} = (V/m) \times (C_0 - C)$	Equação 7

Em que: % Rem: percentagem de remoção total de corante;  $q_{eq}$ : capacidade de remoção (mg de corante.g<sup>-1</sup> de ZIF); V: volume de solução aquosa de corante (L); m: massa de ZIF (g); C<sub>0</sub>: concentração inicial da solução de corante (mg.L<sup>-1</sup>); C: concentração final remanescente de corante pós adsorção (mg.L<sup>-1</sup>).

#### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nas Fig. 2 e Fig. 3 estão apresentados os padrões DRX das estruturas metalorgânicas ZIF-8 e ZIF-67 sintetizadas e após o processo de adsorção de corante Rodamina B, respectivamente, com os picos característicos identificados pelos índices de Miller (hkl).



Foi possível verificar que os padrões DRX da ZIF-8 (Fig. 2) e da ZIF-67 (Fig. 3) concordam com os padrões teóricos obtidos a partir dos dados de cristal único (PARK et al., 2006; BANERJEE et al., 2008), o que evidencia que os materiais sintetizados são altamente cristalinos. Os padrões combinam bem com os da literatura para ZIF-8 e ZIF-67 (PARK et al., 2006; CRAVILLON et al., 2009; BANERJEE et al., 2008; GROSS; SHERMAN; VAJO, 2012; LI et al., 2014) indicando que as amostras têm fase pura e confirmando que as estruturas metalorgânicas foram bem sintetizadas. As intensidades dos picos atribuídos aos planos (011), (112), (222), foram muito maiores que as dos outros picos, indicando uma orientação favorável nessas direções (GROSS; SHERMAN; VAJO, 2012).

As Tabelas 1 e 2 apresentam os índices de linhas de difração, as posições (20) dos picos e as distâncias  $d_{(hkl)}$  entre os planos de índice hkl dos padrões de DRX experimentais e dos padrões simulados por Park et al. (2006) e Banerjee et al. (2008) a partir da estrutura cristalina única da ZIF-8 e da ZIF-67, respectivamente. Os dados com asterisco (\*) foram coletados da obra de Gross, Sherman e Vajo (2012).

		2θ			d(hk)	
hkl	Simula	Sintetiz	Após	Simulad	Sintetiz	Após
	dos	ado	adsorção	05	ado	adsorção
011	7,35	7,64	7,30	12,014	11,571	12,109
002	10,4	10,7	10,28	8,496	8,268	8,605
112	12,75	13,02	12,58	6,937	6,799	7,036
022	14,73	15,00	14,50	6,007	5,906	6,109
013	16,48	16,76	16,38	5,373	5,290	5,411
222	18,07	18,32	17,90	4,905	4,843	4,955
114	22,18	22,38	21,94	4,005	3,972	4,051
233	24,55	24,82	24,38	3,622	3,587	3,651
224*	25,69	25,90	25,52	3,468*	3,440	3,490
134	26,73	27,00	26,52	3,332	3,302	3,361
044	29,72	29,96	29,52	3,004	2,982	3,026
334	30,65	30,86	30,48	2,914	2,897	2,933
244	31,57	31,84	31,40	2,832	2,810	2,849
235	32,46	32,66	31,30	2,756	2,742	2,858

TABELA 1 – POSIÇÕES 20 DE DRX E d(hkl) TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS ZIF-8

		2θ			d(hkl)	
hkl	Simulados	Sintetizado	Após adsorção	Simulados	Sintetizado	Após adsorção
011	7,37	7,28	7,28	11,992	12,143	12,143
002	10,43	10,32	10,32	8,479	8,572	8,572
112	12,79	12,64	12,64	6,923	7,003	7,003
022	14,77	14,64	14,6	5,996	6,051	6,067
013	16,53	16,36	16,34	5,363	5,418	5,425
222	18,12	17,96	17,96	4,896	4,939	4,939
114	22,24	22,02	22,04	3,997	4,037	4,033
233	24,62	24,40	24,38	3,616	3,648	3,651
224*	25,73	25,54	25,52	3,462	3,488	3,490
134	26,80	26,58	26,58	3,326	3,353	3,353
044	29,80	29,58	29,58	2,998	3,020	3,020
334	30,74	30,50	30,48	2,908	2,931	2,933
244	31,65	31,42	31,38	2,826	2,847	2,851
235	32,55	32,30	32,28	2,751	2,771	2,773

TABELA 2 – POSIÇÕES 20 DE DRX E d(hkl) TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS ZIF-67

As posições (2 $\theta$ ) dos picos e as distâncias d<sub>(hkl)</sub> entre os planos de índice hkl dos padrões DRX experimentais e dos padrões simulados a partir da estrutura cristalina única das ZIFs mostraram excelente concordância, reforçando ainda mais que as amostras sintetizadas são ZIF-8 e ZIF-67, e que após adsorção mantiveram as suas estruturas. Os desvios surgidos são provavelmente devidos à coleta de dados da estrutura de cristal único em temperaturas baixas ( $-120 \ ^{\circ}C$  para ZIF-67 e  $-15 \ ^{\circ}C$  para ZIF-8) e à coleta dos dados deste trabalho a temperatura ambiente 25  $\ ^{\circ}C$ . Portanto, constata-se que houve integridade estrutural das ZIFs após a adsorção, pois nenhuma mudança significativa foi encontrada nos padrões DRX simulados em comparação com os padrões experimentais, indicando que as ZIFs foram estáveis durante a remoção de corante Rodamina B de solução aquosa. Porém, foi possível observar uma pequena redução nas intensidades dos picos e, portanto, na cristalinidade das amostras.

Nas Fig. 4 e Fig. 5 estão apresentados os espectros IV das estruturas metalorgânicas ZIF-8 e ZIF-67 sintetizadas e após o processo de adsorção de corante Rodamina B, respectivamente.







Os espectros IV das ZIFs foram obtidos para confirmar os grupos funcionais presentes nas partículas. As bandas foram atribuídas principalmente ao ligante 2-metilimidazol. Na Fig. 4 os espectros da ZIF-8 apresentam duas bandas a 3134 e 2927 cm<sup>-1</sup> referentes ao estiramento para o C–H aromático e as ligações

C-H alifáticos, respectivamente, e a banda em torno de 1583 cm<sup>-1</sup> está relacionado ao alongamento C=C. As bandas compreendidas na região entre 1100 e 1400 cm<sup>-1</sup> representam as bandas de adsorção C–N. A banda de estiramento do Zn–N é verificada em torno de 420 cm<sup>-1</sup>. Porém, a faixa de varredura das análises foi de 520 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup> e não foi possível observar essa banda (PARK et al., 2006; ORDOÑEZ et al., 2010).

Na Fig. 5 existem bandas de absorção em aproximadamente 660 cm<sup>-1</sup> e 1600 cm<sup>-1</sup>, correspondendo à vibração de estiramento de C–N em 2-metilimidazol. A banda em torno de 1440 cm<sup>-1</sup> é devido à vibração de alongamento da ligação C–N (GUAN et al., 2017). Este resultado está em concordância com o trabalho desenvolvido por Truong et al. (2015). Uma banda típica a 420 cm<sup>-1</sup> é atribuída à ligação Co–N. Porém, a faixa de varredura das análises foi de 520 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup> e não foi possível observar essa banda. Além disso, a ausência de bandas superiores a 1700 cm<sup>-1</sup> confirma a ausência de moléculas de ligantes que não reagiram nos materiais (ZANON et al., 2017). Verifica-se no espectro da ZIF-67 pós adsorção a presença de novas bandas. As bandas encontradas para Rodamina B foram 3634 a 3137 cm<sup>-1</sup>, e 827 (deformação de C–H) (DAS; BHATTACHARYYA, 2014).

Nas Fig. 6 e 7 encontram-se os resultados da percentagem de remoção total e capacidade de remoção de Rodamina B, respectivamente. Os parâmetros dos ensaios foram 0,050 g de adsorvente, 0,050 L de adsorbato (solução aquosa de Rodamina B com  $C_0 = 14,6$  mg.L<sup>-1</sup>, pH 6), tempo de agitação 2 h, 200 rpm de agitação, temperatura ambiente 25 °C.



A percentagem de remoção foi de  $20,75 \pm 2,06$  % de Rodamina B utilizando a ZIF-8 e de  $19,78 \pm 0,98$  % utilizando a ZIF-67 (Fig. 6). As capacidades de remoção foram:  $3,05 \pm 0,30$  mg de corante para cada g de ZIF-8, e  $2,86 \pm 0,14$  mg de corante para cada g de ZIF-67 (Fig. 7).

A remoção de corantes orgânicos por adsorção utilizando adsorventes MOFs em fase líquida é um processo complexo, geralmente influenciado pela adsorção seletiva de tamanho de poros do material e por mecanismos de interações, tais como interação ácido-base, pontes de hidrogênio, interação  $\pi-\pi$ , interação hidrofóbica e interação eletrostática (HASAN; JHUNG, 2015; LI, S. et al., 2016). Uma vez que o tamanho da molécula do corante Rodamina B (1,23 nm) é pouco maior que o tamanho de poro do ZIF-8 (1,16 nm), a atração eletrostática parece ser o fator predominante que determinou a capacidade de adsorção.

ZIF-8 e ZIF-67 são MOFs isoestruturais (LI, Y. et al., 2016), a diferença entre essas estruturas é o íon metálico tetraédrico que é utilizado para a formação da estrutura tipo sodalita, sendo cobalto para ZIF-67 e zinco para ZIF-8. Segundo Du et al. (2017), nenhum grupo funcional significativo que pudesse construir pontes de hidrogênio poderia ser encontrado no corante catiônico Rodamina B, resultando em má combinação com ZIF-67. Portanto, evidencia-se que o mecanismo de interação de pontes de hidrogênio

entre Rodamina B e as ZIFs neste trabalho foi fraco. A repulsão eletrostática entre o corante catiônico e as ZIFs carregadas positivamente resultou em capacidades de adsorção relativamente baixas. Portanto, a baixa atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada das ZIFs e a molécula de Rodamina B promoveu baixa percentagem de remoção.

As aberturas do anel de seis membros das ZIFs são estreitas (0,34 nm), embora os diâmetros das cavidades dos poros seja de 1,16 nm (PARK et al., 2006). É evidente que moléculas volumosas dificilmente entram nas cavidades dos poros. Os nossos dados concordam com resultados reportados na literatura (FAN et al., 2014).

O desempenho de adsorção do corante Rodamina B está relacionado com a cristalinidade e tamanho de partícula da estrutura metalorgânica, onde ZIFs com um tamanho de partícula grande tem baixa adsorção de Rodamina B (FAN et al., 2014). A carga superficial das ZIFs deve ser compatível com o caráter iônico do corante para obter-se altas percentagens de remoção e capacidade de remoção. É possível identificar altas capacidades de remoção em outros trabalhos com o uso do ZIF-67 na remoção de corantes aniônicos e catiônicos de soluções aquosas (TU et al., 2018).

Foi possível observar nos difratogramas (Fig. 2 e Fig. 3) uma redução nas intensidades dos picos e, portanto, na cristalinidade das amostras. A Fig. 8 apresenta as percentagens de cristalinidade relativa (%) das amostras ZIFs antes e pós adsorção. As amostras iniciais foram consideradas como referência de 100 % de cristalinidade.



FIGURA 8 – CRISTALINIDADE RELATIVA DA ZIF-8 E ZIF-67 ANTES E PÓS ADSORÇÃO

De posse dos difratogramas (Fig. 2 e Fig. 3), foi possível o cálculo do tamanho médio das partículas. A Tabela 3 apresenta os tamanhos das partículas ZIF-8 e ZIF-67 estimados a partir da aplicação direta da equação de Scherrer para reflexões hkl selecionadas.

Tamanho da partícula	ZI	F-8	ZIF-67		
(nm)	(nm) Sintetizado Pós adsorção		Sintetizado	Pós adsorção	
D011	19,61	22,77	49,48	104,90	
D <sub>112</sub>	19,87	21,32	49,29	92,25	
D222	19,84	25,97	50,98	74,46	
D <sub>médio</sub> ± σ	19,77 ± 0,14	23,35 ± 2,38	49,91 ± 0,92	90,54 ± 15,29	

#### TABELA 3 – TAMANHO MÉDIO DA ZIF-8 E ZIF-67 SINTETIZADAS E PÓS ADSORÇÃO

O tamanho da partícula é função das etapas e parâmetros da síntese. No caso deste trabalho, as diferenças entre os materiais é o metal ligante e a razão molar (metal: 2- metilimidazol: metanol). Por isso verificamse diferenças entre os valores médios de tamanho de partícula estimados. Além disso, houve diferenças no desempenho da aplicação: percentagem de remoção e capacidade de remoção de Rodamina B (Fig. 6 e 7).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, foi evidente que o desempenho de adsorção da Rodamina B estava relacionado com o tamanho de partícula, onde ZIFs com tamanho de partícula grande possuem baixa adsorção do corante (FAN et al., 2014).

Os parâmetros de rede e volume de cela unitária teóricos e experimentais estimados das ZIFs estão apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 – PARÂMETROS DE REDE E VOLUME DE CELA UNITÁRIA DA ZIF-8 TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS							
71Fs			Parâmeti	ros de cela un	itária		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	% Erro	Volume (ų)	% Eri	
	1 ( 001	1 ( 001	16.001		4005 0		

ZIFs		a (Å)	b (Å)	c (Å)	% Erro	Volume (Å <sup>3</sup> )	% Erro
ZIF-8Padrão (CCD	C 602542)	16,991	16,991	16,991	-	4905,2	-
ZIF-8Experimental	Sintetizado	16,536	16,536	16,536	2,68	4521,5	7,82
	Pós adsorção	17,210	17,210	17,210	4,07	5097,0	12,73
ZIF-67Padrão (CCDC 671073)		16,9589	16,9589	16,9589	-	4877,45	-
ZIF-67 <sub>Experimental</sub>	Sintetizado	17,1431	17,1431	17,1431	1,09	5038,07	3,29
	Pós adsorção	17,1431	17,1431	17,1431	1,09	5038,07	3,29

Foi possível verificar que os parâmetros das estruturas metalorgânicas concordaram com os teóricos obtidos a partir dos dados de cristal único, conforme a inscrição CCDC 602542, correspondente a ZIF-8, e CCDC 671073, correspondente a ZIF-67, na base de dados do *The Crystallographic Data Centre*.

Após adsorção as percentagens de erro foram maiores para a ZIF-8. Isso pode ser explicado pela característica de expansão das estruturas metalorgânicas na presença de moléculas hóspedes (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004). Possivelmente a captura de moléculas de corante na estrutura ocasionou no aumento dos parâmetros de rede da ZIF-8.

ZIF-67 sintetizado e pós adsorção não apresentaram diferenças na percentagem de erro devido ao valor  $2\theta_{002}$  ser igual (Tabela 2). Ambos apresentaram semelhança ao padrão com erros experimentais 1,09 % e 3,29 % para os parâmetros de rede e volume de cela, respectivamente.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As estruturas metalorgânicas ZIF-8 e ZIF-67 foram bem sintetizadas através do método solvotérmico utilizando metanol como solvente. Suas caracterizações por difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho confirmaram a presença das fases pura.

O presente trabalho também abordou criticamente o desempenho dos nanomateriais na remoção do corante Rodamina B.

Este trabalho foi importante porque se avaliou o efeito da adsorção de Rodamina B nas estruturas ZIF-8 e ZIF-67. Como podem ser comprovadas pelas caracterizações de difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho, as ZIFs mantiveram sua estrutura após o processo de separação por adsorção em batelada. Além das caracterizações confirmarem a integridade estrutural, a difração de raios X foi bastante

útil para o cálculo da cristalinidade relativa e, através dos difratogramas, foi possível estimar o tamanho médio das partículas e dos parâmetros de rede do cristal ZIF-8 e ZIF-67 antes e pós remoção do corante.

Com todas essas informações é possível planejar o tratamento dos adsorventes pós adsorção e, posteriormente, o seu reuso em novas bateladas ou recuperar o corante.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas.

#### REFERÊNCIAS

[1] Alesso, M.; Bondioli, G.; Talío, M. C.; Luconi, M. O.; Fernández, L. P. Micelles mediated separation fluorimetric methodology for Rhodamine B determination in condiments, snacks and candies. Food Chemistry, v. 134, n. 1, p. 513-517, Sept. 2012. DOI. 10.1016/j.foodchem.2012.02.110.

[2] Amarante, S. F.; Ramos, A. L. D.; Freire, M. A.; Mendes, D. T. S. L. Síntese e caracterização de redes metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. Scientia Plena, v. 12, n. 5, p. 1-9, abr. 2016. DOI. 10.14808/sci.plena.2016.054201.

[3] Asfaram, A.; Ghaedi, M.; Agarwal, S.; Tyagi, I.; Gupta, V. K. Removal of basic dye Auramine-O by ZnS:Cu nanoparticles loaded on activated carbon: optimization of parameters using response surface methodology with central composite design. RSC Advances, v. 5, n. 34, p. 18438-18450, 2015. DOI. 10.1039/C4RA15637D.

[4] Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'keeffe, M.; YAGHI, O. M. High-throughput synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture. Science, v. 319, n. 5865, p. 939-943, Feb. 2008. DOI. 10.1126/science.1152516.

[5] Barbosa, T. L. A.; Rodrigues, D. P. A.; Rodrigues, M. G. F. Síntese da estrutura metalorgânica ZIF-67 e aplicação na remoção do corante Rodamina B. In: XXI Congreso Argentino de Catálisis e X Congreso de Catálisis del Mercosur, 2019, Santa Fe. (Aceito).

[6] Barbosa, T. L. A.; Rodrigues, D. P. A.; Tomaz, P. F.; Rodrigues, M. G. F. Síntese de estruturas metalorgânicas e aplicação na separação de corante Rodamina B. In: 20º Congresso Brasileiro de Catálise, 2019, São Paulo. (Aceito).

[7] Biswas, M. M.; Taylor, K. E.; Bewtra, J. K.; Biswas, N. Enzymatic treatment of sulfonated aromatic amines generated from reductive degradation of reactive azo dyes. Water Environment Research, v. 79, n. 4, p. 351-356, Apr. 2007.

[8] Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S. Water stability and adsorption in metal- organic frameworks. Chemical Reviews, v. 114, n. 20, p. 10575-10612, 2014. DOI. 10.1021/cr5002589.

[9] Cravillon, J.; Münzer, S.; Lohmeier, S.; Feldhoff, A.; Huber, K.; wiebcke, M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. Chemistry of Materials, v. 21, n. 8, p. 1410-1412, Mar. 2009. DOI. 10.1021/cm900166h.

[10] Das, M.; Bhattacharyya, K. G. Oxidation of Rhodamine B in aqueous medium in ambient conditions with raw and acid-activated MnO<sub>2</sub>, NiO, ZnO as catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 391, p. 121-129, Sept. 2014. DOI. 10.1016/j.molcata.2014.04.019.

[11] Değermenci, G. D.; Değermenci, N.; Ayvaoğlu, V.; Durmaz, E.; Çakir, D.; Akan, E. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Cleaner Production, v. 225, p. 1220-1229, July 2019. DOI. 10.1016/j.jclepro.2019.03.260.

[12] Demir, N. K.; Topuz, B.; Yilmaz, L.; Kalipcilar, H. Synthesis of ZIF-8 from recycled mother liquors. Microporous and Mesoporous Materials, v. 198, p. 291-300, Nov. 2014. DOI. 10.1016/j.micromeso.2014.07.052.

[13] Du, X.; Wang, C.; Liu, J.; Zhao, X.; Zhong, J.; LI, Y.; LI, J.; WANG, P. Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes: performance and mechanism. Journal of Colloid and Interface Science, v. 506, p. 437-441, Nov. 2017. DOI. 10.1016/j.jcis.2017.07.073.

[14] Fan, X.; WANG, W.; LI, W.; zhou, J.; Wang, B.; Zheng, J.; LI, X. Highly porous ZIF- 8 nanocrystals prepared by a surfactant mediated method in aqueous solution with enhanced adsorption kinetics. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 6, n. 17, p. 14994-14999, Aug. 2014. DOI. 10.1021/am5028346.

[15] Feng, Y.; LI, Y.; XU, M.; LIU, S.; YAO, J. Fast adsorption of methyl blue on zeolitic imidazolate framework-8 and its adsorption mechanism. RSC Advances, v. 6, n. 111, p. 109608-109612, 2016. DOI. 10.1039/C6RA23870J.

[16] Gross, A. F.; Sherman, E.; Vajo, J. J. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. Dalton Transactions, v. 41, n. 18, p. 5458- 5460, Mar. 2012. DOI. 10.1039/C2DT30174A.

[17] Guan, W.; GAO, X.; JI, G.; XING, Y.; DU, C.; Liu, Z. Fabrication of a magnetic nanocomposite photocatalysts Fe3O4@ZIF-67 for degradation of dyes in water under visible light irradiation. Journal of Solid State Chemistry, v. 255, p. 150-156, Nov. 2017. DOI. 10.1016/j.jssc.2017.08.012.

[18] Gupta, S.; Sundarrajan, M.; RAO, K. V. Tumor promotion by metanil yellow and malachite green during rat hepatocarcinogenesis is associated with dysregulated expression of cell cycle regulatory proteins. Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis, v. 23, p. 301-312, Jan. 2003. DOI. 10.1002/tcm.10056.

[19] HART, M. Bragg angle measurement and mapping. Journal of Crystal Growth, v. 5, n. 2, p. 409-427, Nov. 1981. DOI. 10.1016/0022-0248(81)90046-4.

[20] Hasan, Z.; Jhung, S. H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. Journal of Hazardous Materials, v. 283, p. 329-339, Feb. 2015. DOI. 10.1016/j.jhazmat.2014.09.046.

[21] Helmer, R.; Hespanhol, I. Water Pollution Control: a guide to the use of water quality management principles. 1<sup>st</sup> ed. United Kingdom: Taylor & Francis, 1997.

[22] Katheresan, V.; Kansedo, J.; Lau, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 4, p. 4676-4697, Aug. 2018. DOI. 10.1016/j.jece.2018.06.060.

[23] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional porous coordination polymers. Angewandte Chemie International Edition, v. 43, n. 18, p. 2334-2375, 2004. DOI. 10.1002/anie.200300610.

[24] Li, H.; MA, H.; WANG, X.; GAO, J.; Chen, C.; SHI, S.; QU, M.; FENG, N.; XU, J. Efficient oxidation of ethylbenzene catalyzed by cobalt zeolitic imidazolate framework ZIF- 67 and NHPI. Journal of Energy Chemistry, v. 23, n. 6, p. 742-746, May 2014. DOI. 10.1016/S2095-4956(14)60207-2.

[25] Li, S.; Chen, Y.; PEI, X.; Zhang, S.; FENG, X.; ZHOU, J.; WANG, B. Water purification: Adsorption over Metal-Organic Frameworks. Chinese Journal of Chemistry, v.34, n. 2, p. 175-185, Feb. 2016. DOI. 10.1002/cjoc.201500761.

[26] Li, X.; GAO, X.; AI, L.; Jiang, J. Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr (VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution. Chemical Engineering Journal, v. 274, p. 238-246, Aug. 2015. DOI. 10.1016/j.cej.2015.03.127.

[27] Li, Y.; Zhou, K.; HE, M.; YAO, J. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption. Microporous and Mesoporous Materials, v. 234, p. 287-292, Nov. 2016. DOI. 10.1016/j.micromeso.2016.07.039.

[28] Liu, Y.; Goncalves, A. A. S.; Zhou, Y.; jaroniec, M. Importance of surface modification of γ-alumina in creating its nanostructured composites with zeolitic imidazolate framework ZIF-67. Journal of Colloid and Interface Science, v. 526, p. 497-504, Sept. 2018. DOI. 10.1016/j.jcis.2018.05.008.

[29] Malekmohammadi, M.; Fatemi, S.; Razavian, M.; Nouralishahi, A. A comparative study on ZIF-8 synthesis in aqueous and methanolic solutions: Effect of temperature and ligand contente. Solid State Sciences, v. 91, p. 108-112, May 2019. DOI. 10.1016/j.solidstatesciences.2019.03.022.

[30] MANAHAN, S. E. Environmental chemistry. 7th ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.

[31] MEHRDAD, A.; HASHEMZADEH, R. Ultrasonic degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. Ultrasonics Sonochemistry, v. 17, n. 1, p. 168-172, Jan. 2010. DOI. 10.1016/j.ultsonch.2009.07.003.

[32] Ordoñez, M. J. C.; BALKUS JR., K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H. Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid<sup>®</sup> mixed-matrix membranes. Journal of Membrane Science, v. 361, n. 1-2, p. 28-37, Sept. 2010. DOI. 10.1016/j.memsci.2010.06.017.

[33] Park, K. S.; NI, Z.; Côté, A. P.; CHOI, J. Y.; Huang, Rudan; URIBE-ROMO, F. J.; Chae, H. K.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 103, n. 27, p. 10186-10191, July 2006. DOI. 10.1073/pnas.0602439103.

[34] Respicio, N. C.; Heitz, J. R. Comparative toxicity of rhodamine B and rhodamine 6G to the house fly (*Musca domestica* L.). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v. 27, n. 1, p. 274-281, July 1981.

[35] Rodrigues, D. P. A.; Barbosa, T. L. A.; Tomaz, P. F.; Rodrigues, M. G. F. Síntese de estrutura metalorgânica ZIF-8 e aplicação na remoção de corante reativo azul BF- 5G. In: I Simpósio de Química do CCA/UFPB, 2018, Areia.

[36] Şahin, F.; Topuz, B.; Kalipçilar, H. Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors. Microporous and Mesoporous Materials, v. 261, p. 259-267, May 2018. DOI. 10.1016/j.micromeso.2017.11.020.

[37] Silva, Ê. T. dos S.; Rodrigues, D. P. A.; Tomaz, P. F.; Barbosa, T. L. A.; Rodrigues, M. G. F. Preparação de estrutura metalorgânica ZIF-8: Aplicação em adsorção de Rodamina B. In: 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019, Bonito. (Aceito).

[38] Silva, T. P.; Raubach, C. W.; Ullmann, M. A.; Carreño, N. L. V.; Cava, S.; Gonçalves, M. R. F.; Nunes, M. R. Desenvolvimento e caracterização de partículas nanorecobertas à base de nanoargilas de haloisita. Cerâmica, v. 57, n.

341, p. 115-121, 2011. DOI. 10.1590/S0366-69132011000100015.

[39] Sousa Júnior, L. V.; Silva, A. O. S.; Silva, B. J. B.; Alencar, S. L. Synthesis of ZSM-22 in static and dynamic system using seeds. Modern Research in Catalysis, v. 3, n. 2, p. 1-8, mar. 2014. DOI. 10.4236/mrc.2014.32007.

[40] Tan, K. B.; Vakili, M.; Amini Horri, B.; POH, P. E.; Abdullah, A. Z.; Salamatinia, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. Separation and Purification Technology, v. 150, p. 229-242, Aug. 2015. DOI. 10.1016/j.seppur.2015.07.009.

[41] Tu, N. T. T.; Thien, T. V.; DU, P. D. Du; CHAU, V. T. T.; MAU, T. X.; KHIEU, D. Q. Adsorptive removal of Congo red from aqueous solution using zeolitic imidazolate framework–67. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, n. 2, p. 2269-2280, Apr. 2018. DOI. 10.1016/j.jece.2018.03.031.

[42] Tran, B. L.; Chin, H.; Chang, B. K.; Chiang, A. S. T. Dye adsorption in ZIF-8: The importance of external surface area. Microporous and Mesoporous Materials, v. 277, p. 149-153, Mar. 2019. DOI. 10.1016/j.micromeso.2018.10.027.

[43] Truong, T.; Hoang, T. M.; Nguyen, C. K.; Huynh, Q. T. N.; PHAN, N. T. S. Expanding applications of zeolite imidazolate frameworks in catalysis: synthesis of quinazolines using ZIF-67 as an efficient heterogeneous catalyst. RSC Advances, v. 5, n. 31, p. 24769-24776, Feb. 2015. DOI. 10.1039/C4RA16168H.

[44] Venkateswarlu, K.; Sandhyarani, M.; Nellaippan, T. A.; Rameshbabu, N. Estimation of crystallite size, lattice strain and dislocation density of nanocrystalline carbonate substituted hydroxyapatite by X-ray peak variance analysis. Procedia Materials Science, v. 5, p. 212-221, 2014. DOI. 10.1016/j.mspro.2014.07.260.

[45] Wang, H.; GUO, X.; FU, S.; YANG, T.; WEN, Y.; YANG, H. Optimized core-shell Au@Ag nanoparticles for labelfree Raman determination of trace Rhodamine B with cancer risk in food product. Food Chemistry, v. 188, p. 137-142, Dec. 2015. DOI. 10.1016/j.foodchem.2015.04.122.

[46] Zanon, A.; Chaemchuen, S.; Mousavi, B.; Verpoort, F. 1 Zn-doped ZIF-67 as catalyst for the CO<sub>2</sub> fixation into cyclic carbonates. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, v. 20, p. 282-291, July 2017. DOI. 10.1016/j.jcou.2017.05.026.

[47] Zhang, J.; YAN, X.; HU, X.; FENG, R.; ZHOU, M. Direct carbonization of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks for efficient adsorption of Rhodamine B. Chemical Engineering Journal, v. 347, p. 640-647, Sept. 2018. DOI. 10.1016/j.cej.2018.04.132.

### Capítulo 4

*Estudo da solubilidade do Poliestireno (PS) e da Policaprolactona (PCL) em diferentes solventes orgânicos* 

André Anderson Costa Pereira Ênio Rafael de Medeiros Santos Anderson Alles de Jesus Aldo Miro de Medeiros Elisa Maria Bittencourt Dutra de Souza Isadora Santos Passos Jackson Araújo de Oliveira

**Resumo:** O estudo da solubilidade de materiais poliméricos é uma importante área que possui relevantes aplicações na manipulação de fármacos, ciência das membranas, reciclagem plástica, e mais recentemente, na produção de tecidos humanos. Dito isto, o presente trabalho tem como objetivo analisar o comportamento do poliestireno (PS) (Mw= 192, 280 e 350 kDa) e da policaprolactona (PCL) (Mn = 10 e 80 kDa) em diferentes solventes orgânicos (acetona, acetato de etila, etanol e isopropanol). O estudo foi iníciado com a abordagem dos parâmetros de solubilidade de Hansen. Em seguida, teste de solubilidade foi aplicado e, por fim, dados de solubilidade foram obtidos a partir do ponto de névoa (turbidimetria). Pôde-se constar que os dados experimentais foram condizentes com os parametros de Hansen. As massa moleculares do polimeros, bem como, miscibilidade entre solventes foram considerados fatores determinantes do estudo da solubilidade.

Palavras-Chave: Poliestireno (PS), Policaprolactona (PCL), Turbidimetria, Paramêtros de Hansen.

#### 1. INTRODUÇÃO

A solubilização polimérica é uma importante área de estudo no tocante ao manuseamento e observação das características de um polímero. Este processo é utilizado na produção e controle da qualidade de tintas e vernizes<sup>(1)</sup>. Também possui importantes aplicações na manipulação de fármacos, ciência das membranas, reciclagem plástica, e mais recentemente na produção de tecidos humanos<sup>(2)</sup>.

Mas para que haja estas importantes aplicações, o par polímero-solvente deve ser termodinamicamente<sup>(1)</sup>. Além de diferentes solventes utilizados no estudo, existem outros fatores que influenciam na solubilidade do polímero que incluem estrutura, composição e conformação do polímero, peso molecular, polidispersividade e diferentes aditivos utilizados<sup>(1)</sup>.

Durante o contato de um polímero com um solvente termodinamicamente compatível, quatro camadas superficiais podem ser formadas: camada de infiltração, camada do polímero inchado, camada de gel e a camada de liquido. Inicialmente, o solvente irá se infiltrar através do polímero, preenchendo inicialmente os espaços vazios, acarretando em um inchamento do sistema polímero-solvente. Nas camadas iniciais, o polímero apresenta um aspecto vítreo, enquanto que ao passar para a fase gelificada, seguida da liquida, o polímero possui propriedades elásticas<sup>(2)</sup>.

#### **1.1. PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE**

Os parâmetros de solubilidade são empregados como ferramentas de previsão da compatibilidade entre polímeros e solventes, ou seja, através destes parâmetros é possível indicar quais solventes possuem potencial para solubilizar certo polímero. Sendo assim, os parâmetros de solubilidade devem considerar qualquer interação molecular, cristalinidade e ligações cruzadas<sup>(2)</sup>. Segundo Hansen, estas interações moleculares se apresentam em três tipos parâmetros, relacionando-os a três forças de ligação: forças de dispersão ( $\delta_d$ ), forças de pontes de hidrogênio ( $\delta_h$ ) e forças dipolo-dipolo ( $\delta_p$ )<sup>(3)</sup>.

A forma mais comum de representação e, consequentemente, avaliação destes parâmetros é por representação gráfica. Na qual o centro corresponde aos parâmetros  $\delta_d$ ,  $\delta_h e \delta_p$  do polímero que se deseja prever a solubilidade, bem como, o raio R de interação que delimita a fronteira a qual determinado solvente é considerado bom solvente<sup>(2)</sup>. Desta forma, um dado solvente necessita que seus parâmetros de solubilidade estejam numa região entre o centro e a fronteira para se avaliar uma possível interação com o polímero desejado<sup>(2)</sup>.

É importante salientar que este método de determinação dos parâmetros de solubilidade, não é completamente eficaz, uma vez que os solventes podem possuir maiores e menores moléculas, não apresentando uniformidade na solubilização. Por este motivo, é possível que um determinado solvente esteja fora do raio de interação de um polímero, mas que mesmo assim seja capaz de solubilizá-lo<sup>(2)</sup>.

Sendo assim, o presente trabalho teve como foco principal avaliar o comportamento do PS e PCL em solução. Para isto, foi avaliado: os bons solventes para estes polímeros mediante a construção do gráfico de Hansen, o comportamento em solução destes polímeros com diferentes massas moleculares e, por fim, foram analisados as quantidades de solventes e não-solventes necessários para manter a solução polimérica homogenia (Ponto de Névoa). Os resultados demonstraram que é possível obter soluções homogenias condizentes com os parâmetros de solubilidade de Hansen para baixas concentrações poliméricas.

#### 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, as atividades experimentais foram realizadas em três etapas principais: (i) seleção dos parâmetros de solubilidade de Hansen, (ii) Teste de solubilidade para os polímeros considerados e (iii) determinação do ponto de névoa.

#### 2.1. PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN

Esta primeira etapa correspondeu a seleção dos parâmetros de solubilidade de Hansen de uma série de solventes, bem como, os parâmetros e raios de interação correspondentes aos polímeros PS e PCL. A partir destes dados foi possível construir gráficos bidimensionais para cada polímero, sendo o eixo x representado pelo parâmetro referente às forças de ligação dipolo-dipolo,  $\delta_p$ , e o eixo y representado pelo parâmetro referente às forças do tipo ponte de hidrogênio,  $\delta_h$ . Os parâmetros dos solventes e dos polímeros utilizados na construção dos gráficos estão contidos nas Tabelas 1 e 2.

Solvente	$\delta_p$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_h(cal/cm^3)^{1/2}$	Solvente	$\delta_p$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_{ m h}({ m cal/c}\ { m m}^3)^{1/2}$
Acetato de Etila	2,59	3,52	Eter Etílico	2,90	4,60
Acetato de Pentila	1,61	3,37	Etileno Glicol	5,40	12,70
Acetona	5,08	3,42	Formamida	12,80	9,30
Acetonitrila	8,80	3,00	Isopropanol	6,10	16,40
Água	15,30	16,70	Metanol	6,00	10,90
Ciclohexanol	2,00	6,60	n-Butanol	2,80	7,70
Dietileno Glicol	7,20	10,00	n-Propanol	3,30	8,50
Dimetilftalato (DMP)	5,28	2,39	Propileno Glicol	4,60	11,40
Etanol	4,30	9,48	Tricloroetano	2,10	1,00

Tabela 1 - Parâmetros de solubilidade dos solventes<sup>(1,4)</sup>

Tabela 2 - Parâmetros de solubilidade e raios de interação dos polímeros<sup>(1,4)</sup>

Polímero	$\delta_p$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_{\rm h}$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	R(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
PS	3	2	3,5
PCL (10 kDa)	6,1	7,8	7,1
PCL (80 kDa)	6,2	7,7	5,5

Vale salientar que nesta etapa foram avaliados os potenciais solventes destes polímeros, baseando-se nas respectivas localizações dos seus parâmetros nos gráficos. Além disso, os parâmetros de dispersão não foram levados em consideração. Uma vez que seus valores pouco diferem de um solvente para outro.

#### **2.2. TESTE DE SOLUBILIDADE**

Para a realização desta etapa, foi utilizado PS ( $M_w = 192$ , 280 e 350kDa) e PCL ( $M_n = 10$  e 80kDa). Uma pequena porção, cerca de 2 grãos ou 0,06 g, referente a uma massa especifica de polímero foi colocada em diferentes tubos de ensaios previamente contidos de um solvente a ser avaliado (acetona, acetato de etila, etanol, isopropanol e água). Esta etapa foi realizada com o auxilio de uma micropipeta. Em seguida, deixou-se a massa polimérica em contato com o solvente por um período de três horas e trinta minutos a temperatura ambiente de 25°C. Após decorrido este tempo, foi observado se houve inchamento, dissolução ou se o polímero permaneceu inerte ao solvente, e então se construiu uma tabela com os dados obtidos. É importante salientar que os tubos de ensaio foram vedados com rolhas, a fim de se evitar a evaporação dos líquidos.

#### 2.3. PONTO DE NÉVOA

Para esta última etapa, foi tomada como base a mudança de coloração da solução polimérica através da adição de anti-solvente na mesma (Turbidimetria ou Ponto de Névoa). Inicialmente, as soluções poliméricas foram preparadas em tubos de ensaios e mantidas a 30°C, até sua total solubilização. Em seguida, com o auxilio de uma seringa, gotas de um anti-solvente foram adicionadas a solução. A determinação do ponto de viragem foi realizada a olho nu, por meio da observação do turvamento (ou embranquecimento) da solução. No final, a quantidade de anti-solvente adicionado foi mensurada pelo massa remanescente na seringa. É importante dizer que os solventes utilizados nesta etapa foram pré-definidos na etapa de solubilização (Tabela 3).

Polímero	Solvente	Anti-Solvente
PCL (10 kDa)	Acetona	Àgua
PCL (80 kDa)	Acetona	Àgua
PCL (10 kDa)	Acetato de Etila	Etanol
PCL (80 kDa)	Acetato de Etila	Isopropanol
PS (192 kDa)	Acetato de Etila	Etanol
PS (280 kDa)	Acetato de Etila	Isopropanol
PS (350 kDa)	Acetato de Etila	Etanol

Tabela 3 - Par	es nolímero	/solvente e	anti-solventes	utilizados na	precipitação
rabela 5 rai	cs pomiero	/ Solvenice e	and solvences	utilizados na	precipitação

#### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na parte experimental que incluem as representações em duas dimensões (2D) dos para parâmetros de Hansen, teste de solubilidade para os solventes escolhidos, bem como, a análise dos dados obtidos no Ponto de névoa em contraste com os parâmetros de Hansen.

#### 3.1. REPRESENTAÇÃO 2D DOS PARÂMETROS DE HANSEN

Analisando a representação gráfica dos parâmetros de solubilidade de Hansen para os diferentes solventes, e considerando o raio de interação R igual a 3,5 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> para o PS (Figura 1). É possível constatar que poucos solventes estão inseridos na esfera de interação e, consequentemente, apenas estes possuem potencial de solubilização. Dentre os mesmos, o que mais se destaca é o acetato de etila. Uma vez que está localizado próximo ao centro do círculo.





Como o raio de solubilidade para determinado polímero é dependente de sua massa molecular, cada massa distinta possui um raio também distinto. Sendo assim, para um mesmo polímero, quanto maior sua massa molecular, menor será seu raio de interação<sup>(1)</sup>. Tal fato pode ser constatado ao se observar a Figura 2 referente à PCL(10kDa e 80kDa). Nesta representação foi considerado um raio de interação de 7,1(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> e 5,5 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> para as massas de 10kDa e 80kDa, respectivamente.



Figura 2 – Representação gráfica 2D dos parâmetros de solubilidade de Hansen para PCL.

Comparando-se os dois polímeros PS e PCL com os solventes utilizados, é possível perceber que a PCL pode ser solubilizado por uma gama muito maior de solventes do que o PS. Uma vez que possui um raio de interação que chega a ser duas vezes maior, de R =  $7,1(cal/cm^3)^{1/2}$ .

Vale salientar que valores de parâmetros de solubilidade para massas moleculares distintas para o PS não foram encontrados na literatura. É importante dizer também que os parâmetros utilizados nestas representações pouco variam com a temperatura<sup>(1)</sup>.

#### 3.2. AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM SOLVENTES DEFINIDOS

A partir dos solventes contidos no raio de interação do polímero, quatro solventes foram avaliados, bem como, água conforme a tabela 4 abaixo. Tais solventes foram utilizados tendo como critério de seleção os parâmetros de solubilidade de Hansen, assim como, o grau de toxicidade.

Solvente (Tempo de Experimento = 3h30min), T = 25°C							
Polímero (M <sub>w</sub> e M <sub>n</sub> )*	Acetona	AcetatodeEtila	Etanol	Isopropanol	Água		
PCL (10 kDa)	Solubilizou	Solubilizou	Inerte	Inerte	Inerte		
PCL (80 kDa)	Solubilizou	Solubilizou	Inchou	Inerte	Inerte		
PS (192 kDa)	Inchou	Solubilizou	Inerte	Inerte	Inerte		
PS (280 kDa)	Inchou	Solubilizou	Inerte	Inerte	Inerte		
PS (350 kDa)	Inchou	Solubilizou	Inerte	Inerte	Inerte		

|--|

De acordo com a tabela, a inércia da água e do isopropanol no tocante à solubilização dos polímeros já era esperada, uma vez que ambos solventes estão fora dos círculos de solubilização, tanto do poliestireno, quanto da policaprolactona. O acetato de etila solubilizou todas as diferentes massas moleculares avaliadas, pois seus parâmetros de solubilidade se encontram bem próximos a aqueles encontrados para esse polímero. Da mesma forma, a acetona solubilizou as diferentes massas de policaprolactona. Cabe salientar que, mediante esta constatação, a acetona e o acetato de etila foram escolhidos para a avaliação do Ponto de névoa. Uma vez que os mesmos se apresentam comuns as duas representações.

Para o par acetona/PS não ocorreu uma solubilização total, pois apesar de estar dentro do círculo de solubilidade do poliestireno, o ponto correspondente aos parâmetros da acetona está relativamente distante do centro do circulo do PS. Provavelmente, com um maior tempo de solubilização ou uma maior temperatura, a solução se tornaria totalmente solubilizada.

#### 3.3. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE NÉVOA

Após a definição dos potenciais solventes e anti-solventes (S/AS) para os polímeros estudados, uma nova avaliação foi realizada. Esta avaliação consistiu na determinação das proporções S/AS limite, as quais permitem o aspecto homogêneo das soluções poliméricas após a total solubilização, ou seja, aspecto transparente. Para isto, foi utilizada a técnica de Turbidimetria (Ponto de névoa) e os parâmetros de solubilidade foram determinados com o auxílio da regra da alavanca.

Conforme a Tabela 5 observa-se que houve proporcionalidade entre os valores calculados e experimentais, principalmente, a que se referi ao PS. Quanto ao PCL estes valores diferem no par acetona/água. Enquanto a regra da alavanca nos informa que quanto maior a massa polimérica menor o valor anti-solvente é necessária para manter a solução homogênea, experimentalmente isto não se constata.

Polímero (M <sub>n</sub> e M <sub>w</sub> )	Solvente	Não- Solvente	Proporção de Não- Solvente (%)	Proporção de Não- Solvente (%)*	Erro (%)**
PCL (10 kDa)	Acetona	Água	24,2	35,0	30,7
PCL (80 kDa)	Acetona	Água	18,0	44,3	59,3
PCL (10 kDa)	Acetato de Etila	Etanol	61,0	***	***
PCL (80 kDa)	Acetato de Etila	Isopropa nol	52,1	34,3	51,5
PS (192 kDa)	Acetato de Etila	Etanol	29,5	33,3	11,4
PS (280 kDa)	Acetato de Etila	Isopropa nol	18,6	15,4	21,0
PS (350 kDa)	Acetato de Etila	Etanol	23,3	33,3	30,0

#### Tabela 5 – Proporções de Anti-Solventes

\* Dados da literatura <sup>(1)</sup>

\*\* Valor percentual da razão entre as proporções de não solvente encontradas nos experimentos e as proporções de não-solventes da literatura.

\*\*\* Não se considerou tal solvente como anti-solvente, pois o mesmo encontra-se no interior do circulo de solubilidade do polímero em questão.

Ainda na Tabela 5, analisando os diferentes alcoóis como anti-solvente para as soluções poliméricas do PS, pode-se considerar os resultados já como esperados. Uma vez que o isopropanol possui um índice de miscibilidade próximo a do acetato. Esta afinidade leva a redução do poder de solvatação do acetato junto ao PS, fazendo com que este anti-solvente promova a precipitação do polímero utilizando menor volume<sup>(57)</sup>.

#### 4. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento do PS de três massas moleculares diferentes ( $M_w = 192$ , 280 e 350 kDa) e PCL de duas massas moléculas moleculares médias distintas ( $M_n = 10$  e 80 kDa) em diversos solventes orgânicos. Tais solventes foram selecionados a partir de seus parâmetros de Hansen e grau de toxicidade.

Em geral, os resultados demonstraram que os parâmetros solubilidade de Hansen podem ser levados em consideração quando levados a prática. Vale salientar que os polímeros utilizados podem ter influenciado em determinados resultados. Uma vez que sua polidispersividade não foi levada em consideração.

Quanto às massas moleculares dos polímeros estudados, pôde-se concluir que estas se apresentaram como o principal fator determinante da solubilidade. Outro fator também determinante é a miscibilidade entre os pares de solventes envolvidos.

#### REFERÊNCIAS

[1] Canevarolo Jr, S.V., Ciência dos Polímeros. São Paulo: Artliber, 2006.

[2] Miller-Chou, B.A.; Koening, J. L. A review of polymer dissolution. Progress in Polymer Science, v. 28(8), p. 1223-1270, 2003

[3] Hansen, C. M., Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2002.

[4] Bordes, C.; Fréville, V.; Ruffin, E.; Marote, P.; Gauvrit, J. Y.; Briançon, S.; Lantéri, P. Determination of poly(εcaprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a microencapsulation process. International Journal of Pharmaceutics, v. 383(1–2), p. 236-243, 2010.

[5] Yeo, S.; Kiran, E. Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review. The Journal of Supercritical Fluids, v. 34(3), p. 287-308, 2005.

[6] Jung, J.; Perrut, M. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. The Journal of Supercritical Fluids, v. 20(3), p. 179-219, 2001.

[7] Tai, C.Y.; Cheng, C. Supersaturation and crystal growth in gas anti-solvent crystallization. Journal of Crystal Growth, v. 183(4), p. 622-628, 1998.
# Capítulo 5

Modelagem e dimensionamento de sedimentadores contínuos via suspensões de caulim

Franck dos Santos Araújo Hiarla Cristina Lima dos Santos Rayelle Mendonça Morais Antônio Maia de Jesus Chaves Neto Elizabeth Maria Soares Rodrigues Ossalin de Almeida

Resumo: O dimensionamento do diâmetro (D) e altura (H) de um sedimentador continuo é essencial para a otimização do desempenho desse equipamento, sendo de grande interesse teórico, prático e econômico para diversos processos industriais. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo matemático para determinar o D e H de um sedimentador contínuo, operando com uma vazão de 30 m3 s-1 e concentração de sólidos de 20 a 80 kg m-3, com base no método de Biscaia Jr. Foram realizados os testes com o caulim, em suspensões de concentração (C) de 20, 40, 60 e 80 kg m-3, aplicando o método de Biscaia Jr para a obtenção do D e H correspondentes as suspensões (C20 a C80) com posterior modelagem dos perfis D(C) e H(C). O projeto dos sedimentadores indicou valores para D de 9,2; 10,4; 11,3; 11,1 m e H de 1,25; 1,46; 1,56; 1,45 m, apresentando uma relação direta entre os parâmetros de C20 a C60 e inversa de C60 A C80. A modelagem de D(C) e H(C) aproximou-se de polinômios de segundo grau com D(C) = -0,0009C2 + 0,127C + 6,969 e H(C) = -0,0002C2 + 0,0225C + 0,8763 os valores deR2 foram 0,987 e 0,994, respectivamente. A existência de uma etapa crescente (C20 a C60) seguida de um decrescimento (C60 a C80) é decorrente do efeito da diferença de concentração entre a alimentação e a saída desejada (overflow ou underflow) do sedimentador versus a sua velocidade de sedimentação da suspensão. Os modelos D(C) e H(C) podem ser uma alternativa para a determinação do D e H utilizando qualquer suspensão com C que esteja no intervalo estudado (20 a 80 kg m-3), eximindo a necessidade de novos testes de proveta e reduzindo o tempo com equacionamentos.

Palavras-chave: Sedimentador, Dimensionamento, Modelagem.

#### 1. INTRODUÇÃO

A sedimentação é um processo de separação sólido-líquido com baixo custo e simplicidade operacional baseado na força gravitacional e propriedades físicas das fases fluida e sólida, tais como massa específica e viscosidade dos constituintes e características morfológicas das partículas da suspensão como o diâmetro (SURESHA *et al*, 2019).

Os sedimentadores são classificados em espessadores e clarificadores. Os espessadores estão relacionados com a produção de espessados com alta concentração de partículas, cujo produto de interesse é a fase particulada. Os clarificadores caracterizam-se pela baixa concentração de partículas e o produto de interesse é a fase líquida (SILVA *et al.*, 2018). O dimensionamento desses equipamentos pode ser realizado em escala laboratorial com a utilização de testes em proveta onde se obtém a curva de sedimentação, que apresenta um trecho linear e exponencial em que se aplica métodos tais como Coe e Cleveger (1916), Kynch (1952) e Biscaia Jr. (1982) (CREMASCO, 2014).

O processo de beneficiamento do caulim na região amazônica é realizado por via úmida com uma etapa de sedimentação que é responsável por separar as partículas de quartzo da caulinita (GETANEH *et al*, 2018).

O caulim é um mineral argiloso abundante na crosta terrestre, não inflamável, de baixa toxidade, sem reatividade química, granulometria fina, cor branca, composto principalmente de caulinita e com baixo teor de ferro (SANTOS, 2018), sendo um importante *commodity* para o Brasil em para os estado da região amazônica que detém grandes reservas deste minério, em 2017 no estado do Pará, estabeleceu-se em 2,8 milhões de toneladas (t) para minério bruto e 1,6 milhões t para produção beneficiada (DNPM, 2017).

Suspensões com partículas de granulometria reduzida, como as de caulim, apresentam baixa velocidade de sedimentação, tornando a sedimentação demorada e pouco eficaz (ORAEKI *et al*, 2018), dessa forma é necessário o uso de agentes floculantes como poliacrilamidas  $((C_3H_4O_2)_n)$  e o sulfato de alumínio  $(Al_2(SO_4)_3)$ , que auxiliam o processo de sedimentação com a neutralização das cargas das partículas, permitindo assim a aproximação entre as mesmas, gerando pequenos flocos que decantam-se no tanque (STRANDMAN *et al*, 2018).

A vasta aplicação industrial dos sedimentadores explica o crescente interesse no dimensionamento e operação desses equipamentos, com a finalidade de otimizar sua eficiência e melhorar a qualidade do produto final (SOUZA *et al*, 2015).

O objetivo principal desse trabalho foi aplicar o método de Biscaia Jr. para o dimensionamento dos diâmetros (D) e alturas (H) dos sedimentadores contínuos e posterior modelagem dos perfis D(C) e H(C), a partir das concentrações de caulim de 20 a 80 kg m<sup>-3</sup> no *overflow*, 120 kg m<sup>-3</sup> no *underflow*, operando com 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.

### **2. METODOLOGIA**

#### 2.1. MATÉRIA-PRIMA

O caulim utilizado foi fornecido por uma indústria de beneficiamento do município de Ipixuna-PA. O material foi caracterizado por Araújo (2019) e apresentou diâmetro de Sauter (D)=  $3,08x10^{-4}$  m, distribuição granulométrica RRB (Xi=1-e<sup>(-(Dp/529)2,548))</sup> e massa específica ( $\rho_p$ )= 2460 kg m<sup>-3</sup>.

#### 2.2. SEDIMENTAÇÃO

Os ensaios foram realizados pelo método da proveta em triplicata. O dimensionamento do sedimentador contínuo foi realizado com quatro concentrações iniciais 20 ( $C_{20}$ ), 40 ( $C_{40}$ ), 60 ( $C_{60}$ ) e 80 ( $C_{80}$ ) kg m<sup>-3</sup> de caulim em provetas de 100 mL. Foi adicionado às suspensões uma solução de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 5% p/p (Hidroazul, 98%), em seguida procedeu-se o monitoramento da altura da interface clarificado–espessado (Z) com um cronômetro (Fig. 1).



#### **2.3. DIMENSIONAMENTO E MODELAGEM**

Na etapa de dimensionamento foi utilizado o método matemático de Biscaia Jr. que consiste em uma simplificação do método de Kynch (CREMASCO, 2014), para todas as suspensões (C<sub>20</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>60</sub> e C<sub>80</sub>). Inicialmente, foram calculadas as concentrações volumétricas inicial ( $\varepsilon_{P_0}$ ) e final ( $\varepsilon_{P_L}$ ) a partir das equações (1) e (2).

$$\varepsilon_{p_0} = \frac{\overline{\rho_{p_0}}}{\rho_p} \tag{1}$$
$$\varepsilon_{p_L} = \frac{\overline{\rho_{p_L}}}{\rho_p} \tag{2}$$

Obtêm-se com os valores de z versus t dos testes de proveta a velocidade de sedimentação (v),  $z_i$  e conforme a equação 3, 4 e 5.

$$v = \frac{dz}{dt} \tag{3}$$

$$z_{i} = z_{n+1} + t_{n+1} \left( \frac{z_{n+1}}{t_{n+1} - t_{n}} \right)$$
(4)

$$\varepsilon_{p_i} = z_0 \frac{\varepsilon_{p_0}}{z_i} \tag{5}$$

Com base no fato de que a curva de sedimentação resulta na combinação de uma reta com uma função exponencial, tem-se a equação 6.

$$z_{\min} = z_0 \frac{\varepsilon_{p_0}}{\varepsilon_{p_1}} \tag{6}$$

A fim de determinar o tempo mínimo que a suspensão alcance a concentração desejada  $(t_{min})$ , utilizou-se a equação 7, onde a, b e c são constantes obtidas com a modelagem do perfil de velocidade da zona exponencial decrescente.

$$z(t) = a + be^{-ct}$$

$$z(t) = Z_{min}$$

$$t = t_{min}$$

$$\{7\}$$

Os valores da área (A<sub>proj</sub>) e diâmetro (D) de um sedimentador podem ser determinados a partir das equações apresentadas a seguir:

$$A_{\text{proj}} = \frac{Q}{z_0 / t_{\min}}$$
(8)  
$$D = \left[\frac{4Q}{\pi (z_0 / t_{\min})}\right]^{1/2}$$
(9)

Para o cálculo de altura do sistema foi utilizada a equação 10, onde H<sub>1</sub> é a região do líquido clarificado; H<sub>2</sub> é a região do espessante; H<sub>3</sub> é a região da base do sedimentador. (Fig. 2).  $H = H_1 + H_2 + H_3$  (10)



 $H_1$  varia de 0,45 a 0,75 m, no projeto foi utilizado o valor de 0,5 m.  $H_2$  é estimada pela equação 11, o tempo de residência da partícula (t<sub>R</sub>) pode ser calculado pela diferença entre o tempo crítico (tc), que é o instante em que a sedimentação deixa de ter perfil linear na proveta e o tempo para se atingir a concentração de sólidos no desejada (t<sub>L</sub>) que pode ser estimado por um modelo polinomial de  $\varepsilon_{pi}(t)$  sendo estimado pelas equações 12 e 13.  $H_3$  é proporcional ao D do sedimentador, estimado pela equação 14.

$H_2 = \frac{4}{3} Z_{min} \left( \frac{t_R}{t_{min}} \right)$	(11)
$t_R = t_L - t_c$	(12)
$\varepsilon_{p_i}(t) = \alpha t^3 + \beta t^2 + \gamma t + \delta$	
$ \begin{cases} \varepsilon_{p_i}(\mathbf{t}) = \varepsilon_{p_L} \\ t = t_I \end{cases} $	(13)
$H_3 = 0,073D$	(14)

# **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## **3.1. PERFIS DE SEDIMENTAÇÃO**

Os testes de proveta indicaram que a concentração da suspensão é inversamente proporcional ao tempo que a interface clarificado-espessado percorre um determinado  $\Delta Z$ , de modo que a velocidade de sedimentação é inversamente proporcional a concentração de sólidos (Tab. 1).

Z (cm)	t <sub>20</sub> (min)	t <sub>40</sub> (min)	t <sub>60</sub> (min)	t <sub>80</sub> (min)
16,2	0,00	0,00	0,00	0,00
15,4	0,53	0,98	1,59	2,62
14,6	0,93	1,74	3,19	5,13
13,8	1,24	2,72	4,37	7,54
13,0	1,69	3,62	6,12	10,19
12,2	2,06	4,51	7,46	12,61
11,4	2,48	5,41	9,49	15,84
10,6	2,90	6,38	13,22	19,33
9,7	3,21	7,74	17,94	25,71
8,9	3,60	10,62	24,58	32,88
8,1	3,99	13,79	30,53	45,64
7,3	4,46	16,32	37,51	59,88
6,5	4,84	19,31	47,44	94,01
5,7	5,53	23,15	58,43	120,00
4,9	6,04	28,24	120,00	-
4,1	10,67	36,44	-	-
3,2	16,67	120,00	-	-
2,4	22,57	-	-	-
1,9	120,00	-	-	-

Tabela 1: Tempo de sedimentação das suspensões C<sub>20</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>60 e</sub> C<sub>80</sub>.

Todos os perfis apresentaram duas zonas distintas, inicialmente uma linear e na sequência uma exponencial. Na primeira zona a velocidade de sedimentação é constante, enquanto que na segunda a velocidade diminui gradativamente, havendo a compactação das partículas em suspensão. O efeito de diminuição da velocidade na zona exponencial é explicado pela correlação de Richardson e Zaki "efeito de população", no qual o coeficiente de arraste sobre as partículas aumenta quando a porosidade da suspensão diminui, causando um declínio na velocidade de sedimentação (ORAEKI, 2018) (Fig. 3).

Figura 3: Perfis de sedimentação das suspensões estudadas.



As suspensões na região linear, apresentam-se graficamente diferentes, onde os coeficientes angulares diminuem conforme há o aumento da concentração de sólidos (Fig. 4).



A modelagem para a região linear envolvendo C20, C40, C60 e C80, indicou que as velocidades terminais das partículas na interface da suspensão apresentaram valores de 1,9578; 0,7941; 0,4791 e 0,3134 cm min<sup>-1</sup> para C<sub>20</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>60</sub> e C<sub>80</sub>, respectivamente. Esses valores correspondem aos coeficientes angulares das retas indicando assim perfis com inclinações mais pronunciadas (Tab. 3).

Tabela 3: Modelagem da região de clarificação.			
С	Z (t)	R <sup>2</sup>	
C <sub>20</sub>	-1,9578t + 16,231	0,9958	

L	Δ(L)	Γ <sup>2</sup>
C <sub>20</sub>	-1,9578t + 16,231	0,9958
C40	-0,7941t + 15,977	0,9862
C60	-0,4791t + 16,059	0,9871
C <sub>80</sub>	-0,3134t + 16,199	0,9995

Os valores de t<sub>c</sub> são diretamente proporcionais a concentração de sólidos das suspensões, dessa forma quanto mais concentrada a suspensões estiver maior será o tempo da região de perfil linear (Tab. 2).

С	t <sub>c</sub> (min)
C <sub>20</sub>	6,04
C40	9,18
C60	11,36
C80	14,23

Tabela 2: Valores do tempo crítico t<sub>c</sub> para as suspensões de trabalho.

Os modelos matemáticos para a região exponencial dos perfis de sedimentação C20, C40, C60 e C80 indicaram valores de R<sup>2</sup> iguais a 0,9874; 0,9876; 0,9964; 0,9867, respectivamente. A modelagem dessa região é importante para a obtenção do  $z_{min}$ , equação 7, conforme a equação que será utilizado para a determinação do D e H<sub>3</sub> reduzindo os erros de projeto.

rubela il prodelagelli da reglao de experiencial				
С	z (t)	R <sup>2</sup>		
C <sub>20</sub>	1,896+5,116e <sup>-0,0858t</sup>	0,9874		
C40	3,488+11,161e <sup>-0,0689t</sup>	0,9876		
C60	4,567+9,338e <sup>-0,0327t</sup>	0,9964		
C <sub>80</sub>	6,010+8,582e <sup>-0,0316t</sup>	0,9867		

Tabela 4: Modelagem	da região	de exponencial.
Tubelu I. Piouelugelli	uu i cgiuo	ue exponentiun

# 3.2. FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA FASE PARTICULADA (EPI)

Os perfis da fração volumétrica da fase particulada ( $\epsilon_{pi}$ ) das suspensões estão presentes em duas regiões: a primeira no início da sedimentação, a qual é linear e apresentou valores constantes em função do tempo e uma segunda que apresentou um aumento gradativo com o decorrer do tempo, correspondendo a região exponencial decrescente (Fig. 5).



Figura 5: Perfis da fração volumétrica da fase particulada  $\epsilon_{pi}$ 

O ajuste obtido da região de variação de  $\varepsilon_{pi}(t)$  por funções polinomiais nas concentrações estudadas C<sub>20</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>60</sub> e C<sub>80</sub> indicou valores de R<sup>2</sup> iguais a 0,9753; 0,9878; 0,9862; 0,9954, respectivamente, confirmando a eficiência do modelo empregado. A modelagem desses perfis é fundamental para a determinação do t<sub>L</sub> e t<sub>R</sub>, que influenciaram no cálculo preciso de H<sub>2</sub> (Tab. 5).

Tabela 5: Resultados da modelagem de ε <sub>pi</sub> (t).			
С	$\epsilon_{\rm pi}(t)$	R <sup>2</sup>	
C20	-5(E-6)t <sup>2</sup> + 0,001t+ 0,0076	0,9753	
C40	-9(E-7)t <sup>2</sup> + 0,0005t+ 0,0148	0,9878	
C60	(3E-8)t <sup>3</sup> - (4E-6)t <sup>2</sup> + 0,0004t + 0,023	0,9862	
C <sub>80</sub>	(6E-8)t <sup>3</sup> - (1E-5)t <sup>2</sup> + 0,0009t + 0,0223	0,9954	

O  $\epsilon_{pL}$  dos sedimentadores apresentaram o mesmo valor devido ao fato que todos apresentam o mesmo C desejado para o *underflow* (120kg m<sup>-3</sup>), tal valor está dentro do intervalo de operação estimado entre o  $\epsilon_{p0}$ 

desejado para o *underflow* (120kg m<sup>-3</sup>), tal valor está dentro do intervalo de operação estimado entre o  $\epsilon_{p0}$  e  $\epsilon_{pmax}$ , além dos valores de t<sub>L</sub> obtidos com os modelos que apresentaram aumento de C<sub>20</sub> a C<sub>40</sub> e diminuição de C<sub>40</sub> a C<sub>80</sub> (Tab. 6).

Tabela O. Valores de EpL, Epmax e tL.				
С	$\epsilon_{\rm pL}$	$\epsilon_{pmax}$	tL	
C20	0,0488	0,0518	58,05	
C40	0,0488	0,0628	89,34	
C60	0,0488	0,0614	86,20	
C <sub>80</sub>	0,0488	0,0746	50,55	

Tabela 6: Valores de  $\epsilon_{pL}$ ,  $\epsilon_{pmax}$  e t<sub>L</sub>.

# 3.3. DIÂMETRO DO SEDIMENTADOR (D)

As áreas obtidas pelo método de Biscaia Jr aumentaram no intervalo de  $C_{20}$  a  $C_{60}$ , variando de 66,1 a 100,8 m<sup>2</sup>, esse aumento é correlacionado com a diminuição da velocidade de sedimentação, devido ao aumento da concentração e por conseguinte o "efeito da população". No intervalo de  $C_{60}$  a  $C_{80}$  ocorreu uma sensível diminuição da área obtida devido as suspensões apresentarem concentrações elevadas, necessitando assim de uma menor área para a obtenção de 120 kg m<sup>-3</sup> no *underflow* (Tab. 7).

	1 )	
С	A (m²)	D (m)
C <sub>20</sub>	66,1	9,2
C40	85,2	10,4
C60	100,8	11,3
C80	96,2	11,1

Tabala 7.		day	anaiota	daa	andim	ontodonog
Tabela /:	аер	ueu	JIOIelo	uos	seum	entadores.

O perfil do comportamento do diâmetro apresentou um crescimento no intervalo de  $C_{20}$  a  $C_{60}$  e sensível diminuição de  $C_{60}$  a  $C_{80}$ , devido a influência da velocidade de sedimentação *versus* a diferença de concentração entre a entrada e saída do sedimentador, a medida que a concentração aumenta a velocidade de sedimentação diminui, ocasionando a necessidade do aumento nas dimensões do sedimentador para diminuir o efeito que a concentração da suspensão tem no coeficiente de arrasto da partícula. Por outro lado, a proximidade de C da alimentação a saída no *underflow* (120 kg.m<sup>-3</sup>) reduzindo a necessidade de espessamento da suspensão (Fig. 6).



O modelo se adequou ao ajuste polinomial que apresentou R<sup>2</sup> igual a 0,987, indicando que o modelo é adequado para prever dos valores de D(C) segundo a equação polinomial 15.

$D(C) = -0,0009C^2 + 0,12$	27C+ 6,969
$R^2 = 0,9872$	(15)

#### 3.4. ALTURA DO SEDIMENTADOR (H)

Os resultados para as alturas de C<sub>20</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>60</sub> e C<sub>80</sub> do sedimentador foram 1,25; 1,46; 1,56 e 1,45 m, respectivamente. Onde C e H são diretamente proporcionais no intervalo de C<sub>20</sub> a C<sub>60</sub>, por outro lado, o intervalo C<sub>60</sub> a C<sub>80</sub> é inversamente proporcional, tal qual o diâmetro pela influência da velocidade de sedimentação *versus* a diferente entre a concentração de alimentação a requerida no *underflow* (Tab. 8).

rabela 6. Il de projeto dos sedimentadores.					
С	H (m)	$H_1$	H <sub>2</sub>	$H_3$	
C20	1,25	0,50	0,08	0,67	
C40	1,46	0,50	0,20	0,76	
C60	1,56	0,50	0,23	0,83	
C80	1,45	0,50	0,14	0,81	

Tabela 8: H de projeto dos sedimentadores.

O comportamento gráfico de H(C), ressalta que H assim como D apresentaram um intervalo de crescimento ( $C_{20}$  a  $C_{60}$ ) até um ponto máximo seguido de um decréscimo nas concentrações mais elevadas ( $C_{60}$  a  $C_{80}$ ), assemelhando-se a um trecho de uma parábola. Esse comportamento deve-se ao efeito da velocidade de sedimentação *versus* a diferença de concentração alimentação-saída, tal qual ocorre com o D (Fig. 7).



Figura 7: Ajuste polinomial de H(C) dos sedimentadores.

O ajuste polinomial de segunda ordem é condizente com o perfil H(C), apresentando boa precisão na descrição o comportamento desta variável no domínio de C, visto o  $R^2$  se aproximar de 0,994, equação 16.

 $H(C) = -0,0002C^2 + 0,0225C + 0,8763$  $R^2 = 0,9940$  (16)

A comparação entre os esquemas dos sedimentadores de diferentes concentrações ressalta as diferenças nas dimensões de H e D. O sedimentador para  $C_{20}$  é o menor enquanto para  $C_{60}$  é o maior, pois apesar que para  $C_{20}$  apresentar a maior diferença de concentração alimentaçãosaída a sua velocidade de sedimentação diminui o tempo de retenção da suspensão, diminuindo assim a dimensão do sedimentador, para  $C_{60}$  ocorre o inverso, seu tempo de retenção é grande requerendo um equipamento com dimensões maiores (Fig. 8).

Figura 8: Esquema dos sedimentadores em escala 1:200 para C<sub>20</sub> (a), C<sub>40</sub> (b), C<sub>80</sub> (c) e C<sub>60</sub> (d).



É perceptível a diferença nas alturas das zonas de sedimentação de cada equipamento, com exceção da zona de clarificação (H<sub>1</sub>), a qual é constante para todos (0,50 m), H<sub>2</sub> está relacionado ao t<sub>R</sub> por isso é menor em  $C_{20}$  e maior em  $C_{60}$  e a altura da zona de espessamento (H<sub>3</sub>) é proporcional a dos sedimentadores conforme a equação 14.

### 4. CONCLUSÃO

Os sedimentadores contínuos do estudo apresentaram D e H variando de 9,2 a 11,3 m e 1,25 a 1,56 m, respectivamente. Os modelos matemáticos indicam que D e H correlacionam-se com C por meio de funções polinomiais de 2° grau, sendo :  $D(C) = -0,0009C^2 + 0,127C + 6,969$  e  $H(C) = -0,0002C^2 + 0,0225C + 0,8763$ , sendo os R<sup>2</sup> obtidos 0,9872 e 0,994, respectivamente. Os modelos D(C) e H(C) favorecem a determinação mais rápida e prática do D e H para dimensionamento de sedimentadores contínuos com base no C da suspensão, sem a necessidade da realização de novos testes de proveta dentro das condições estudadas.

#### **5. NOMENCLATURA**

A área do sedimentador	$[L^2]$
C concentraçãoM	[L-3]
D diâmetro	[L]
H altura	[L]
R <sup>2</sup> coeficiente de determinação	adimensional
t tempo	[T]
V velocidade de sedimentação	[L T <sup>-1</sup> ]
Z altura da proveta	[L]

#### **5.1. LETRAS GREGAS**

ε fração volumétrica	adimensional
ρ massa específica	[M L <sup>-3</sup> ]

## **5.2. SUBSCRITOS**

0 inicial

1 altura da região de liquido clarificado 2 altura da região de espessamento 3 altura do fundo do sedimentador 20 referente a concentração de 20kg m<sup>-3</sup> 40 referente a concentração de 40kg m<sup>-3</sup> 60 referente a concentração de 60kg m<sup>-3</sup> 80 referente a concentração de 80kg m<sup>-3</sup> c crítico i interface l líquida L lodo min mínimo max máximo p partícula proj projeto s Sauter

#### REFERÊNCIAS

[1] Araújo, F. S. *et al.* Projeto de um sistema de separação sólido-fluido formado por hidrociclones a partir da caracterização das partículas de caulim amazônico. Belém, Anais ENEMP, 7p, 2019.

[2] *Cremasco,* M. A. Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos. São Paulo: Editora Blücher, 2014.

[3] Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). (2017), Informe Mineral 2º/2017- Julho – Dezembro de 2017. Diretoria de Planejamento e de Desenvolvimento da Mineração (DIPLAM). ISSN 1807-0388.

[4] Getaneh, W. *et al.* Assessing the Quality, Mining and Processing Techniques of Bombawuha Kaolin Deposit, Southern Ethiopia. 2018. Tese de Doutorado. Addis Ababa University.

[5] Oraeki, T. *et al.* Otimização do processo de coagulação-floculação no tratamento de águas residuais da indústria de fabricação de tijolos. Water Practice and Technology, 13p, 780-793, 2018.

[6] Santos, M. K. A. Síntese da zeólita analcima por meio do processo hidrotermal e empregando o resíduo de caulim como fonte de silício e alumínio. Trabalho de Conclusão de Curso. 19p. 2018

[7] Da Silva, V. Q. *et al*. Dimensionamento de sedimentadores contínuos com base na modelagem matemática da sedimentação em proveta. Revista mundi engenharia, tecnologia e gestão, v. 3, n. 2, 2018.

[8] Strandman, S. *et al.* Polyacrylamides revisited: flocculation of kaolin suspensions and mature fine tailings. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 96, n. 1, p. 20-26, 2018.

[9] Souza, A. S. *et al.* Projeto e construção de um sedimentador em escala de laboratório. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 2, n. 1, p. 1267-1275, 2015.

[10] Suresha, P. R.; Badiger, Manohar V. Flocculation of kaolin from aqueous suspension using low dosages of acrylamide-based cationic flocculants. Journal of Applied Polymer Science, v. 136, n. 14, p. 47286, 2019.

# Capítulo 6

Remoção de sulfato a partir de efluente industrial, utilizando precipitação com sais de bário e cálcio

Ariane Soares Molke Alessandra Zacarias dos Santos Claudia Telles Benatti Célia Regina Granhen Tavares Oswaldo Curty da Motta Lima Renan Souza De Syllos

**Resumo:** A remoção de sulfato a partir de efluente de indústria de anodização foi analisada utilizando técnicas de precipitação química. Como agentes precipitantes foram utilizados os sais cloreto de bário e cloreto de cálcio, por formarem precipitados com baixa solubilidade. O objetivo foi a comparação na eficiência da remoção de sulfato, ao utilizar o agente precipitante em solução e na forma sólida. Para o cloreto de bário, a proporção molar Ba<sup>2+</sup>: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> utilizada na reação de precipitação foi de 0,38, já para o cloreto de cálcio, a proporção molar Ca<sup>2+</sup>: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> utilizada na reação de precipitação foi de 1,23. Para ambos os sais houve diferença na eficiência da remoção ao utilizar-se o sal em solução e na forma sólida. Para o caso do sal de bário, a melhor remoção foi obtida ao utilizar o sal em solução, já no caso do sal de cálcio a melhor remoção foi obtida com a utilização do sal sólido.

Palavras-chave: Sulfato; Efluente industrial; Precipitação química.

#### 1. INTRODUÇÃO

A anodização do alumínio fundamenta-se em uma reação eletrolítica em que o produto formado, o óxido de alumínio, chamado de película, envolve completamente o material. Esta película, além de função decorativa, protege a peça, pois a torna mais resistente à corrosão, abrasão e intemperismo, o que, consequentemente, aumenta a vida útil do material (CHIMENOS *et al.*, 2006).

Segundo Meneguesso (2006), além de ser um processo muito aceito e bem definido, a anodização do alumínio e suas ligas apresenta inúmeras aplicações como: anodização técnica, recomendada para peças que serão submetidas ao desgaste por abrasão, anodização brilhante para frisos, anodização em cores e a anodização para fins arquitetônicos.

No processo de anodização existem os banhos de lavagem, que garantem a ausência de resíduos na superfície das peças, assegurando um melhor resultado na formação da película. Estes banhos contêm altas quantidades de ácido sulfúrico levando à produção de um efluente com altos teores de íons sulfato e valores muito baixos de pH. (CHIMENOS *et al.*, 2006).

O dano causado pelas emissões de sulfato no ambiente não é direto, uma vez que ele é quimicamente inerte, não volátil e não tóxico (Benatti *et al.,* 2009). Entretanto, o lançamento de altas concentrações de sulfato na natureza pode levar a um desequilíbrio no ciclo natural do enxofre (Silva *et al.,* 2002). Além disso, o sulfato pode elevar a condutividade e o potencial corrosivo nos corpos receptores (MORET E RUBIO, 2003).

A legislação vigente concernente à concentração de sulfato, a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005), estabelece a concentração máxima permitida de sulfato no corpo hídrico, 250 mg.L<sup>-1</sup>, ou seja, o efluente a ser lançado deverá ter uma concentração tal que no corpo d'agua a concentração total de sulfato não ultrapasse 250 mg.L<sup>-1</sup>.

Em 2011, a Resolução nº 430, do CONAMA foi lançada afim de complementar e também alterar algumas informações da Resolução nº 357. Uma das complementações que esta resolução traz são os padrões de lançamento de efluentes, especificando os parâmetros que devem ser atendidos ao descartar um dado efluente em determinado corpo d'água (CONAMA, 2011).

Apesar dessa legislação não trazer especificamente a quantidade de sulfato permitida no efluente a ser lançado, ela o traz na forma de sulfetos, pois o sulfato pode ser biologicamente degradado em sulfeto (MORET E RUBIO, 2003).

Além disso, o sulfato interfere de forma indireta em parâmetros como a concentração de sólidos dissolvidos, por exemplo. (SILVA *et al.*, 2012).

Dessa forma, faz-se necessário a remoção de sulfato do efluente com o intuito de reutilizar essa água ou também descartá-lo de forma apropriada.

Atualmente existem inúmeras maneiras de remover sulfato a partir de um efluente líquido, entre elas estão a separação por membranas, redução biológica, troca iônica e tratamento químico por precipitação (SILVA *et al.,* 2012).

O tratamento químico por precipitação dentre as operações supracitadas é geralmente o processo que requer menor custo operacional (INAP, 2003), além de ser de simples manejo. Por isso o estudo de um agente precipitante de baixo custo para o íon sulfato é uma alternativa interessante para tratar os efluentes ricos neste ânion.

A precipitação baseia-se em uma reação química, na qual o produto é um sólido insolúvel, formado a partir da reação entre o agente precipitante e alguma substância dissolvida na solução, que se deseja remover. Quanto maior a insolubilidade do precipitado formado melhor será a eficiência na remoção. Sais de bário são especialmente interessantes para serem utilizados na remoção de sulfato por meio de precipitação química, pois o precipitado formado possui solubilidade muito baixa. Já sais de cálcio levam à formação do sulfato de cálcio, que possui solubilidade moderada, no entanto, não resulta em resíduos tóxicos, como no caso do uso de sais de bário. A solubilidade do sulfato de bário (BaSO4) e do sulfato de cálcio (CaSO4) são, respectivamente: 2,66 mg.L<sup>-1</sup> e 694 mg.L<sup>-1</sup>, ambos à 25°C, calculadas a partir de seus respectivos valores de Kps, apresentados por Meites (1963).

Dessa forma, este trabalho objetivou a remoção de sulfato de efluente oriundo de processo de anodização, utilizando os sais cloreto de bário di hidratado e o cloreto de cálcio di hidratado, comparando suas eficiências quando adicionados ao efluente em solução e na forma sólida.

#### 2. MATERIAIS E MÉTODOS

#### **2.1. REAGENTES**

O efluente utilizado foi coletado em uma Indústria de Anodização localizada em Maringá (PR), cuja identidade foi preservada por questões comerciais. As características iniciais do efluente foram: pH 0,7 e concentração de sulfato 64,6 g.L<sup>-1</sup>.

Os sais utilizados como agentes precipitantes foram o cloreto de bário di hidratado e o cloreto de cálcio também di hidratado, ambos da marca Synth, cujas características relevantes ao estudo são mostradas na Tabela 1. Estes sais apresentam considerável solubilidade, uma vez que são formados a partir de um ácido forte, o ácido clorídrico (HCl) e uma base moderada, o hidróxido de bário (Ba(OH)<sub>2</sub>) e de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), respectivamente.

Tabela 3. Características dos Sais utilizados como agentes precipitantes do sulfato.

Nome do Sal	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )
Cloreto de bário di hidratado	BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	244,3
Cloreto de cálcio di hidratado	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	137,0

#### 2.2. ENSAIOS DE PRECIPITAÇÃO

Inicialmente, ambos os sais foram solubilizados em água destilada, até à saturação. As soluções foram padronizadas por meio de espectroscopia de absorção atômica, no equipamento Varian-SpectrAA 50B, a fim de determinar as quantidades exatas dos cátions bário e cálcio, em solução, e, dessa forma, utilizar exatamente a mesma quantidade dos mesmos na forma sólida. Como volume reacional, utilizou-se meio litro de efluente acondicionados em béqueres de 600 mL. Adicionou-se 75 mL (15% do volume reacional) de solução saturada de cada sal, e a mesma quantidade de sal contidos nestes 75 mL foram adicionados em sua forma sólida (não solubilizado). Para melhor entendimento, a Figura 1 ilustra a realização destes ensaios.

Figura 1: Ilustração dos ensaios de precipitação – (a) sal foi adicionado em solução, (b) sal adicionado sólido.



Na Tabela 3 estão descritas as informações pertinentes às soluções saturadas, assim como a quantidade de sal utilizada em sua forma não solubilizada referente à solução saturada.

	BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
Concentração da solução saturada (g.L-1)	417,4	803,6
Quantidade de Sal em 75 mL (g)	31,2	60,3

Tabela 3. Concentrações das soluções saturadas e suas respectivas quantidades de sais

A proporção molar Ba<sup>2+</sup>: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> utilizada na reação de precipitação foi de 0,38, já para o cloreto de cálcio, a proporção molar Ca<sup>2+</sup>: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, utilizada na reação de precipitação foi de: 1,23. Os béqueres foram posicionados no Jar Test para agitação conforme mostrado na Figura 2.





A agitação utilizada foi de 120 rpm, por 30 minutos, e, após os ensaios (conduzidos todos em duplicata), os béqueres foram deixados em repouso durante 24 horas, para que houvesse a sedimentação do precipitado. Após o tempo de precipitação do sulfato de bário/cálcio, analisou-se a concentração final do ânion sulfato, o pH final, e, ainda, o volume final de lodo. As análises de sulfato foram realizadas de acordo com a metodologia SulfaVer 4 Method, descrita pelo equipamento Portable Datalogging Spectrophotometer HACH DR/2010.

Para medida de pH utilizou-se pHmêtro modelo DM-2 da marca DIGIMED, e o volume final de lodo foi calculado considerando o volume final do meio reacional e o volume de precipitado formado, sendo esta porcentagem calculada em volume/volume.

#### **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Uma vez que o objetivo deste trabalho foi comparar a remoção de sulfato ao utilizar o agente precipitante em sua forma sólida e em solução, os resultados para os sais cloreto de bário e cloreto de cálcio foram discutidos separadamente.

# 3.1. PRECIPITAÇÃO COM CLORETO DE BÁRIO

A Figura 3 refere-se aos ensaios de precipitação com cloreto de bário após completado o tempo de repouso de 24 horas.



Figura 3: Ilustração dos ensaios de precipitação – Cloreto de Bário adicionado: a) em solução b) sólido

Os resultados dos ensaios da precipitação de sulfato utilizando o cloreto de bário di hidratado, em solução e na forma sólida estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da precipitação de sulfato utilizando cloreto de bário em solução e sólido

Cloreto de Bário	Em Solução	Sólido
$pH_{final}$	< 1	< 1
Lodo (%v/v)	13,0 ± 0,4	20,0 ± 0,0
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>final</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	36,7 ± 0,7	44,4 ± 5,6
Remoção (%)	43,1	31,2

No caso deste ensaio, a reação química ocorre de acordo com a Equação 1.

a)

	$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow$	$BaSO_4 \downarrow + H^+ + Cl^-$	(1)
--	--------------------------------	----------------------------------	-----

Como dito anteriormente, o pH inicial do efluente não tratado era 0,7. Como pode ser observado na Tabela 3, o pH após o ensaio da precipitação, ou seja, o pH final do processo, foi ainda menor que o pH inicial. A isto atribui-se o fato dos sais serem provenientes de um ácido forte, o ácido clorídrico (HCl). Assim, ao formar o precipitado, o que ficou na solução foi o ânion cloreto (além de cátions de hidrogênio), levando a uma diminuição no pH (Equação1)

Quanto ao volume de lodo, é possível perceber na Figura 3 que o volume gerado foi maior quando o sal foi adicionado em sua forma não solubilizada. Este fato pode ser associado ao fato de que ao adicionar o sal na forma sólida, parte do mesmo não solubiliza e logo contribuiu para geração de parte do lodo. Verificou-se que a remoção ao utilizar o sal de bário em solução foi maior que a remoção ao utilizar o sal em sua forma sólida (Tabela 4), o que confirma essa hipótese. Dessa forma, pressupõe-se que parte do sal adicionado na forma sólida não reage e contribui para a formação do lodo de fundo.

Benatti *et al.* (2009) analisaram a remoção de sulfato de água residual de laboratório de pesquisa, utilizando soluções de cloreto de bário e cloreto de cálcio. Nesta pesquisa a proporção molar utilizada foi de 0,39 Ba<sup>2+</sup>: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, e a remoção alcançada foi de 61,4%.

Como afirmado anteriormente, o presente trabalho testou a remoção do sulfato utilizando uma proporção molar de 0,38 Ba<sup>2+</sup>: SO4<sup>2,</sup> e a remoção alcançada foi menor do que a remoção alcançada no trabalho de Benatti *et al.*, (2009), 43,1 % (Tabela 4). Apesar das proporções molares utilizadas em ambos os trabalhos terem sido próximas, as eficiências na remoção do sulfato não foram próximas. Além dos efluentes utilizados nas duas pesquisas terem composições diferentes, tem-se ainda que as condições experimentais foram diferentes. Benatti *et al.*, (2009), utilizaram volume reacional de 5mL em tubos de ensaios, agitados mecanicamente, no presente trabalho utilizou-se volume reacional maior, de 500 mL, em béqueres, com agitação em Jar Test.

A eficiência na remoção do sulfato ao utilizar o sal de bário em solução foi maior que a eficiência ao se adicionar o sal de bário na forma sólida, como mostrado na Tabela 4. Contudo, em termos práticos, como essa diferença não é significante, caso o processo seja utilizado na indústria, seria mais conveniente utilizar o sal em sua forma sólida, evitando assim o aumento de mais uma etapa no processo industrial e consequentemente o custo do processo.

#### 3.2. PRECIPITAÇÃO COM CLORETO DE CÁLCIO

A Figura 4 refere-se aos ensaios de precipitação com cloreto de cálcio após completado o tempo de repouso de 24 horas.

Figura 4: Ilustração dos ensaios de precipitação - Cloreto de Cálcio adicionado: a) em solução; b) sólido





Os resultados dos ensaios da precipitação de sulfato utilizando o cloreto de cálcio di hidratado, em solução e sólido, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados da precipitação de sulfato utilizando cloreto de cálcio solubilizado e não solubilizado

Cloreto de Cálcio	Em solução	Sólido
$pH_{final}$	< 1	< 1
Lodo (%v/v)	52,6 ± 1,3	65,0 ± 0,5
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>final</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	10,5 ± 1,2	4,1 ± 0,6
Remoção (%)	83,6	93,6

Para este ensaio, a reação química ocorre de acordo com a Equação 2.

$CaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \downarrow + H^+ + C$	ŀ (2)	

Neste caso o valor do pH também diminuiu, como na precipitação do sulfato de bário discutido anteriormente. A explicação é análoga ao caso anterior, pois ao dissociar-se, o cloreto de cálcio libera íons cloreto, levando a uma diminuição do pH (Equação 2)

Ao utilizar o sal sólido na precipitação do sulfato de cálcio, o volume de lodo gerado foi aproximadamente 12% maior do que o volume gerado de lodo na precipitação em que o sal foi adicionado em solução. Verificou-se que, apesar de se ter maior geração de lodo, para a precipitação do sulfato de cálcio, quando utilizado o sal na forma sólida, o processo de precipitação foi cerca de 10% mais eficiente na remoção de sulfato, quando comparado ao processo de precipitação com o sal em solução (Tabela 5).

A Gipsita, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O é uma das fases sólidas que o sulfato de cálcio pode tomar ao ser formado, além de suas outras variações que consistem no seu grau de hidratação (CHONG E SHEIKHOLESLAMI, 2001).

Tian e Cohen (2000) investigaram a formação da gipsita quando sulfato entra em contato com concreto de cimento Portland (composto principalmente por substâncias que contem cálcio em sua fórmula). Os autores chegaram à conclusão que, durante sua formação, a gipsita gera uma expansão no volume. Assim, pode-se sugerir que o maior volume de lodo gerado no processo com o sal em sua forma sólida seja decorrente da provável formação da gipsita. Isto condiz com os resultados da remoção de sulfato, que foi maior para a precipitação realizada com a adição do sal na forma sólida.

Conforme mencionado anteriormente, neste trabalho a precipitação foi conduzida utilizando a proporção molar: 1,23 de Ca<sup>2+</sup>: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Em sua pesquisa, Benatti *et al.*, (2009), utilizou também solução de cloreto de cálcio para a precipitação de sulfato em proporção molar um pouco maior, 1,35, chegando a uma remoção de sulfato superior a 99%.

Novamente, em termos práticos, para a utilização em processo industrial de tratamento de efluente, com alta concentração de sulfato, o sal na forma sólida, seria mais conveniente, neste caso além de eliminar uma etapa do processo, a eficiência de remoção de sulfato foi maior.

#### 4. CONCLUSÃO

A remoção de sulfato presente no efluente resultante de um processo de anodização foi realizada a partir de técnicas de precipitação, utilizando os sais cloreto de bário di hidratado e o cloreto de cálcio di hidratado, como agentes precipitantes, em solução e na forma sólida, obtendo-se resultados diferentes, em relação ao estado físico do sal.

Quanto à precipitação realizada com o cloreto de bário, constatou-se que, quando utilizado em solução, sua eficiência foi aproximadamente 12% maior quando comparado com a eficiência da remoção utilizando o sal em estado sólido. Apesar dessa diferença, em termos práticos, é interessante avaliar a viabilidade econômica de se utilizar o sal no estado sólido a fim de se evitar uma etapa adicional ao processo industrial.

No processo de precipitação com o cloreto de cálcio a melhor eficiência obtida foi para o sal adicionado na forma sólida.

Para ambos os sais, o pH final resultante foi ainda menor que o inicial, devido à natureza química dos sais utilizados.

O volume de lodo gerado é um dado importante quando se trata da prática industrial, uma vez que este lodo deve ter uma destinação adequada. Comparando a quantidade do lodo formado ao desenvolver o processo com o sal em solução e aquele com o sal no estado sólido, verificou-se que a diferença observada não foi significativa a ponto desta variável ser determinante na escolha do processo.

Sendo assim, a escolha de como o agente precipitante poderá ser utilizado no processo (em solução ou na forma sólida) deverá ser realizada visando à máxima eficiência na remoção de sulfato e o menor custo do processo, o que será objeto de novos estudos.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá pelo fornecimento de toda a estrutura necessária à realização desse trabalho.

#### REFERÊNCIAS

[1] Benatti, T. C.; Tavares, C. R. G.; Lenzi, E. (2009), "Sulfate Removal From waste chemicals by precipitation". Jornal of Environmental Management, Vol 90 p.504-511.

[2] Chimenos, J.M; Fernández, A. I; Hernàndez, A; Haurie, L; Espiell, F; Ayora, C. (2006), "Optimization of phosphate removal in anodizing aluminium wastewater", Water Research. Vol 40, p.137-143. Chong, T. H., Sheikholeslami, R., "Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation". Chemical Engineering Science Vol 56, p 5391-5400.

[3] Conama – Conselho Nacional do Meio Ambiente – Portaria 357, Classificação dos corpos de águas e diretrizes ambientais para seu enquadramento e estabelecimento de condições e padrões de efluentes. Ministério do Meio Ambiente, 23p. março de 2005.

[4] Conama – Portaria 430, Conselho Nacional do Meio Ambiente – Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Ministério do Meio Ambiente, 9p. maio de 2011.

[5] Hach DR/2010 Spectrophotometer. Procedures Manual. Hach. 2000.

[6] HACH DR/2010 Spectrophotometer. Procedures Manual. Hach. 2000.

[7] INAP, Treatment of Sulphate in Mine Effluents, International Network for Acid Prevention 2003.

[8] Meneguesso, A. A, (2006) "Noções básicas sobre rocesso de Anodização do Alumínio e suas ligas – Parte 1". Disponível em: www.italtecno.com.br.

[9] Moret, A., Rubio. J. (2003), "Sulphate and molybdate ions uptake by chitin-based shrimp shells". Minerals Engineering Vol 16 p. 715-722.

[10] Meites, L., (1963). Handbook of Analytical Chemistry. MacGraw-Hill, New York.

[11] Silva, A. J., Varesche, M, B., Foresti, E., Zaiat, M., (2002). "Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. Process Biochemistry Vol 37, p. 927-935.

[12] Tian, B., Cohen, M. D., "Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?". Cement and Concrete Research Vol 30, p. 117-123.

# Capítulo 7

# Gaseificador de leito fluidizado borbulhante para conversão de biomassa

Eduardo César de Miranda Loureiro Isabella de Andrade Garrett Sérgio Peres Ramos da Silva

Resumo: Diante do cenário em relação aos problemas de aspectos ambientais e a ideia de recuperação da matéria e energia agregadas dos resíduos, a utilização da gaseificação apresenta-se como alternativa promissora para uma solução energética na gestão de resíduos sólidos urbanos. Visando contribuir para o conhecimento e desenvolvimento desta tecnologia, foi construído um gaseificador de leito fluidizado borbulhante em escala laboratorial. Como passo predecessor bastante importante para o entendimento do processo, foi construído um modelo "a frio" com as mesmas dimensões do gaseificador projetado. O modelo a frio permitiu, além da visualização do comportamento do leito no interior do reator, a determinação experimental da velocidade mínima de fluidização utilizando o método da diferença de pressão. Após a construção do protótipo "a quente", foram realizados vários processos de gaseificação utilizando resíduo de serragem (pó de serra) de madeira da espécie Manilkara huberi (Maçaranduba) obtendo gás de síntese de boa qualidade.

Palavras Chave: Leito fluidizado borbulhante, Gaseificação de biomassa, Conversão de biomassa

#### 1. INTRODUÇÃO

A energia é considerada um agente principal na geração de riqueza e um fator significativo na economia em desenvolvimento. Existem muitas fontes alternativas de energia novas e renováveis que podem ser usadas em vez de fontes fósseis e combustíveis convencionais. A decisão sobre que tipo de fonte de energia a ser utilizada deve, em cada caso, ser feita com base nos aspectos econômico, social, ambiental e de segurança (DEMIRBAS, 2005).

Em virtude da necessidade de alternativas para suprir as limitadas reservas de petróleo e os graves problemas ambientais provenientes da utilização dos combustíveis fósseis, cresce a demanda por fontes alternativas e renováveis de energia. A biomassa exerce um papel relevante, pois é considerada fonte de energia renovável com maior potencial de contribuição para as necessidades energéticas da sociedade moderna de países industrializados e em desenvolvimento (DEMIRBAS et al., 2009).

Existem três processos térmoquímicos principais disponíveis para converter a biomassa em uma forma de energia mais útil – combustão, gaseificação e pirólise (BRIDGWATER et al., 2002).

A conversão de biomassa por gaseificação é vista como uma ferramenta neutra na emissão de gases de efeito estufa, principalmente CO<sub>2</sub>. A gaseificação surge como uma das alternativas mais convenientes para a produção de energia a partir de resíduos, além de atuar como uma forma adequada de descarte dos mesmos (SOARES et al.,2016).

Os leitos fluidizados gás-sólido são usados largamente em processos industriais devido ao fato de apresentarem alta área de contato para a transferência de calor e massa (Sun e Yan., 2016). Outras características adicionais tornam o leito fluidizado um componente bastante importante nos processos de conversão de biomassa, especialmente em gaseificação e pirólise, por apresentarem: reações de grande intensidade; temperatura uniforme no reator (Wu et al., 2017). Além disso, o leito fluidizado apresenta excelente capacidade de mistura, em situações de quedas de pressão relativamente pequenas (FELIPE e ROCHA, 2007).

O presente trabalho descreve a construção de um sistema de gaseificação de biomassa em leito fluidizado borbulhante, em escala laboratorial, precedida pela construção de um modelo a frio para fornecer os parâmetros de operação do sistema de gaseificação. Após a construção do gaseificador, experimentos iniciais de gaseificação foram realizados e os resultados também são descritos neste artigo.

#### 2. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1. CONSTRUÇÃO DO MODELO "A FRIO"

O projeto de sistema de leito fluidizado conta com o auxílio dos estudos realizados em modelos a frio (CFM - *Cold Flow Model*) que proporcionam os meios para o estudo dos aspectos hidrodinâmicos de operação (Charitos et al., 2010). Os CFMs são muito usados para permitir o estudo de processos fundamentais, tais como: queda de pressão; fração sólida e taxa de circulação de sólidos, para melhorar aspectos operacionais (SHRESTHA et al., 2016).

Com o intuito de conhecer mais profundamente o processo de fluidização em leito borbulhante e para a determinação da velocidade mínima de fluidização foi construído um CFM com as mesmas dimensões do gaseificador projetado.

Para a sua construção foram utilizados os seguintes materiais: mangueiras plásticas de uma polegada para o sistema de tubulações; duas válvulas de esfera e um registro de gaveta para o controle de vazão do fluido gaseificante; garrafa PET e bico de redução em aço inox para compor o ciclone; placa de orifício acoplada a um manômetro em U para obtenção da velocidade de escoamento e placas e tubo em acrílico para a confecção do sistema de alimentação de biomassa.

A rosca alimentadora utilizada foi construída em processo de prototipagem rápida por impressão em 3-D. O projeto foi desenvolvido utilizando o software Inventor da Autodesk e encaminhado a uma firma especializada para a impressão. A Figura 1 mostra o CFM de acrílico projetado para realização dos estudos hidrodinâmicos do gaseificador de leito fluidizado borbulhante.



Figura 1: CFM construído. (1) soprador; (2) válvula de alívio; (3) placa de orifício acoplada a manômetro; (4) válvula de gaveta; (5) corpo do reator; (6) rosca alimentadora; (7) silo; (8) ciclone.

O corpo do reator, cujas principais dimensões estão mostradas na Figura 2, foi construído utilizando tubo de acrílico, placas de madeira e massa adesiva epóxi.



Figura 2: Dimensões do corpo do reator.

Para o fornecimento do fluido gaseificante (ar) foi utilizado um soprador de grande potência (1.800 W). A alta vazão fornecida pelo soprador tornou necessária a instalação de uma válvula de alívio para permitir a leitura do diferencial de pressão no manômetro em U.

#### 2.2. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO

A fim de avaliar a melhor a condição do material inerte do sistema de gaseificação de leito fluidizado borbulhante, foram realizados testes com areia lavada obtida em armazém de construção. Duas amostras de areia foram selecionadas. A primeira, denominada amostra heterogênea, apresentou uma granulometria mais variada. A segunda, denominada amostra homogênea, apresentou uma menor variação nos diâmetros das partículas.

O procedimento adotado para a obtenção da dimensão das partículas do material inerte utilizou o método de peneiramento, no qual cada peneira apresenta determinada abertura de malha constituindo uma série padrão. Os dados referentes às percentagens do peso seco da amostra que passam e que ficam retidas em cada peneira são anotados. Após a conclusão do experimento, estes dados são compilados em forma de tabelas ou gráficos que expressam as características físicas da amostra, e permitem o cálculo do diâmetro médio das partículas, d<sub>p</sub>.

Para cada amostra foram classificados 501 g de areia em peneiras granulométricas BERTEL, utilizando-se as aberturas de 300, 600, 710, 850, 1180 e 1700 μm.

O diâmetro médio das partículas de areia, diâmetro de Sauter (Jordan et al., 2016), foi calculado seguindo as instruções propostas por Kunii e Levenspiel (1991) resolvendo-se a Equação 1, sendo *x<sub>i</sub>* a fração de massa que passa em cada intervalo entre peneiras consecutivas e *dp<sub>i</sub>* o diâmetro médio do intervalo entre peneiras.

 $d_p = \frac{1}{\Sigma\left(\frac{x_i}{d_{p_i}}\right)} \tag{1}$ 

A massa especifica consiste na massa de uma unidade de volume dos grãos agregados, excluindo os vazios entre os grãos. Já a massa aparente ou unitária é o peso por unidade de volume com as porosidades. Para ambas as amostras estudadas a massa específica e a massa aparente foram determinadas por meio dos procedimentos sugeridos por Varela (2014).

#### 2.3. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA V<sub>MF</sub>

Para obtenção da curva de fluidização, foram realizados os procedimentos experimentais para medição da diferença de pressão (ΔP) com diferentes vazões definidos na Norma ASTM D7743 – 12 (2012).

Todos os procedimentos referentes à caracterização do leito, obtenção da velocidade mínima de fluidização, queda de pressão máxima no leito e curvas fluidodinâmicas obtidas para as duas amostras estudadas com vários comprimentos de leito e diferentes configurações do distribuidor foram descritos detalhadamente por Loureiro et al, (2019).

#### 2.4. DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA V<sub>mf</sub>

A velocidade mínima de fluidização teórica pode ser obtida analiticamente resolvendo a Equação 2, proposta por Kunii e Levenspiel (1991), a partir do diâmetro médio das partículas ( $d_p$ ), da porosidade do leito ( $\epsilon_{mf}$ ), massa específica do gás ( $\rho_g$ ), massa específica do sólido ( $\rho_s$ ), da viscosidade do gás fluidizante ( $\mu$ ) e da esfericidade das partículas ( $\phi_s$ ):

$$\frac{1.75}{\varepsilon^{3}_{mf}\phi_{s}}R_{e}^{2}_{p,mf} + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon^{3}_{mf}\phi_{s}^{2}}R_{ep,mf} - A_{r} = 0 \quad (2)$$

Sendo o número de Reynolds na mínima fluidização definido pela Equação 3:

$$R_{e_{p,mf}} = \frac{\rho_g \mathbf{v}_{mfd_p}}{\mu} \tag{3}$$

Lembrando que porosidade do leito é dado pela Equação 4:

$$\varepsilon_{mf} = \frac{\rho_{Leito}}{\rho_{Partículas}} \tag{4}$$

E número de Arquimedes conforme a Equação 5:

$$Ar = \frac{d_p{}^3 \rho_g(\rho_s - \rho_g)g}{\mu^2} \tag{5}$$

#### 2.5. CONSTRUÇÃO DO GASEIFICADOR

O sistema de gaseificação construído é mostrado na Figura 3.



Figura 3: Gaseificador de leito fluidizado borbulhante.

O sistema foi projetado para funcionar da seguinte forma:

A biomassa é armazenada no silo (1) e direcionada por uma rosca alimentadora (2) para o interior do reator de leito fluidizado (3), aquecido por meio de resistência elétrica e isolado termicamente pelo revestimento com lã de vidro. No interior do reator há a troca de calor com o material inerte do leito (areia) na presença de uma reação de combustão sub-estequiométrica. Os gases produzidos são carregados em movimento ascendente, acompanhando o trajeto do gás fluidizante, em direção ao ciclone (4). Este elemento separa o particulado que é armazenado no depósito em sua parte inferior. Os gases continuam sua trajetória encontrando o filtro de alcatrão (5), agora em movimento descendente. O filtro consiste de um cilindro preenchido por limalha de aço e fragmentos de biomassa que retém o alcatrão produzido. Em seguida o gás penetra no filtro trap (6) que consiste de uma placa de metal colocada perpendicularmente ao deslocamento dos gases e serve para reter particulados e vapores condensados que são armazenados no seu depósito inferior. Após contornar a placa vertical do filtro trap, o gás passa através de um filtro de ar (7). Este componente utiliza elemento filtrante utilizado em motores automotivos. Na seguência encontra-se uma válvula de esfera (8) utilizada para permitir a entrada da fração de ar ambiente para proporcionar a combustão sub-estequiométrica no interior do reator. A válvula é estrategicamente localizada antes da tomada de entrada do soprador (9), que tem a função de movimentar o gás fluidizante ao longo de todo o circuito. Após a saída do soprador encontra-se um medidor de vazão de placa de orifício (10) acoplado a um manômetro em U que utiliza água como fluido manométrico. Este dispositivo é necessário para informar a vazão do gás fluidizante e a velocidade superficial no interior do reator, obtidas por meio da realização de cálculos. O último elemento antes da entrada no reator é um registro de gaveta (11) que serve para controlar a vazão no circuito. Em seguida, o gás fluidizante penetra no reator passando pelo distribuidor fechando o ciclo.

O sistema ainda dispõe de dois conjuntos termopar-mostrador (12) para o acompanhamento da temperatura no interior do reator.

Adicionalmente, foi previsto um sistema de refrigeração para a rosca alimentadora e base do silo, composto por um reservatório (13) e bomba para recirculação de água (14).

Todo o gaseificador foi construído em aço carbono. Chapas de aço de 1 mm de espessura foram utilizadas para a confecção do silo e dos filtros trap e de ar. Os flanges foram construídos utilizando chapas de 2 mm. Os tubos de uma polegada e as conexões foram adquiridos em lojas de material de construção. Todos os demais elementos cilíndricos foram construídos a partir da aquisição de tubos em depósito de peças usadas (ferro velho).

O sistema de refrigeração acoplado foi construído utilizando um reservatório de combustível, bomba utilizada em aquário e mangueira de jardim.

A escolha por uma disposição em que os componentes são todos parafusados em uma base fixada à parede mostrou-se bastante adequada, tendo em vista a praticidade e a melhor ocupação do espaço proporcionadas.

#### 2.6. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

O teor de umidade da biomassa utilizada foi obtido aplicando-se os procedimentos propostos pela norma ABNT NBR 14.929/2003: Determinação do teor de umidade. Método por secagem em estufa.

O teor de cinzas, teor de voláteis e o percentual de carbono fixo, foram obtidos pela análise imediata utilizando uma balança termogravimétrica Shimatzu, modelo DTG-60 de acordo com os procedimentos sugeridos pela norma ABNT NBR 8.112/1986: Análise imediata. Método de ensaio.

O poder calorífico foi determinado através do uso de um calorímetro digital automático IKA-WERKE, modelo C200, adotando-se os procedimentos sugeridos pela norma ABNT NBR 8.633/1984: Determinação do poder calorífico. Método de ensaio pela bomba calorimétrica.

# 2.7. ANÁLISE DO GÁS DE SÍNTESE

A análise realizada da fração gasosa produzida se deu por meio do uso de dois cromatógrafos. O equipamento fabricado pela GC SRI INSTRUMENTS, para a análise do hidrogênio, e o cromatógrafo fabricado pela THERMO SCIENTIFICS, para a definição do percentual dos demais gases componentes da mistura produzida. A análise cromatográfica permite a definição do percentual em massa de cada gás componente. O poder calorífico da mistura produzida é então obtido realizando o somatório dos percentuais em massa multiplicados pelo respectivo poder calorífico de cada gás componente.

#### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO**

O procedimento de classificação por peneiramento apresentou os resultados mostrados na Tabela 1 (parcela que passou em cada peneira). E a curva de distribuição granulométrica é mostrada na Figura 4.

	Peneira	Heterogênea		Homo	gênea
	(@m)	(g)	(%)	(g)	(%)
	1700	501	100	501	100
	1180	436	87	501	100
	850	323	64	462	92
	710	269	54	230	46
	600	232	46	132	26
	300	64	13	15	3
ſ	0	0	0	0	0

m 1 1 4	<u>()</u> () ~		•
Tabela I.	Classificação	o por pene	eiramento.
Tubciu I.	Glubbilleuçu		sii annente



Figura 4: Distribuição granulométrica.

Os diâmetros médios calculados (Garrett, 2019) aplicando-se a Equação 1 e os resultados para a massa específica e a massa aparente das amostras obtidas seguindo o procedimento sugerido por Varela (2014), são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Diâmetro médio das amostras, massa específica e massa unitária.

Amostra	d <sub>p</sub> (ℤm)	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Massa unitária (g/cm³)
Homogênea	593	2,632	1,356
Heterogênea	463	2,564	1,444

Desta forma, observa-se que ambas as amostras se enquadram no grupo B da classificação Geldart (1973) que apresentam características de boa fluidização.

## 3.2. VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO

A Figura 5 exibe a curva de fluidização para a amostra homogênea e a Figura 6 para a amostra heterogênea. Em ambos os casos, com altura do leito L = 115 mm e com o distribuidor composto por tela inox + chapa de aço perfurada. As curvas indicam uma  $V_{mf}$  = 21,4 cm/s para o leito composto pela amostra homogênea e  $V_{mf}$  = 10,8 cm/s para o leito da amostra heterogênea.







Observa-se a partir dos resultados mostrados nas Figuras 5 e 6 que a diferença de pressão necessária à fluidização ficou próxima de 700 Pa, em ambos os casos, e que é necessária uma maior velocidade superficial para iniciar a fluidização na amostra homogênea em relação à heterogênea. Isto se explica pela menor porosidade do leito heterogêneo que possui mais partículas finas que preenchem os espaços vazios. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos experimentalmente em contraste com os resultados da determinação teórica da V<sub>mf</sub>.

American	Velocidade mínima de fluidização		
Amostra	Experimental	Teórica <sup>(a)</sup>	
Homogênea	21,4 cm/s	27,5 cm/s	
Heterogênea	10,8 cm/s	12,9 cm/s	
	(a) Garrett (2019)		

Tal	oela	3.	Vmf	exper	imen	ıtal	X	teć	orica.
-----	------	----	-----	-------	------	------	---	-----	--------

Considerando o grande número de fatores que influenciam na velocidade mínima de fluidização do leito, observa-se que os resultados calculados a partir da correlação teórica encontram-se em boa concordância com os obtidos experimentalmente. Os resultados diferiram em percentuais de 18,6% para a amostra heterogênea e 22,1% para a amostra homogênea.

O modelo a frio proporcionou a visualização dos diversos estágios de fluidização, auxiliando inclusive na observação do início e final de fluidização. Na Figura 7 podem-se observar três instantâneos na sequência de formação, coalescência e colapso de bolhas no interior do leito.



Figura 7: Formação, coalescência e colapso de bolhas.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

O procedimento de classificação por peneiramento apresentou os resultados mostrados na Tabela 4 (parcela que passou em cada peneira). E a curva de distribuição granulométrica resultante da biomassa é mostrada na Figura 8.

Peneira	Serragem de madeira		
(2m)	(g)	(%)	
850	89	100	
710	74,25	83	
600	67,62	76	
300	34,43	39	
250	21,31	24	
106	10	11	
0	0	0	

Figura 8. Curva granulométrica da biomassa.



O diâmetro médio calculado aplicando-se a Equação 1 e os resultados para a massa específica (madeira in natura) e a massa unitária (serragem), são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Diâmetro médio, massa específica e massa unitária.

Amostra	d <sub>p</sub> (ℤm)	Massa específica (g/cm³)	Massa unitária (g/cm³)
Manilkara huberi	221	0,878	0,37

Foi realizada a caracterização da biomassa para obtenção do teor de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo, como também do poder calorífico superior e inferior. Os procedimentos foram executados conforme as normas ABNT específicas para cada processo. Os valores das análises estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Caracterização da biomassa (Manilkara huberi) Garrett, (2019)

Propriedade	Média das amostras	Unidade
teor de umidade	14,85	%
teor de cinzas	1,82	%
teor de voláteis	91,31	%
teor de carbono fixo	1,51	%
poder calorífico superior	17,17	MJ/Kg
poder calorífico inferior	16,88	MJ/Kg

#### 3.4. EXPERIMENTOS DE GASEIFICAÇÃO

Alguns problemas não previstos no projeto, e outros que se apresentaram na prática, tiveram que ser suplantados à medida que foram sendo constatados:

1)Utilização de um potenciômetro para controlar a potência dissipada na resistência que envolve o reator após várias rupturas causadas por aquecimento muito rápido;

2) Colocação de um registro de gaveta logo após a válvula de tomada de amostras (Figura 9) para permitir a saída dos gases diminuindo a vazão na tubulação de sucção do soprador.



Figura 9: Saída para tomada de amostra do gás.

3) Eliminação da formação de ponte (efeito de arco) na biomassa no interior do silo de alimentação. A ponte formada no interior do silo impede a alimentação contínua da rosca alimentadora proporcionando espaços vazios que permitem o fluxo dos gases no sentido reverso ao da alimentação. Desta forma, o gás fluidizante deixa de seguir seu caminho natural ascendente no interior do reator e escapa através do silo. Em função das altas temperaturas de operação, este fluxo reverso ocasionou algumas vezes a combustão da biomassa no interior do silo, acarretando necessária parada do experimento. Este problema foi parcialmente contornado adotando-se a alimentação de pequenas quantidades de biomassa, que era reposta ao longo do processo, e utilização de haste de metal para a quebra de eventuais pontes formadas, visando garantir a presença constante de biomassa no interior do tubo que envolve a rosca alimentadora, evitando assim o contra-fluxo do gás fluidizante. Mesmo assim, qualquer pequeno descuido provocava a interrupção do procedimento.

Propõem-se para a solução do problema da alimentação da biomassa os seguintes procedimentos, cuja execução encontra-se em andamento:

a) Inserção de telas de metal no interior do silo, conforme adotado pelo fabricante Thayer Solids Flow Control (Thayer Scale, 2019). As telas rígidas são acopladas a pequenos motores que providenciam a vibração necessária à quebra das pontes formadas no interior da biomassa, como pode-se ver na Figura 10;



Figura 10: Telas rígidas acopladas a vibradores.

Adaptado de Thayer Scale (2019)

b)Para evitar definitivamente o fluxo reverso dos gases pelo tubo da rosca alimentadora, propõe-se a confecção de uma nova rosca com passo variável. O encurtamento dos três últimos passos (de X para Y) faz com que o volume transportado entre as hélices de passo X seja comprimido para um volume inferior, agora delimitado pelo passo y. A redução de volume força o material contra as paredes do tubo causando a

vedação do espaço entre o perímetro das hélices e as paredes do tubo, não permitindo o fluxo reverso dos gases, conforme mostrado na Figura 11.

Figura 11. Rosca alimentadora com passo variável.



c)Para o funcionamento mais constante da alimentação, serão acoplados um motor e um redutor para promover o acionamento da rosca alimentadora.

Mesmo com a ocorrência dos problemas de alimentação acima descritos, foi possível a obtenção de gás combustível em quatro experimentos realizados em dias diferentes.

Observando-se a Figura 12, podem-se observar os avanços obtidos durante os experimentos de gaseificação. No primeiro experimento (a) obteve-se uma chama com pouca intensidade e grande instabilidade. No segundo (b), foi produzida uma chama com média intensidade e pouca estabilidade. Nos experimentos posteriores (c) e (d), uma chama com forte intensidade e estabilidade resultou da gaseificação da madeira.



Figura 12: Queima do gás combustível produzido.

Duas amostras do gás obtido foram coletadas a partir da gaseificação da madeira, nas temperaturas de 500°C e 1000°C, que foram analisadas em cromatógrafo para determinação de sua composição e cálculo do poder calorífico. Os resultados são mostrados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Composição e poder calorífico do gás obtido a temperatura > 500°C

Gás	%	PCS (MJ/m <sup>3</sup> )	PCI (MJ/m <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub>	10,3	1,18	0,99
Ar	46,00	0	0
CO	25,34	2,87	2,87
CH <sub>4</sub>	6,11	2,17	1,96
Mi	stura	6,22	5,82

Gás	%	PCS (MJ/m <sup>3</sup> )	PCI (MJ/m <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub>	20,1	2,30	1,95
Ar	16,7	0	0
CO	37,9	4,29	4,29
CH4	3,15	1,12	1,01
Mi	stura	7,71	7,25

Tabela 8: Composição e poder calorífico do gás obtido a temperatura > 1000°C

O gás síntese obtido a partir dos experimentos de gaseificação com resíduos da madeira mostrou um melhor resultado para temperatura de 1.000°C, pois o gás combustível apresentou uma composição de 37,9% de monóxido de carbono (CO); 3,15% de metano (CH<sub>4</sub>) e 20,1% de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e poder calorífico superior (PCS) de 7,71 MJ/m<sup>3</sup>, superior ao apontado por Bridgwater et al., (2002) para reatores de leito fixo utilizando o ar como gás fluidizante.

Deve-se salientar que, em função dos problemas de alimentação da biomassa no reator, esses resultados não retratam o funcionamento em regime permanente do gaseificador construído. Desta forma, não foi possível o registro, de dados como a vazão de alimentação da biomassa, tempo de processo e velocidade do gás no reator. Após a conclusão das medidas corretivas sugeridas nesse trabalho, que já se encontram em implantação, mais experimentos devem ser realizados para a aferição da eficiência do mesmo na conversão da biomassa.

#### 4. CONCLUSÃO

A construção do modelo "a frio" (CFM), em escala natural, favoreceu os estudos de aspectos hidrodinâmicos de operação e facilitou a obtenção da visualização do comportamento do leito no interior do reator.

No gaseificador de leito fluidizado borbulhante, mesmo em situação de funcionamento não permanente devido aos problemas de alimentação da biomassa, foram realizados diversos experimentos utilizando como biomassa os resíduos de serragem de madeira da espécie *Manilkara huberi* (Maçaranduba) e conseguiu-se obter um gás de bom poder calorífico.

O gaseificador construído irá servir como piloto para um acompanhamento mais efetivo do processo de aumento de escala (scale up). Como também, será bastante útil na análise de outros tipos de biomassa e seu comportamento no processo de leito fluidizado borbulhante.

#### REFERÊNCIAS

[1] ABNT NBR 8112 (1986), Carvão vegetal - Análise imediata - Método de ensaio. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

[2] ABNT NBR 14929 (2017), Madeira - Determinação do teor de umidade de cavacos - Método por secagem em estufa. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

[3] ABNT NBR 8633 (1984) Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico - Método de ensaio. Associação Brasileira de Normas Técnicas.

[4] ASTM (2012), Standard Test Method for Measuring the Minimum Fluidization Velocities of Free Flowing Powders, ASTM International.

[5] Bridgwater, A.V., TOFT, A.J., Brammer, J.G. A (2002), Technoeconomic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. Renewable and Sustainable energy Reviews, v.6, p.181-248.

[6] Charitos, A., Hawthorne, C., Bidwe, A., Korovesis, L., Schuster, A., Scheffknecht, G. (2010), Hydrodynamic analysis of a 10 kW th Calcium Looping Dual Fluidized Bed for post-combustion CO2 capture. Powder Technology, v. 200, p 117-127.

[7] Demirbas, A. (2005) Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. Progress in Energy and Combustion Science, v.31, p 171-192.

[8] Demirbas, M., BALAT, M., Balat, H. (2009), Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. Energy Conversion and Management, v. 50, p1746-1760.

[9] Felipe, C., Rocha, S., (2007). Prediction of minimum fluidization velocity of gas-solid fluidized beds by pressure fluctuation measurements – Analysis of the standard deviation methodology. Powder Technology, v.174, p104-113.

[10] Garrett, I. A., (2019) Avaliação hidrodinâmica de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante, UPE/POLI – Recife – PE, 110p. (Dissertação de Mestrado).

[11] Geldart, D.,(1973)."Types of gas fluidization", Powder Technology, v7, p 55-86.

[12] Jordan, R.A, Baldassim Junior, R., Cortez, L. A. B., Motomiya, A. V. A., (2016) "Caracterizaçãogranulométrica de biomassa polidispersa pelo método de peneiramento mecânico", Engenharia Agrícola, v36, p 102-113.

[13] Kunii, D., Levenspiel, O., (1991). Fluidization Engineering, Butterworth-Heinemann, Reed Publishing –USA.

[14] Loureiro, E. C. M., Garrett, I. A., Peres, S., (2019) "Caracterização hidrodinâmica de um sistema de gaseificação de biomassa em reator de leito fluidizado borbulhante". Anais do XXXIX ENEMP

[15] Shrestha, S., Ali, B., Hamid, M. (2016), Cold flow model of dual fluidized bed. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.53, p. 1529-1548.

[16] Soares, D.; Pacioni, T.R.; Moreira, R.F.P.M.; Domenico, M.D.; Rosa, M.F.P.; JOSÉ, H.J. (2016), Gaseificação De Serragem De Madeira Com Vapor De Água: Estudo Cinético, V.4, N.2, p. 119-124.

[17] Sun, J., YAN, Y. (2016), Non-intrusive measurement and hydrodynamics characterization of gas-solid fluidized beds: a review. Meas. Sci. Technol, v. 27.

[18] Varela, M., (2014). Ensaios\_Granulometria- Densidade.

[19] WU, X., LI, K., SONG, F., ZHU, X. (2017), Fluidization Behavior of Biomass Particles and its Improvement in a Cold Visualized Fluidized Bed. BioResources, v. 12(2), p. 3546-3559.

# Capítulo 8

# Análise de duas conformações de leito fluidizado 3D para minério de ferro

Ana Paula Silva Artur Elaine Cristina Batista da Silva Tuane Tayrine Mendes Cardozo Welberth Santos Laizo Aderjane Ferreira Lacerda Reimar de Oliveira Lourenço

**Resumo:** Leitos fluidizados são amplamente utilizados em processos industriais e a simulação computacional vem ganhando espaço em seu desenvolvimento. Esta pesquisa objetivou estudar o escoamento no interior de dois leitos fluidizados tendo por justificativa a influência das características geométricas do equipamento, dentre outras, ao bom desempenho do sistema, contribuindo na diminuição dos custos envolvidos no processo, assim como sua otimização. Geometrias 3D foram construídas com as dimensões: 1 m de altura x 0,2 m de largura, variando a espessura de 0,012 m e 0,1 m, utilizando malha com espaçamento de 0,01 *mesh* para o corpo do reator e um refino para 0,005 *mesh* na entrada. Utilizou-se minério de ferro como fase sólida e ar como fluido de transporte. Analisando os resultados, foi possível verificar o desenvolvimento do escoamento através do leito, passando do estado de leito fixo até o fluxo turbulento. A velocidade de mínima fluidização obtida foi de 0,021 m/s para a primeira e 0,020 m/s para a segunda configuração do leito, apresentando resultados com tempo computacional satisfatório. Esses dados preditivos são de suma importância para o planejamento e projeto de construção de leitos reais, servindo de base para tal.

Palavras Chave: Fluidização, Perfil da Dinâmica de Escoamento, Leito Fluidizado, Simulação Computacional.

#### 1. INTRODUÇÃO

Desde a década de 40, com a construção do primeiro leito fluidizado para craqueamento de carvão, a técnica de fluidização vem sendo utilizada amplamente na indústria (Kunii, LevenspieL, 1991). Sendo que vários processos foram adaptados para esta tecnologia, como combustão, gaseificação, secagem, recobrimento de partículas, aquecimento e resfriamento de partículas, craqueamento do petróleo e diversas reações de síntese, todas estas passíveis de utilização em leitos por apresentar sólidos particulados em seus processos (BASU, 2006).

No leito a fluidização tem início com um fluxo de fluido ascendente, permeando um aglomerado de partículas, adquire velocidade suficiente para suportá-las, proporcionando uma maior eficiência de contato entre os sólidos e fluidos envolvidos. Nesta situação, as partículas sólidas são transformadas em um estado similar a um líquido a partir daí, por meio das forças gravitacionais e de contato, o leito adquire propriedades similares a um fluido, com as partículas podendo se mover relativamente livres, tornando seu comportamento único (GIBILARO, 2001).

Durante o processo de fluidização o leito pode ser caracterizado de três formas, no início, devido à baixa velocidade do gás, ele escoa nos espaços entre as partículas, sem promover movimentação do material sendo determinado como leito fixo. À medida que se aumenta a velocidade do gás, as partículas afastam-se e algumas começam a apresentar uma leve vibração caracterizando, nesse momento, um leito expandido. Em seguida, com velocidade ainda maior, atinge-se uma condição em que a soma das forças causadas pelo escoamento do gás no sentido ascendente iguala-se ao peso das partículas. Nessa situação, em que o movimento do material é mais vigoroso, atinge-se o que se chama de leito fluidizado. À velocidade do gás nessa condição dá-se o nome de mínima velocidade de fluidização, que é a velocidade correspondente ao regime de fluidização incipiente (KUNII, LEVENSPIEL, 1991; GUPTA, 1999).

Porém, caso a velocidade do gás exceda a velocidade terminal de sedimentação das partículas o material passa a ser arrastado, gerando o regime de fluidização rápida. Se a velocidade do fluido permanecer em aumento constante e forem suficientes para arrastar todo o material, inicia-se a condição de transporte pneumático (NITZ, GARDANI, 2008).

Neste contexto, determinar os parâmetros corretos de funcionamento do leito fluidizado é essencial para conhecer sua fluidodinâmica, apresentando-se como a barreira mais difícil de ser transpassada na modelagem, visto a complexidade apresentada no movimento de duas fases em que a interface é desconhecida e transitória e suas interações são entendidas apenas para uma quantidade determinada de condições (HAMZEHEI, 2011).

Destes parâmetros, a velocidade de mínima fluidização é, sem dúvida, um dos mais importantes na caracterização de um leito fluidizado, sendo presentes na literatura vários estudos a respeito deste fator (CAICEDO et. al. 2002).

Contudo, apesar de sua grande utilização tanto em desenvolvimento como em projeto de reatores, o comportamento complexo do fluxo de gás-sólido torna a modelagem difícil, fazendo com que os sistemas sejam desenvolvidos de forma empírica (Taghipour, Ellis, 2005). Por outro lado, com o aumento das capacidades computacionais que vem acontecendo na atualidade, foram desenvolvidas técnicas que se incumbem de, através de resolução de equações numéricas complexas, estimar as características e funcionamento dos sistemas fluidodinâmicos, norteando assim o desenvolvimento de reatores mais eficientes. Uma destas ferramentas é o CFD (*Computational Fluid Dynamics*), que resolve numericamente o escoamento em sistemas com dois ou mais componentes, respeitando as equações de momento, massa e energia, com ou sem reação química, sejam quais forem as geometrias e condições de contorno aplicadas ao modelo.

O CFD se torna de intensa importância para a indústria quando se nota sua imensa capacidade econômica implícita, visto que a partir da previsão do comportamento de sistemas sob determinadas condições é possível prever os custos ou questões de segurança proibitivos que tornam a construção do reator inviáveis, além de possibilitar a coleta de dados que nem sempre são possíveis em situações experimentais (HODAPP, 2009).

Neste âmbito também é possível estimar novas aplicações, otimização do processo e modificação de escala (scale-up) seguindo da mudança de alguns parâmetros dentro do modelo criado no software (SANTOS, 2011).

Os cálculos dos CFD normalmente utilizam *softwares* que os fazem através da técnica de volumes finitos por sua robustez, e por conseguir satisfazer os princípios de conservação em nível discreto. O método de volumes finitos consiste em dividir um volume de controle em vários volumes de controle menores, até quase atingir uma dimensão que torne as equações a serem resolvidas dentro deste volume como uma função de ponto, sendo resolvida de forma iterativa ou simultaneamente todo o conjunto de equações diferenciais obtidas. Este método torna as equações governantes discretizadas dentro do domínio computacional (espaço tempo) (BLANCO, 2013).

Em concordância a adoção destas novas técnicas e aperfeiçoamentos tecnológicos, vários estudos estão sendo feitos para aprimorar e desenvolver cada vez mais os processos, como é o caso dos elaborados na instituição de ensino superior à qual os autores deste estudo estão vinculados (SILVA, LOURENÇO, 2018; ARTUR, LOURENÇO, 2018; RESENDE, VIEIRA, 2016; ARTUR, SILVA, 2018; ARTUR et. al. 2018a; ARTUR et. al. 2018b; ARTUR et. al. 2018c, ARTUR et. al. 2018d).

Isso posto, o presente projeto objetiva a construção de curvas de fluidização para os sistemas prédeterminados, bem como a obtenção de perfis de porosidade para os instantes de tempo e velocidades de entrada de ar de interesse para composição de comparativos, visando estabelecer o funcionamento dos sistemas, possibilitando assim a sua modelagem.

## **2. METODOLOGIA**

A base de ação dos sistemas gás-sólido consiste na passagem de um fluido permeando um leito fixo, utilizando-se, no presente trabalho, ar e minério de ferro, nas simulações.

O sistema métrico foi o padrão do *software* utilizado, representado pelo Sistema Internacional de Unidades (SI).

As simulações foram executadas em um computador de configurações: Processador Intel® Core <sup>™</sup> i5 a 2,20 GHz com 4 núcleos, 8

GB de memória, RAM DDR3, 1600 MHz, HD de 1T e sistema operacional de 64 bits.

As características do processo de simulação foram estipuladas com base no poder de processamento dos equipamentos disponíveis, sendo que o tempo ótimo de processamento foi obtido em uma malha 3D estruturada (quadrangular) de espaçamento 0,01 *mesh* para o corpo do reator, que foi refinada para 0,005 *mesh* na esfera de influência de raio 0,3 m partindo do centro da base do mesmo. Este raio foi adotado objetivando atender um leito fixo de 0,25 m de altura. Outra faceta importante do processo é a geometria do sistema que permite a utilização de uma malha estruturada sem perda da robustez do processo devido a esta se comportar de forma linear, permitindo que as estruturas tetraédricas se adaptem regularmente a todo o corpo de estudo sem causar grandes distorções.

O material particulado utilizado foi minério de ferro de diâmetro 45 μm, densidade 2,2\*10<sup>3</sup> Kg/m.

O *software* atua com base nas equações de movimento, transferência de calor e massa. Sendo estas equações expostas após a Tabela 1.

Para a obtenção dos dados foram utilizados os parâmetros contidos na Tabela 1, que foram implementados no programa. O *software* atua com base nas equações de movimento, transferência de calor e massa. Sendo estas equações expostas a seguir.

Modelo Euleriano Multifasico: (Implícito)			
Interação Fluído – Partícula: S	yamlal-O'brien		
	Viscosidade Granular: Syamlal-		
	O'brien		
Partícula Granular	Viscosidade Bulk Granular: Lun et.al.		
	Pressão de Sólidos: Lun <i>et.al.</i>		
	Distribuição Radial: Syamlal-O'brien		
Condição de Entrada: Vel	ocity Inlet		
Referência de Pressão à Sa	ída do Leito		
	Pressão: 0,2		
	Densidade: 1		
Darâmatros de Deleverão	Forças de Corpo: 1		
Paralieu os de Relaxação	Temperatura Granular: 0,2		
	Momentum: 0,2		
	Fração Volumétrica: 0,2		
Máximo de Iteração/Passo de Tempo	200		
Critério de Convergência dos Resíduos	10-3		
Passo de Tempo ( <i>Time Step</i> )	10 <sup>-3</sup> s		

m 1 1 4	a 1. ~	1 .	1 1	• 1	~
Tahela I -	( ondicoes	de conforno	utilizadas	nas simula	COAS
I abcia I	Gonaições	uc contorno	utilizadas	mas sinnuic	çocs.

Para o movimento do leito que, a princípio, em velocidades baixas permanece estático e, com o aumento da velocidade do fluido transpassante, inicia-se o movimento das partículas em direção ao topo do leito, pois a queda de pressão por área superficial irá se igualar a força da gravidade sobre a massa das partículas. O aumento da velocidade do fluido faz com que aumente a queda de pressão no leito, de acordo com a Equação 1 (Equação de Ergun):

Δ <b>D</b> $^{150\mu\nu(\Delta H)(1-ε)^2}$	1,75ΔH(1-ε)ρ <sub>f</sub> υ <sup>2</sup>	(1)
$\Delta r = \frac{\phi^2 \epsilon^3 D_n^2}{\phi^2 \epsilon^3 D_n^2}$	φD <sub>P</sub> ε <sup>3</sup>	(1)

Em determinado ponto, com o aumento da velocidade, a queda de pressão permanecerá constante e a altura do leito aumentará de tamanho de forma proporcional à velocidade, gerando o fenômeno de fluidização (com o aumento progressivo da velocidade do fluido chegará em um ponto onde queda de pressão permanecerá constante e o leito aumentando de tamanho de forma proporcional a velocidade; nesse momento, ocorrerá o fenômeno de fluidização) (GEANKOPLIS, 1998).

Outro parâmetro importante é a força de arraste correspondente a transferência de momento na interface entre as fases gasosa e sólida sendo uma das forças dominantes nos balanços de momento (Taghipour *et. al.,* 2005). A força de arraste exercida sobre as partículas em sistemas líquidos-sólidos é representada pela Equação 2:

$$\vec{f}_{arraste} = K_{fs}(\vec{v}_s - \vec{v}_f)$$
 (2)

Essa força entre as partículas e o fluido desempenha um papel essencial na predição da estrutura de fluxo de fluidização de um leito. Muitos modelos de arrasto têm sido desenvolvidos para calcular a troca dinâmica interfase em leito fluidizado, tais como modelos de arrasto Wen e Yu, Syamlal e O'Brien, e Gidaspow, etc (LAN *et. al.*, 2014).

Fonte: Autores, 2019

Para sistemas diluídos um modelo apropriado é o de Wen e Yu (Wen, Yu, 1966), onde o coeficiente de troca gás sólido é definido pelas Equações 3 e 4:

$$K_{fs} = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s \alpha_f \rho_f |\vec{v}_s - \vec{v}_f|}{d_2} \alpha_f^{-2,65}$$
(3)

$$C_{\rm D} = \frac{24}{\alpha_{\rm f} {\rm Re}_{\rm s}} [1 + 0.15 (\alpha_{\rm f} {\rm Re}_{\rm s})^{0.687}] \qquad (4)$$

Já Gidaspow (Gidaspow *et. al.*, 1992) propõem uma combinação do modelo de Wen e Yu com a equação de Ergun, representada pela Equação 5. Quando  $\alpha f > 0.8$ , adota-se as Equações 3 e 4 do modelo de Wen e Yu. Quando  $\alpha f < 0.8$ , adota-se as equações do modelo de Ergun (ERGUN, 1952):

$$K_{fs} = 150 \frac{\alpha_{s}(1 - \alpha_{f})\mu_{f}}{\alpha_{f}d_{s}^{2}} + 1,75 \frac{\rho_{f}\alpha_{s}|\vec{v}_{s} - \vec{v}_{f}|}{d_{s}}$$
(5)

O número relativo de Reynolds é dado pela Equação 6:

$$\operatorname{Re}_{s} = \frac{\rho_{f} d_{s} |\vec{v}_{s} - \vec{v}_{f}|}{\mu_{f}} \tag{6}$$

Syamlal O'Brien (Syamlal, O'Brien, 1989), propuseram um modelo Equação 7, onde a função de arraste tem a seguinte forma:

$$C_{\rm D} = (0.63 + \frac{4.8}{\sqrt{{\rm Re}_{\rm s}/{\rm v}_{\rm r,s}}})^2$$
 (7)

Onde o coeficiente de troca sólido-fluido Equação 8 tem a seguinte forma.

$$K_{fs} = = \frac{3\alpha_s \alpha_f \rho_f}{4v_{r,s}^2 d_s} C_D \left(\frac{Re_s}{v_{r,s}}\right) |\vec{v}_s - \vec{v}_f| \qquad (8)$$

Sendo vr,s, a velocidade terminal para a fase sólida apresentada pela Equações 9 a 12:

$$v_{r,s} = 0.5(A - 0.06Re_s + \sqrt{(0.06Re_s)^2 + 0.12Re_s(2B - A) + A^2})$$
 (9)

Onde A é:

 $A = \alpha_f^{4,14}$  (10)
Para  $\alpha_f \leq 0,85$ :

 $B = 0.8 \alpha_f^{1,28}$  (11)

Para  $\alpha_f \ge 0.85$ :

 $B = \alpha_f^{2,65}$  (12)

A porosidade do leito ( $\epsilon$ ) pode ser obtida fazendo-se a subtração entre a unidade e a fração de sólidos ( $\epsilon_s$ ). Esta relação é mostrada pela Equação 13.

$$\varepsilon = 1 - \alpha_s$$
 (13)

A fração de sólidos pode ser estimada através do volume de sólidos e o volume total (gás-sólido). O volume total (VT) pode ser definido pela soma do volume de gás com o volume de sólidos, e também pela multiplicação entre a área da base e a altura do leito, como mostrado nas Equações 14, 15 e 16:

$$\alpha_{s} = \frac{V_{S}}{V_{T}} \quad (14)$$

$$V_{T} = V_{S} + V_{f} \quad (15)$$

$$\frac{V_{S}}{V_{T}} = \frac{V_{S}}{A_{b} \times H} \quad (16)$$

Pelas Equações 13, 14 e 16 é possível determinar a porosidade para uma dada altura de leito, a qual está diretamente relacionada a velocidade do gás (fluido). A Equação 17 mostra a determinação da porosidade em relação ao volume de sólidos V<sub>s</sub>.

$$\varepsilon_{i} = 1 - \frac{v_{s}}{A_{b} \times H_{i}}$$
(17)

Onde: ε<sub>i</sub> e H<sub>i</sub> são a porosidade e altura de leito respectivamente, definidas na i-ésima velocidade de gás.

Na simulação foi utilizada uma fração de sólidos  $\varepsilon_s$  de 0,6 e para tal efeito têm-se a porosidade de leito fixo  $\varepsilon_f$  de 0,4 (adimensional).

Para uma maior economia de tempo e capacidade de processamento é interessante obter um número reduzido de equações resolvidas, sendo uma abordagem interessante a de Euler para leitos fluidizados (HAMZEHEI, 2011).

O modelo Euleriano, denominado Modelo de Dois Fluidos é considerado o modelo mais adequado para a simulação de escoamentos gás-sólido, descrevendo o comportamento das duas fases como meios contínuos interpenetrantes coexistindo em um mesmo domínio (MARTINS, 2015).

A abordagem do modelo Euler-Euler, considera as fases contínua e interpenetrante, ou seja, não há vazios ou espaços e não tem espaço definido para cada fase. A fração volumétrica  $\alpha$ , quantifica cada fase no volume de controle e por definição o somatório das frações é igual a um, demonstrada pela Equação 18.

$$\alpha_{s}+\alpha_{f}=1$$
 (18)

Para a caracterização da conservação de massa temos as Equações 19 e 20:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_{f}\rho_{f}) + \nabla(\alpha_{f}\rho_{f}\vec{v}_{f}) = \sum_{p=1}^{n}\dot{m}_{fs} - \alpha_{s}\frac{d_{s}\rho_{s}}{dt} \quad (19)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_{s}\rho_{s}) + \nabla(\alpha_{s}\rho_{s}\vec{v}_{s}) = \sum_{g=1}^{n}(\dot{m}_{fs} - \dot{m}_{sf}) + S_{s}$$
(20)

Sendo  $\dot{m}$  a taxa de transferência de massa, S o termo de fonte de massa. Como não se considerada a transferência de massa entre as fases, o lado direito das Equações 19 e 20 são nulos.

A equação de transporte de momentum para a fase gasosa Equação 21 é:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_{f}\rho_{f}\vec{v}_{f}) + \nabla(\alpha_{f}\rho_{f}\vec{v}_{f}\vec{v}_{f}) = -\alpha_{f}\nabla p + \nabla.\,\overline{\tau}_{f} + \alpha_{f}\rho_{f}\vec{g} + \sum_{p=1}^{n} (\vec{K}_{fs}(\vec{v}_{s} - \vec{v}_{f}) - \dot{m}_{fs}\vec{v}_{fs}) + \alpha_{f}\rho_{f}(\vec{F}_{f} + \vec{F}_{lift,f} + \vec{F}_{vm,f})$$
(21)

Onde  $\vec{g}$  é a gravidade,  $\vec{F_f}$  é a força de campo,  $\vec{F}_{lift,f}$  é a força de ascensão que atua na partícula, principalmente devido aos gradientes de velocidade no campo do escoamento da fase primária (f). Esta força de ascensão é a mais significativa para partículas maiores. A força de massa virtual é representada por e  $\vec{F}_{vm,f}$  a velocidade na interface é representada por  $\vec{v}_{fs}$ . A velocidade na interface está relacionada com a transferência de massa, por exemplo, se há transferência de massa da fase sólida para a fase fluida então  $\vec{v}_{fs} = \vec{v}_s$ . No entanto se há transferência de massa da fase fluida para a fase sólida então  $\vec{v}_{fs} = \vec{v}_f$ .

O tensor tensão da fase gasosa é dado pela Equação 22:

$$\overline{\overline{\tau}}_{f} = \rho_{f} \mu_{f} \left( \nabla \vec{v}_{f} + \nabla \vec{v}_{f}^{T} \right) + \alpha_{f} \left( \lambda_{f} - \frac{2}{3} \mu_{f} \right) \nabla \vec{v}_{f} \overline{\overline{I}} \qquad (22)$$

A equação de transporte de momentum para a fase sólida representada pela Equação 23 é:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_{s}\rho_{s}\vec{v}_{s}) + \nabla(\alpha_{s}\rho_{s}\vec{v}_{s}\vec{v}_{s}) = -\alpha_{s}\nabla p + \nabla.\,\overline{\tau_{s}} + \alpha_{s}\rho_{s}\vec{g} + \sum_{f=1}^{n}(K_{fs}(\vec{v}_{f} - \vec{v}_{s}) + \dot{m}_{fs}\vec{v}_{fs}) + \alpha_{s}\rho_{s}(\vec{F}_{s} + \vec{F}_{lift,s} + \vec{F}_{run,s})$$
(23)

O tensor tensão da fase sólida é dado pela Equação 24:

$$\overline{\overline{\tau}_{s}} = \rho_{s}\mu_{s} \left( \overline{\nabla} \overrightarrow{v}_{s} + \nabla \overrightarrow{v}_{s}^{\mathrm{T}} \right) + \alpha_{s} \left( \lambda_{s} - \frac{2}{2}\mu_{s} \right) \nabla \overrightarrow{v}_{s} \overline{\overline{I}} \qquad (24)$$

Na equação de balanço da quantidade de movimento da fase particulada (Equação 23) aparecem dois termos: um termo de força viscosa e um termo de gradiente de pressão. Portanto, a consideração do sólido como sendo um fluido exige a atribuição de propriedades de meio contínuo, pressão e coeficientes de viscosidade à fase particulada. Essa modelagem pode ser realizada com o uso de correlações semiempíricas ou por meio de correlações da Teoria cinética do Escoamento Granular (Martins, 2015). Além dessas propriedades a troca de momento entre as fases estão baseadas no coeficiente de troca para escoamentos granulares K<sub>fs</sub>. As equações desses termos, utilizados nas equações de transporte, são apresentadas a seguir.

A força de arraste exercida sobre as partículas em sistemas líquidos-sólidos é representada conforme a Equação 2 apresentada, sendo que em um leito fluidizado não há apenas uma partícula isolada, mas sim várias partículas que interagem e influenciam a força de arraste (TAGHIPOUR *et. al.*, 2005).

Para considerar estes efeitos, várias correlações empíricas foram propostas para quantificar a energia transmitida da fase gás para a fase sólida. Entre as mais utilizadas na modelagem e simulação de leitos fluidizados estão o modelo de Gidaspow (Gidaspow *et. al.,* 1992), o de Syamlal-O'Brien (SyamlaL, O'Brien, 1989), o de Wen e Yu (Wen, Yu, 1966) e o de Huilin e Gidaspow (Martins, 2015). Neste trabalho foi avaliado o modelo de Gidaspow (GIDASPOW *et. al.,* 1992).

A teoria cinética do escoamento granular busca representar as interações entre a fase particulada de um escoamento multifásico. Ela é baseada na teoria cinética dos gases densos, porém a temperatura usual é substituída por uma temperatura granular. As outras propriedades da fase sólida, como a pressão e a viscosidade, são função desta temperatura granular (Hodapp, 2009). A temperatura granular,  $\theta_s$ , é definida para cada fase sólida, e é descrito como a energia cinética específica das flutuações de velocidade das partículas Equação 25:

$$E_{\theta_s} = \frac{3}{2}\theta_s \tag{25}$$

Onde  $E_{\theta_s}$  é a energia granular. O transporte da energia da mistura granular pode ser resolvido e então a temperatura granular para a fase sólida pode ser obtida (XUE, FOX, 2014).

A equação de transporte derivada da Teoria Cinética é representada pela Equação 27 (DING, GIDASPOW, 1990):

$$\frac{3}{2} \left| \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_{s} \rho_{s} \theta_{s}) + \nabla (\alpha_{s} \rho_{s} \vec{v}_{s} \theta_{s}) \right| = \left( -p_{s} \bar{I} + \bar{\tau}_{s} \right) : \nabla \vec{v}_{s} + \nabla \left( k_{\theta_{s}} \nabla \theta_{s} \right) - \gamma_{\theta_{s}} + \phi_{fs}$$
(26)

A Equação 26 tem o termo  $k_{\theta_s} \nabla \theta_s$  descrevendo o fluxo difusivo de energia granular. Quando o modelo padrão de Syamlal *et al.* (Syamlal, O'Brien, 1989) é utilizado, o coeficiente difusivo para energia granular,  $k_{\theta_s}$ , é dado pela Equação 27 e 28:

$$k_{\theta_{s}} = \frac{15d_{s}\rho_{s}\alpha_{s}\sqrt{\pi\theta_{s}}}{4(41-33\eta)} \left[1 + \frac{12}{5}\eta^{2}(4\eta - 3)\alpha_{s}g_{0,ss} + \frac{16}{15\pi}(41 - 33\eta)\eta\alpha_{s}g_{0,ss}\right]$$
(27)

Em que:

$$\eta = \frac{1}{2}(1 + e_{\rm ss}) \tag{28}$$

O coeficiente de restituição e<sub>ss</sub> é uma medida da energia dissipada pela colisão entre partículas da mesma fase, assumindo o valor 1 para colisões elásticas e 0 (zero) para colisões plásticas (Martins, 2015). Isto foi utilizado para ter em conta a perda de energia devido a colisão de partículas, que não é considerado na teoria cinética clássica (TAGHIPOUR *et. al.*, 2005).

O coeficiente difusivo para energia granular, é fortemente dependente das concentrações dos grãos, do tamanho dos grãos e da inelasticidade da colisão. De um modo geral, quanto maior o tamanho dos grãos ou quanto maior for a concentração dos grãos, melhor será a condução da temperatura granular (SANTOS, 2011).

Analogamente a pressão dos gases, a pressão cinética colisional dos sólidos Equação 29 é o resultado do impacto de moléculas sobre uma superfície. Sendo assim, quanto maior a energia de flutuação dos grãos, ou maior a temperatura granular, maior será a pressão granular.

$$p_{s} = \alpha_{s}\rho_{s}\theta_{s} + 2\rho_{s}(1 + e_{ss})\alpha_{s}^{2}g_{0,ss}\theta_{s} \qquad (29)$$

A variável  $g_{(0,ss)}$  é denominada de função de distribuição radial a qual descreve a probabilidade de encontrarmos duas partículas próximas o suficiente para colidirem (Santos, 2011). A Equação 30 a seguir representa o modelo proposto por Lun e colaboradores. (LUN *et. al.*, 1984).

$$g_{(0,ss)} = [1 - \left(\frac{\alpha_s}{\alpha_{s,max}}\right)^{\frac{1}{3}}]^{-1}$$
 (30)

A fração volumétrica máxima refere-se ao máximo espaço possível de ser ocupado pela fase dispersa. Para o caso específico de partículas esféricas de mesmo diâmetro, o máximo empacotamento é 0,74 (Martins, 2015). O valor utilizado para o processo foi de 0,6.

No escoamento granular, a viscosidade bulk Equação 31 está relacionada somente ao movimento randômico dos grãos, que carrega alguma quantidade de movimento. O termo para esse parâmetro foi formulado por Lun e colaboradores (LUN *et. al.,* 1984) e é utilizado para quantificar a resistência dos grânulos de partículas à compressão e expansão.

$$\lambda_{\rm s} = \frac{4}{3} \alpha_{\rm s} \rho_{\rm s} d_{\rm s} g_{0,\rm ss} (1 + e_{\rm ss}) (\frac{\theta_{\rm s}}{\pi})^{\frac{1}{2}}$$
(31)

A viscosidade cisalhante granular Equação 32 por sua vez corresponde a soma dos termos:

μ

$$\mu = \mu_{s,col} + \mu_{s,cin} + \mu_{s,fr} \tag{32}$$

Termo colisional Equação 33: utiliza-se o modelo descrito por Gidaspow *et al.* (1992) e Syamlal *et al.* (1989):

$$u_{s,col} = \frac{4}{5} \alpha_s \rho_s d_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) (\frac{\theta_s}{\pi})^{\frac{1}{2}}$$
(33)

Termo cinético Equação 34: Foi contabilizado utilizando o modelo de Syamlal et al.(1989):

$$\mu_{s,cin} = \frac{\alpha_s \rho_s d_s \sqrt{\pi \theta_s}}{6(3 - e_{ss})} \left[ 1 + \frac{2}{5} (1 + e_{ss}) (3 e_{ss} - 1) \alpha_s g_{0,ss} \right]$$
(34)

O termo friccional Equação 35 possui efeito não significativo e, portanto, não será contabilizado.

$$\mu_{\rm s,fr} = \frac{\mathrm{p_s}\sin\phi}{2\sqrt{\mathrm{I_{2D}}}} \qquad (35)$$

A simulação foi realizada inserindo os dados no *software* e a partir daí variou-se a entrada de ar até que se obtivesse as características desejadas para o leito.

Os gráficos e comparativos (perfis de porosidade e velocidade) foram elaborados a partir da captura de *frame's* do leito em determinados pontos ou velocidades.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Iniciando o processo de caracterização da simulação foi feita a análise da malha obtida que perfez 15.327 nós e 9.880 elementos, na configuração E-1(1x0,2x0,012m) e 30.797 nós e 26.928 elementos, na configuração E-2 (1x0,2x0,1m). Estas malhas estão representadas na Figura 1.





O refinamento na base do leito foi feito, por ser esta a região de maior interesse do sistema estudado. Além disso, o *software* utilizado não permitiu um refinamento maior por se tratar de uma versão para estudante e o aumento na quantidade de elementos no sistema aumentaria, de forma proibitiva, o esforço computacional. Contudo este refinamento mostrou resultados satisfatórios em outros trabalhos elaborados (ARTUR *et. al.*, 2018).

Na Figura 2, são apresentados os *frame's* relativos aos perfis de porosidade da configuração E-1, no instante de tempo 4 segundos, onde foi possível verificar a dinâmica do sistema, frente a variação de velocidade de entrada do gás. Em um primeiro momento (0 a 0,021 m/s) o leito passa de fixo a expandido e partir deste momento (0,021 a 0,m/s), é possível verificar a região de fluidização, incluindo-se, também, a fase turbulenta e a chamada fluidização rápida. Em seguida, 0,16 m/s, em diante, o leito inicia a fase de elutriação, onde as partículas perdem totalmente a resistência ao escoamento.

A partir deste momento, caso a velocidade continue a aumentar a fase de transporte pneumático prevalece, arrastando as partículas para fora do leito (NITZ; GARDANI, 2008).

Figura 2. Perfis de porosidade do leito frente a variação da velocidade de entrada do ar, no instante de tempo 4 s. Configuração E-1.

0,05 0,07 0,08 0,09 0,1 0,12 0,16 0 m/s 45 m/s m/s m/s m/s m/s m/s m/s

Em seguida (Figura 3), são apresentados os *frame's* relativos aos perfis de porosidade da segunda configuração E-2, para o mesmo instante de tempo de 4 segundos. Na Figura 3, observa-se a dinâmica do escoamento no sistema frente a variação de velocidade de entrada do gás. Em um primeiro momento (0 a 0,02 m/s) o leito passa de fixo a expandido, a partir deste momento (0,02 a 0,08 m/s) é possível verificar as regiões de fluidização, turbulenta e rápida fluidização. Deste ponto em diante, a exemplo da configuração anterior, as partículas passam a ser elutriadas do leito, configurando o transporte pneumático.



Figura 3. Perfil de porosidade do leito frente a variação da velocidade de entrada do ar, no instante de tempo 4 s. Configuração E-2.

Analisando as Figuras 3 e 4, infere-se, também, que é necessária uma velocidade maior de entrada de ar para atingir a elutriação, na configuração E-1 em relação a E-2.

A análise observada anteriormente (Figuras 2 e 3), pode ser melhor visualizada, quando comparadas as curvas características dos leitos E-1 e E-2, na Figura 4, a seguir.



Figura 4. Gráficos de pressão estática *versus* velocidade de entrada de ar para as configurações E-1 e E-2, tomando a Entrada do leito como referência.

Na Figura 4 pode-se perceber que as velocidades de mínima fluidização dos dois casos estudados, estão próximas, na faixa de 0,02+/-0,001 m/s. O sistema E-1, evolui rapidamente até a elutriação, com menor velocidade de entrada (0,08 m/s) e o sistema E- 2, atinge maior pressão estática (6800 Pa), no ponto de elutriação, com velocidade de entrada do ar, de 0,16 m/s. maior que no sistema E-2. Um fato a ser considerado é na região de fluidização, E-1 assume uma faixa de pressão superior a E-2.

Figura 5. Gráficos de queda de pressão *versus* velocidade de entrada de ar para os sistemas E-1 e E-2, tomando o Interior do leito como referência.



O gráfico da Figura 5 mostra como varia

a pressão conforme varia a velocidade de entrada do sistema com base na tomada de pressão no interior dos leitos. É possível maior discrepâncias, principalmente quanto as velocidades de mínima fluidização.





O gráfico da Figura 6 mostra a tomada de pressão com base na Área Média do sistema tomada conforme padrão do *software* utilizado. Os resultados observados em E-1 e E-2, ainda apresentam discrepâncias, frente aos resultados observados na Figura 4, notadamente na queda de pressão dos pontos do início da elutriação, minorados em, aproximadamente, 50%.

Figura 7. Gráficos de queda de pressão versus velocidade de entrada de ar para os dois sistemas, tomando o Volume Médio do leito como referência.



Por fim, na Figura 7 pode-se perceber as mesmas discrepâncias observadas nas curvas características E-1 e E-2, frente a Figura 4. Nele é tomada a queda de pressão com base no volume médio do leito obtido a partir do padrão do *software*.

Nas Figuras 4, 5, 6 e 7 é possível perceber como os dois leitos variam em questão da pressão em relação à variação da velocidade de entrada de ar no sistema para diversos pontos de referência.

#### 4. CONCLUSÃO

A seguir são apresentadas as principais considerações observadas no presente trabalho. Na análise da velocidade de mínima fluidização obtida para a configuração E-1, observou-se resultado, aproximadamente, igual a de E-2, mesmo levando em consideração as diferentes espessuras do leito, estudadas.

Através dos dados obtidos é possível inferir que a variação na espessura do leito não influenciou significativamente na velocidade de mínima fluidização dos mesmos, apresentando, porém, pontos de pressão e velocidades de entrada do gás, distintas para o início da elutriação do sistema. Um ponto a ser observado e melhor investigado é o fato de que na região de fluidização, E-1 assume uma faixa de pressão superior a E-2.

Como o trabalho apresenta somente uma análise computacional, são necessários estudos experimentais para verificação destas e de outras configurações para gerar uma base de dados que permita o desenvolvimento de projetos e otimização do sistema, favorecendo a diminuição dos custos operacionais da instalação final.

#### **5. NOMENCLATURA**

H<sub>i</sub> = altura de leito (m)

 $\Delta H$  = altura do leito (m)

H = altura do leito (m)

 $A_b = \text{área da base } (m^2)$ 

- ess = coeficiente de restituição
- K<sub>fs</sub>= coeficiente de troca gás sólido
- $k_{\theta_s}$ = coeficiente difusivo para energia granular
- $\rho_s$ = densidade de sólido (Kg/m<sup>3</sup>)
- $\rho_f$  = densidade do fluido (Kg/m<sup>3</sup>)
- d<sub>S</sub>= diâmetro da partícula (m)
- $\gamma_{\theta_s}$  = dissipação de energia colisional
- $E_{\theta_s}$  = energia granular
- $\emptyset$  = esfericidade do sólido

 $\vec{f}_{arraste}$  = força de arraste

- $\vec{F}_{lift,f}$ = força de ascensão que atua na partícula
- $\overrightarrow{F_f}$  = força de campo
- $\vec{F}_{vm,f}$  = força de massa virtual
- $\alpha_f$ = fração volumétrica de fluido
- $\alpha_f$ = fração volumétrica de fluido
- $\alpha_s$ = fração volumétrica de sólido
- $\alpha_{s,max}$ = fração volumétrica de sólidos na condição de leito empacotado
- C<sub>D</sub>= função de arraste
- $g_{(0,ss)}$  = função de distribuição radial
- $\vec{g}$  = gravidade (m/s<sup>2</sup>)
- Re<sub>s</sub>= número relativo de Reynolds
- $\epsilon$  = porosidade do leito
- p = pressão (Pa)
- p<sub>s</sub> = pressão cinética colisional dos sólidos (Pa)
- $\Delta P$  = queda de pressão do leito (Pa)
- $I_{2D}$  = segunda invariância do desvio da taxa de variação do tensor tensão
- $\theta_s$  = temperatura granular (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)
- $\overline{\overline{\tau}}_{f}$  = tensor tensão da fase fluida (Pa)
- $\overline{\overline{\tau}_s}$  = tensor tensão da fase sólida (Pa)
- $\mu_{s.cin}$  = termo cinético
- $\mu_{s,col}$  = termo colisional

 $S_s$  = termo de geração de massa (Kg/m<sup>3</sup>.s)

 $\mu_{s,fr}$  = termo friccional

 $\dot{m}_{fs}$  = transferência de massa entre as fases f e s

 $\dot{m}_{sf}$  = transferência de massa entre as fases s e f

 $\phi_{fs}$  = troca de energia entre fase fluida f e a fase sólida s.

 $\vec{v}_f$  = velocidade de fluido (m/s)

 $\vec{v}_s$  = velocidade de sólido (m/s)

 $\vec{v}_{fs}$  = velocidade na interface (m/s)

v = velocidade superficial média (m/s)

v<sub>r,s</sub> = velocidade terminal para a fase sólida (m/s)

 $\lambda_{\rm f}$  = viscosidade bulk do fluido (Pa.s)

 $\lambda_s$  = viscosidade bulk do sólido (Pa.s)

 $\mu$  = viscosidade cisalhante granular (Pa.s)

 $\mu_f$  = viscosidade do fluido (Pa.s)

 $\mu_s$  = viscosidade do sólido (Pa.s)

 $V_G$  = volume de gás (m<sup>3</sup>)

 $V_s$  = volume de sólidos (m<sup>3</sup>)

 $V_T$  = volume total (m<sup>3</sup>)

## REFERÊNCIAS

[1] Artur, A. P. S.; Silva, E. C. B. DA. (2018), "Análise do Comportamento Fluidodinâmico Computacional de Diferentes Materiais Orgânicos e Inertes no Leito de Jorro". UFSJ - Ouro Branco – MG, 40p. (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química).

[2] Artur, A. P. S.; Silva, E. C. B. DA; Cardozo, T. T. M.; Laizo, W. S.; Lourenço, R. DE O. (2018), "Estudo e Análise de Malha Híbrida e Não-Estruturada na Simulação Fluidodinâmico no Leito de jorro Convencional". IV Seminário de Pesquisa e Extensão – Estácio – Belo Horizonte – MG.

[3] Artur, A. P. S.; Lourenço, R. DE O. (2018), "Estudo Fluidodinâmico do Leito de Jorro 2D". XVI Congresso de Produção Científica e Acadêmica, UFSJ, São João del Rei - MG.

[4] Artur, A. P. S.; SILVA, E. C. B. DA; Cardozo, T. T. M.; Laizo, W. S.; Lourenço, R. DE O. (2018), "Estudo Fluidodinâmico de Leito de Jorro 2D para materiais inertes". Centro de Ensino Superior de Conselheiro Lafaiete, Conselheiro Lafaiete - MG.

[5] Artur, A. P. S.; Silva, E. C. B. DA; Cardozo, T. T. M.; Laizo, W. S.; Lourenço, R. DE O. (2018), "Estudo Fluidodinâmico do Leito de Jorro 2D para materiais Orgânicos e Inertes". VIII COEN, São João del Rei – MG.

[6] Artur, A. P. S.; Silva, E. C. B. DA; Cardozo, T. T. M.; Laizo, W. S.; Lourenço, R. DE O. (2018), "SIITA - Estudo Fluidinâmico do Leito de Jorro 2D". Revista Higiene Alimentar, v. 32, n. 0101–9171, p. 111–116.

[7] Basu, P. (2006), Combustion and Gasification in Fluidized Bed. CRC Taylor & Francis Group, Boca Raton.

[8] Blanco, R. (2013), Análise De Uma Câmara De Combustão Em Escala Piloto Através De Fluidodinâmica Computacional. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá/UNESP, Guaratinguetá – SP, 65p. (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia).

[9] Caicedo, G. R.; RUIZ, M. G.; MARQUÉS, J. J. P.; SOLER, J. G. (2002), "Minimum fluidization velocities for gassolid 2D beds". Chemical Engineering and Processing, 41, 761-764.

[10] Ding, J.; Gidaspow, D. (1990), "A Bubbling Fluidization Model Using Kinetic Theory of Granular Flow", AIChE Journal, 36(4), 523-538.

[11] Ergun, S. (1952), "Fluid flow through packed columns", Chem. Eng. Prog., 48(2), 89-94.

[12] Geankoplis, C. J. (1998), Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias. Compañia Editorial Continental, S.A. México.

[13] Gidaspow, D.; R. Bezburuah, J.; Ding (1992), "Hydrodynamics of circulating fluidized beds, kinetic theory approach in fluidization", In: Proceedings of the 7th Engineering Foundation Conference on Fluidization, p. 75-82.

[14] Gibilaro, L. G. (2001), Fluidization Dynamics. Oxford: Butterworth-Heinemann.

[15] Gupta, C. K. D.; Sathiyamoorthy (1999), Fluid Bed Technology in Materials Processing. CRC Press, United States, 498p..

[16] Hamzehei, M. (2011), "CFD Modeling and Simulation of Hydrodynamics in a Fluidized Bed Dryer with Experimental Validation": Mechanical Engineering. 9 pages.

[17] Hodapp, M. J. (2009), Modelagem e Simulação de um Leito Fluidizado: Um Estudo Comparativo. UNICAMP, Campinas - SP, 113p. (Dissertação de Mestrado)

[18] Homem, E. M. (2001), Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado. UNICAMP, Campinas - SP, 132p. (Dissertação de Mestrado).

[19] Kunii, D.; Levenspiel, O. (1991), Fluidization Engineering, John Wiley, Ed.; New York.

[20] Lan, X.; Yan, W.; XU, C.; GAO, J.; LUO, Z. (2014), "Hydrodynamics of gas-solid turbulent fluidized bed of polydisperse binary particles": Powder Technology, 262, 106–123.

[21] Lun, C. K. K.; Savage, S. B.; Jeffrey N., D. J. (1984), Chepurniy. "Kinetic theories for granular flow: inelastic particles in Couette flow and slightly inelastic particles in a general flowfield", J. Fluid Mech. 140, 223–256.

[22] Martins, C. A. (2015), Simulação do Perfil Axial de Pressão na Coluna *Riser* de um leito fluidizado circulante. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – PR, 132p. (Dissertação de Mestrado).

[23] Nitz, M.; GARDANI, R. (2008), "Fluidização Gás-Sólido – Fundamentos e Avanços". Revista brasileira de engenharia química, p. 20-24, dez.

[24] Resende, L. A. A.; Vieira, L. R. L. (2016), Simulação 2D de um Leito Fluidizado Gás-Sólido Via CFD (Computational Fluid Dynamics), Universidade Federal de São João del Rei, 40p. (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia química).

[25] Santos, D. A. (2011), Contribuições ao Estudo da Fluidodinâmica em Leito de Jorro – Estudos Experimentais e de Simulação via CFD. Universidade Federal de Uberlândia – MG, 106p. (Dissertação de Mestrado).

[26] Silva, E. C. B. DA; Lourenço, R. DE O. (2018), "Estudo da Fluidodinâmica Computacional 3D de um Leito Fluidizado Operando com Material Inerte". XVI Congresso de Produção Científica e Acadêmica, Universidade Federal de São João del Rei.

[27] Syamlal, M.; O'brien, T. J. (1989), "Computer simulation of bubbles in a fluidized bed", AIChESymp. Series, 85, 22-31.

[28] Taghipour, F.; Ellis, N.; WONG, C. (2005), E"xperimental and computational study of gas-solid fluidized bed hydrodynamics". Powder Technology. 60, 6857–6867.

[29] XUE, Q.; FOX, R. O. (2014), "Multi-fluid CFD modeling of biomass gasification in polydisperse fluidized-bed gasifiers": Powder Technology. 254, 187–198.

[30] Zhong, H.; Lan, X.; GAO, J.; XU, C. (2014), "Effect of particle frictional sliding during collisions on modeling the hydrodynamics of binary particle mixtures in bubbling fluidized beds": Powder Technology. 254, 36–43.

[31] Wen, C. Y.; YU, Y. H. (1966), "Mechanics of fluidization", Chem. Eng. Prog. Symp.Series, 62, 100-111.

# Capítulo 9

Caracterização do NIB e da pe<mark>lícula de amêndoas de</mark> cacau amazônico durante a secagem

Christelle Herman Justine Fauvieau Benoit Haut

**Resumo:** Este trabalho tem como objetivo a caracterização experimental da evolução da dimensão, da massa e do teor de umidade de sementes fermentadas de cacau amazônico durante a secagem convectiva. Mais especificamente, o trabalho visa entender os fenômenos ocorrendo nas duas principais partes das amêndoas: o nib interno e a película externa. Os resultados apontam que a secagem é dividida em duas fases. A primeira fase acontece entre o teor inicial de umidade (X<sub>0</sub>=0,88 kg de água/kg de matéria-seca) e X $\approx$ 0,50 e corresponde à retirada de água da película. A segunda fase inicia em X $\approx$ 0,50 e corresponde ao processo de evaporação da água do nib. A espessura da película é reduzida em aproximadamente 40% até o final da secagem, sugerindo que ela se comporta como uma esponja.

### 1. INTRODUÇÃO

*Theobroma cacao* é uma espécie bem conhecida da região subtropical. De fato, as sementes de cacau, retiradas dos frutos, constituem a matéria-prima para a produção de chocolate e outros produtos derivados (Rusconi e Conti, 2010). Para obter o licor de cacau necessário para a fabricação do chocolate, as sementes de cacau têm que passar por várias operações unitárias, tais como a fermentação e a secagem. Durante a fermentação, a polpa que envolve as sementes constitui o substrato ideal para o desenvolvimento de microrganismos. Os mesmos são essenciais para a produção dos precursores de sabores e para o escurecimento das sementes de cacau, duas importantes características que garantem a qualidade final do chocolate (SALTINI et al., 2013).

Embora a fermentação das sementes de cacau tenha sido objeto de muitos estudos, a literatura relacionada à secagem de amêndoas (isto é, as sementes fermentadas) de cacau ainda é relativamente escassa. O principal objetivo da secagem é reduzir o teor de umidade das amêndoas de cacau abaixo de 7-8% (expresso em base úmida), a fim de evitar a deterioração das amêndoas devido, por exemplo, ao desenvolvimento de fungos (Kant et al., 2016). Além disso, a secagem também contribui para a continuação das reações bioquímicas iniciadas durante a fermentação.

Nestas últimas décadas, o estudo do impacto das condições de secagem sobre a qualidade das amêndoas de cacau secas foi o escopo de vários trabalhos científicos. Alguns trabalhos publicados também focaram na modelagem da cinética da secagem convectiva de amêndoas de cacau (ver, por exemplo, Paramo et al., 2010, e Hii et al., 2012). É importante mencionar que os trabalhos publicados até agora foram realizados exclusivamente com amêndoas de cacau asiáticas, africanas ou norte-americanas, exceto o trabalho de Herman et al. (2018) realizado com amêndoas de cacau amazônico.

Os autores contribuíram recentemente para a caracterização física (formato externo, dimensões das estruturas internas individuais das amêndoas de cacau - isto é, o nib interno e a película externa -, distribuição inicial de água na amêndoa), caracterização química (polifenol) e modelagem matemática da secagem convectiva de amêndoas fermentadas de cacau amazônico. Os autores identificaram que a secagem deve ser realizada em temperaturas (40-50 °C) e velocidades (0,6 m/s) moderadas do ar de secagem para a obtenção de uma boa qualidade sensorial e organoléptica do chocolate produzido. Além disso, pela combinação de experimentos e de modelagem matemática, os autores deram novas informações sobre a cinética de secagem de amêndoas fermentadas de cacau amazônico.

Entre outras conclusões, Herman et al. (2018) mostraram que a secagem das amêndoas de cacau amazônico pode ser dividida em duas fases principais. Isto é devido à combinação de dois elementos. Em primeiro lugar, a concentração volumétrica inicial de água é maior na película do que no nib, com aproximadamente 75% da massa de água localizada no nib e 25% na fina película que envolve o nib. Em segundo lugar, no início da secagem, a taxa de evaporação de água é controlada por fenômenos de transporte internos e externos enquanto que na segunda parte da secagem (para um teor de umidade, X, abaixo de 0,5 kg de água / kg de matéria seca), a taxa de evaporação é totalmente controlada pela difusão de água no interior da amêndoa de cacau.

Segundo Onwude et al. (2016), o mecanismo dominante pode mudar após certo período de tempo devido à uma mudança na estrutura física do sólido em processo de secagem. Herman et al. (2018) sugeriram que essa mudança drástica da taxa de evaporação e da dinâmica em X = 0,5 poderia ser devido à transição da estrutura interna da amêndoa de cacau sendo secada, cada estrutura sendo caracterizada pela sua própria dinâmica de secagem.

Hii et al. (2012) estudaram previamente a cinética de secagem das duas estruturas internas individuais das amêndoas de cacau durante a secagem. Mais especificamente, eles secaram 700 g de amêndoas fermentadas de cacau da Malásia em um secador com bomba de calor (56 °C e 4,6 m/s) e determinaram o teor de umidade do nib e da película usando amostras aleatórias de aproximadamente 30 amêndoas de cacau. Nestas condições, os autores concluíram que a película e o nib apresentam diferentes cinéticas de secagem. Em particular, a queda inicial no teor de umidade durante a secagem parece estar relacionada com a remoção de água da película.

Nesse sentido, o principal objetivo deste trabalho é dar mais informações sobre essa dinâmica complexa que ocorre durante a secagem de amêndoas fermentadas de cacau amazônico. Para tanto, o trabalho propõe caracterizar experimentalmente a evolução da dimensão, da massa e do teor de umidade de amêndoas inteiras de cacau, de um lado, e de suas duas principais estruturas, de outro.

Os experimentos de secagem são realizados em condições moderadas (60 ºC e 0,6 m/s), utilizando um número limitado de amêndoas de cacau, dispostas em uma única camada fina, evitando qualquer interação entre elas nos fenômenos de transferência de calor e massa. Mais especificamente, este artigo propõe um novo método, realizando vários experimentos parciais de secagem. Um experimento parcial de secagem consiste em um experimento de secagem interrompido antes de seu final, de acordo com um critério pré-estabelecido. Normalmente, este critério corresponde a um teor final de umidade atingido pela amêndoa inteira de cacau após um determinado período de tempo, denomidado de teor-alvo. Tal estratégia permite uma melhor caracterização dos primeiros estágios da secagem.

### 2. MATERIAIS E MÉTODOS

## 2.1. MATÉRIA-PRIMA

As amêndoas fermentadas de cacau amazônico foram obtidas após sete dias de fermentação em caixas de madeira em Tomé-Açu (Pará, Brasil). Elas foram armazenadas em um freezer a -18 °C até a realização dos experimentos de secagem.

### 2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA INICIAL

Seis amêndoas de cacau foram selecionadas aleatoriamente para a determinação de suas principais características físicas (ou seja, dimensão, massa e teor de umidade). Seis outras amêndoas de cacau foram selecionadas aleatoriamente para a determinação das principais características físicas do nib e da película, separadamente.

As medidas de dimensão foram realizadas utilizando um paquímetro digital (Vonder PPV 1506), a massa foi medida com uma balança analítica (Shimadzu AUY220) e o teor de umidade foi determinado de acordo com o método AOCS (AOCS Cc 7-25) usando uma estufa (estufa de esterilização, SOLAB SL-100) a 105 °C durante 24 horas.

Para a caracterização de uma amêndoa inteira de cacau, a massa de cada amêndoa de cacau ( $M_0$  [kg]) e o comprimento de cada um de seus três eixos principais (a [m], b [m] e c [m], com a>b>c) foram medidos. Posteriormente, as amêndoas de cacau foram colocadas em estufa de secagem por 24 horas a 105 °C e a massa de cada amêndoa seca de cacau ( $M_d$  [kg]) foi medida. O teor inicial de umidade de cada amêndoa de cacau ( $X_0$  [kgw/kg]) foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$X_{o} = \frac{M_{o} - M_{d}}{M_{d}}$$
(1)

Para a caracterização individual do nib e da película, as amêndoas de cacau foram despelículadas, a fim de separar as duas estruturas principais. A massa de cada nib ( $M_{c0}$  [kg]) e a massa de cada película ( $M_{s0}$  [kg]) foram medidas. O comprimento de cada um dos três eixos principais ( $a_c$  [m],  $b_c$  [m] e  $c_c$  [m], com  $a_c > b_c > c_c$ ) de cada nib e a espessura de cada película ( $\lambda_0$  [m], valor médio de três medições tomadas em diferentes locais) foram medidos. Em seguida, os nibs e as películas foram colocados em estufa de secagem por 24 horas a 105 °C, e a massa de cada nib seco ( $M_{cd}$  [kg]) e de cada película seca ( $M_{sd}$  [kg]) foram medidas. O teor inicial de umidade de cada nib ( $X_{c0}$  [kgw/kg]) e cada película ( $X_{s0}$  [kgw/kg]) foram calculados de acordo com as Equações 2 e 3, respectivamente.

$\mathrm{X_{co}} = \frac{\mathrm{M_{co}} - \mathrm{M_{cd}}}{\mathrm{M_{cd}} + \mathrm{M_{sd}}}$	(2)
$X_{so} = \frac{M_{so} - M_{sd}}{M_{rd} + M_{sd}}$	(3)

O teor de umidade de cada nib e cada película foi calculado com base na massa seca da amêndoa inteira de cacau. Assim, o denominador das Equações 2 e 3 é a soma da massa seca do nib e da massa seca da película (ou seja, a massa seca da amêndoa inteira de cacau).

Por fim, o teor médio de umidade das amêndoas de cacau amazônico ( $X_{0,média}$  [kg<sub>w</sub>/kg]), do nib ( $X_{c0,média}$  [kg<sub>w</sub>/kg]) e da película ( $X_{s0,média}$  [kg<sub>w</sub>/kg]) foram calculados com base nos resultados obtidos para as seis amêndoas de cacau utilizadas.

#### **2.3. SECADOR CONVECTIVO**

Os experimentos de secagem foram realizados no secador convectivo do CVACBA (UFPA, Belém, Pará, Brasil), amplamente descrito por Herman et al. (2018).

Este secador é composto de uma câmara conectada a um duto de PVC com diâmetro interno de 10 cm. A entrada da câmara é conectada a uma extremidade do duto, enquanto a saída da câmara é conectada à outra extremidade do duto. Na câmara, o ar de secagem é acionado por um ventilador, aquecido por elementos elétricos de aquecimento e desumidificado passando através de um compartimento contendo sílica gel. As amêndoas de cacau são dispostas em uma bandeja metálica colocada dentro do duto de PVC a uma distância de cerca de 20 cm da saída da câmara.

A temperatura e a velocidade do ar de secagem são controladas com auxílio de um anemômetro térmico (Testo 445, resolução de temperatura:  $\pm 0.1$  °C, resolução de velocidade:  $\pm 0.01$  m/s), colocado em frente à bandeja metálica que suporta as amêndoas de cacau. A umidade do ar de secagem é registrada durante o experimento com uma sonda de umidade USB (Wisemann Klein, WK057, resolução de temperatura:  $\pm 0.1$ °C, resolução de umidade relativa:  $\pm 0.1$ %) colocada na bandeja metálica, um pouco atrás das amêndoas de cacau.

#### **2.4. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL**

Este artigo propõe uma nova metodologia para monitorar a dimensão, a massa e o teor de umidade individual do nib e da película das amêndoas de cacau durante a secagem. Como a determinação do teor de umidade é uma análise destrutiva, a estratégia foi a realização de vários experimentos parciais de secagem, os quais foram interrompidos de acordo com um critério previamente estabelecido. O critério selecionado foi o teor final de umidade da amêndoa inteira de cacau, chamado de teor-alvo de umidade.

Cada experimento parcial de secagem foi realizado com seis amêndoas de cacau. Antes da realização de cada experimento, as amêndoas de cacau foram retiradas do freezer e colocadas em uma geladeira para o descongelamento. Vinte minutos antes do início do experimento de secagem, as amêndoas de cacau foram retiradas da geladeira e acomodadas à temperatura ambiente.

A massa inicial  $(M_0 [kg])$  e o comprimento dos três eixos principais (a [m], b [m] e c [m]) de cada amêndoa de cacau foram medidos com precisão. As seis amêndoas de cacau foram posicionadas na bandeja metálica dentro do duto de PVC do secador convectivo após as condições de secagem constantes terem sido alcançadas no dispositivo (60 °C e 0,6 m/s para a temperatura e a velocidade do ar de secagem, respectivamente).

Em determinado intervalo de tempo (aproximadamente cada 30 minutos), as seis amêndoas de cacau foram retiradas do secador e pesadas individualmente (M(t) [kg]). Após este procedimento, elas foram colocadas de volta à sua posição inicial no secador. Este procedimento foi realizado até o final do experimento. Um experimento foi interrompido quando o teor final de umidade de cada amêndoa de cacau,  $X_{f}$ , (ver Equação 4) atingiu um teor-alvo de umidade. Os diferentes teores-alvos de umidade considerados foram: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7 e 0,8. Alguns destes experimentos foram realizados em duplicata ( $X_f = 0,6$ ) ou triplicata ( $X_f = 0,3, 0,5 e 0,7$ ). Assim, um total de 15 experimentos parciais de secagem foram realizados.

#### 2.5. CINÉTICA DE SECAGEM

Para cada amêndoa de cacau em cada experimento, os dados experimentais foram utilizados para calcular o teor de umidade em base seca, X (kgw/kg) e a taxa de evaporação, J (kgw/kg/s), da amêndoa de cacau em função do tempo, t, usando as Equações 4 e 5, respectivamente.

Observe que o teor de umidade da amêndoa de cacau na Equação 4 é calculado considerando o teor inicial médio de umidade das amêndoas de cacau (X<sub>0,média</sub>) e não o teor individual de umidade de cada amêndoa de cacau utilizada no experimento de secagem, já que este valor não é conhecido até o momento. Em particular, o teor final de umidade de cada amêndoa de cacau calculado usando a Equação 4 é referido como X<sub>f,cinética</sub>. X<sub>f,cinética</sub> é usado como critério para a decisão de parar um experimento de secagem (ou seja, quando X<sub>f, cinética</sub> atingiu o teor-alvo de umidade fixado).

$$X(t) = \frac{M(t)}{M_0} \left(1 - X_{0,média}\right) - 1$$

$$J(t) = \frac{dX(t)}{M_0}$$
(5)

#### 2.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA FINAL

dt

J(t) =

No final de um experimento de secagem, as seis amêndoas de cacau foram usadas para obter informações adicionais (isto é, dimensão, massa e teor de umidade). Primeiramente, elas foram todas pesadas individualmente (M<sub>f</sub> [kg]). Em um segundo momento, elas foram separadas aleatoriamente em dois grupos. O primeiro foi utilizado para a caracterização da semente inteira de cacau, enquanto o segundo para a caracterização individual do nib e da película da amêndoa de cacau.

As três amêndoas de cacau do primeiro grupo foram usadas para a medição do comprimento final de seus eixos principais (a<sub>f</sub> [m], b<sub>f</sub> [m] e c<sub>f</sub> [m]). Em seguida, elas foram colocadas em estufa por 24 horas a 105 °C e a massa seca de cada amêndoa de cacau (Md [kg]) foi medida. Depois disso, o teor inicial de umidade, X<sub>0</sub>, e o teor final de umidade, X<sub>f</sub>, (ver Equação 6) de cada amêndoa de cacau foram determinados. Este teor final de umidade é referido como X<sub>f.estufa</sub>.

$$X_{f} = \frac{M_{f}}{M_{0}}(1 - X_{0}) - 1 = \frac{M_{f} - M_{d}}{M_{d}}$$
(6)

As três amêndoas de cacau do segundo grupo foram despelículadas para separar o nib e a película. Cada nib e cada película foram pesados separadamente ( $M_{cf}$  [kg] e  $M_{sf}$  [kg], para o nib e a película, respectivamente). O comprimento final dos eixos principais de cada nib (acf [m], bcf [m] e ccf [m]) e a espessura final de cada película (λ<sub>f</sub> [m], valor médio de três medições tomadas em diferentes locais) foram medidos. Em seguida, os nibs e as películas foram colocados em estufa de secagem por 24 horas a 105 °C, e a massa seca de cada nib e de cada película ( $M_{cd}$  [kg] e  $M_{sd}$  [kg], para o nib e a película, respectivamente) foram medidas. Depois disso, o teor final de umidade de cada nib (ver Equação 7) e cada película (ver Equação 8) foram determinados.

$$X_{cf} = \frac{M_{cf} - M_{cd}}{M_{cd} + M_{sd}}$$
(7)

#### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Med+Med

X<sub>sf</sub> =

## **3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA INICIAL**

A Tabela 1 apresenta as principais características físicas (isto é, comprimento, espessura e teor de umidade) das amêndoas fermentadas de cacau amazônico, seu nib e sua película. Os resultados são muito semelhantes aos de Herman et al. (2018), com pequenas diferenças devido à variabilidade das amêndoas de cacau de uma safra para outra. Sabe-se que a composição da amêndoa de cacau, nib e película é bastante variável e depende, entre outros fatores, da origem da amêndoa de cacau e do processamento ao qual ela foi submetida (OKIYAMA et al., 2017; HII et al., 2012).

Em particular, a Tabela 1 mostra que as amêndoas fermentadas de cacau amazônico usadas neste trabalho têm aproximadamente 55% da massa de água localizada no nib e 45% na fina película que envolve o nib. O valor do teor médio de umidade da amêndoa de cacau ( $X_{0,média} = 0,88$ ) foi considerado como o teor inicial de umidade das amêndoas de cacau utilizadas nos experimentos de secagem. Valor este também utilizado na Equação 4 para o monitoramento do experimento de secagem e o critério para pará-lo quando  $X_{f,cinética}$  atingiu o teor-alvo de umidade.

Tabela 1: Principais características físicas (comprimento, espessura e teor de umidade) das diferentes estruturas das amêndoas fermentadas de cacau amazônico, nib e película.

	a [mm]	b [mm]	c [mm]	λ [mm]	X <sub>0,média</sub> [kg <sub>w</sub> /kg]
Amêndoa	24,28 ± 1,57	13,34 ± 0,50	8,52 ± 0,35	-	0,88
Nib	23,03 ± 1,56	12,08 ± 0,76	7,21 ± 0,72	-	0,49
Película	-	-	-	0,58 ± 0,09	0,39

# **3.2. CINÉTICA DE SECAGEM**

A Figura 1 mostra a evolução do teor médio de umidade das amêndoas de cacau em função do tempo (ver Figura 1 (a)) e a evolução da taxa média de evaporação em função do teor médio de umidade das amêndoas de cacau (ver Figura 1 (b)). Cada ponto corresponde à média de 6 valores (para X = 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8), 12 valores (para X = 0,6, realizados em duplicata) ou 18 valores (para X = 0,3, 0,5 e 0,7, realizados em triplicata). Mais especificamente, a Figura 1 apresenta a sobreposição dos resultados dos 15 experimentos de secagem realizados. Os resultados mostram uma reprodutibilidade muito boa.

(8)



Figura 1: a) Teor médio de umidade das amêndoas de cacau em função do tempo. b) Taxa média de evaporação em função do teor médio de umidade das amêndoas de cacau.

Cada ponto corresponde à média de 6 valores (para  $X = 0,1, 0,2, 0,4 \in 0,8$ ), 12 valores (para X = 0,6, realizados em duplicata) ou 18 valores (para  $X = 0,3, 0,5 \in 0,7$ , realizados em triplicata).

Na Figura 1 (b), as duas fases principais de secagem podem ser observadas: a primeira fase ocorre desde o teor inicial de umidade da amêndoa de cacau ( $X_0 = 0,88$ ) até aproximadamente 0,50, enquanto a segunda se estende de 0,50 a 0,10. A primeira fase mostra uma rápida diminuição da taxa de evaporação. A segunda mostra uma dependência bastante linear entre a taxa de evaporação e o teor de umidade. O gráfico da taxa de evaporação em função do teor de umidade mostra uma mudança abrupta de comportamento na transição entre as duas fases (X = 0,5). Tal observação é coerente com o recente review de Onwude et al. (2016) que sugere que a secagem em camada fina da maioria dos produtos agrícolas ocorre principalmente em três períodos sucessivos: um período inicial insignificante de taxa de evaporação constante, que não está visível em nossos experimentos de secagem de amêndoas de cacau, e dois períodos sucessivos com taxa de evaporação em diminuição.

## 3.3. EVOLUÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TEOR DE UMIDADE NA AMÊNDOA, NO NIB E NA PELÍCULA DURANTE A SECAGEM

A Figura 2 apresenta a evolução da distribuição do teor de umidade dentro da amêndoa de cacau (isto é, no nib e na película) durante a secagem.

Na Figura 2 (a), os resultados foram expressos da seguinte forma: o eixo das abscissas apresenta o teoralvo de umidade da amêndoa de cacau e o eixo das ordenadas apresenta o teor final de umidade no nib  $(X_{cf,estufa})$  e da película  $(X_{sf,estufa})$ . Os resultados são expressos como a média ± desvio padrão do teor de umidade do nib e da película, onde cada ponto corresponde à média de 3 valores, 6 valores (para X = 0,6, realizados em duplicata) ou 9 valores (Para X = 0,3, 0,5 e 0,7, realizado em triplicata).

A Figura 2 (b) apresenta os valores do teor final de umidade de cada amêndoa, cada nib e cada película utilizados nos 15 experimentos de secagem. O eixo das abscissas corresponde ao teor final de umidade da amêndoa de cacau, X<sub>f,cinética</sub>, determinado pela Equação 4, e o eixo das ordenadas corresponde ao teor final de umidade da amêndoa de cacau, do nib e da película, calculado pelas Equações 6 a 8 (X<sub>f,estufa</sub>, X<sub>cf,estufa</sub>, e X<sub>sf,estufa</sub>, respectivamente).

Figura 2: (a) Média ± desvio padrão do teor final de umidade do nib (X<sub>cf,estufa</sub>) e da película (X<sub>sf,estufa</sub>) em função do teor-alvo de umidade, b) Teor final de umidade de cada amêndoa de cacau, cada nib e cada película em função do teor final de umidade das amêndoas de cacau.



Em (a), cada ponto corresponde à média de 3 valores (para X = 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8), 6 valores (para X = 0,6, realizados em duplicata) ou 9 valores (para X = 0,3, 0,5 e 0,7, realizados em triplicata). Em (b), o teor final de umidade de cada amêndoa de cacau, cada nib e cada película (eixo das ordenadas) é determinado pelas Equações 6 a 8,  $X_{f,estufa}$ ,  $X_{cf,estufa}$ , respectivamente, e teor final de umidade da amêndoa de cacau (eixo das abscissas) é determinado pela Equações 4 ( $X_{f,cinética}$ ).

A Figura 2 (b) também apresenta a curva de correlação linear entre os teores finais de umidade da amêndoa de cacau, calculados por  $X_{f,cinética}$  e por  $X_{f,estufa}$ . O alto valor do coeficiente de determinação  $R^2$  ( $\approx$  90%) demonstra que não há diferença significativa entre as duas equações (4 e 6) para a determinação do teor final de umidade das amêndoas de cacau.

Os resultados da Figura 2 mostram duas zonas principais. A primeira entre o teor inicial de umidade ( $X_0 = 0,88$ ) e 0,50 e a segunda entre 0,50 e 0,10. Na primeira zona, pode-se observar que a água é removida exclusivamente da película. De fato, o teor de umidade da película está reduzindo de 0,39 para 0,08, enquanto o teor de umidade do nib permanece globalmente constante (aproximadamente 0,5). Na segunda zona, o teor de umidade do nib começa a diminuir e vai de 0,5 a 0,13. O teor de umidade da película continua a diminuir muito lentamente até o final do experimento de secagem.

Curiosamente, X = 0,5 é o teor inicial de umidade do nib (ver Tabela 1), corresponde ao teor de umidade identificado como a transição entre as duas fases principais (fase 1 e fase 2) da cinética de secagem (ver Figura 1 (b)), e é o teor de umidade identificado como a separação das duas zonas na Figura 2. Estas observações permitem concluir que a primeira fase corresponde aproximadamente à remoção da água inicialmente contida na película, com altas taxas de evaporação, por convecção e difusão dentro do película. A segunda fase corresponde à secagem do nib interno, com taxas menores de evaporação, por difusão através do amêndoa de cacau.

# 3.4. EVOLUÇÃO DAS DIMENSÕES CARACTERÍSTICAS DURANTE A SECAGEM

A Figura 3 mostra as dimensões características da amêndoa de cacau, do nib e da película em função do teor-alvo de umidade da amêndoa de cacau.

A figura 3 (a) apresenta a média  $\pm$  o desvio padrão do comprimento de cada um dos três eixos principais da amêndoa de cacau (a, b e c) em função do teor-alvo de umidade, onde cada ponto corresponde à média de 3 valores, 6 valores (para X = 0,6, realizados em duplicata) ou 9 valores (para X = 0,3, 0,5 e 0,7, realizados em triplicata). A Figura 3 (a) também apresenta a média  $\pm$  o desvio padrão da soma do comprimento de cada um dos três eixos principais do nib (a<sub>c</sub>, b<sub>c</sub> e c<sub>c</sub>) e duas vezes a espessura da película ( $\lambda$ ). A Figura 3 (a) demonstra que existe uma boa comparação entre os resultados.

Figura 3: (a) Média ± desvio padrão dos comprimentos dos eixos principais da amêndoa de cacau (a, b e c) e do nib ( $a_c$ ,  $b_c$  e  $c_c$ ) e espessura da película ( $\lambda$ ) em função do teor-alvo de umidade. b) Proporção, expressa em percentagem (%), entre as dimensões características (comprimento do eixo principal do amêndoa de cacau (a, b e c) e espessura da película ( $\lambda$ )) e as dimensões características iniciais (para X = 0,88, ver Tabela 1), em função do teor-alvo de umidade.



Em (a), cada ponto corresponde à média de 3 valores (para X = 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8), 6 valores (para X = 0,6, realizados em duplicata) ou 9 valores (para X = 0,3, 0,5 e 0,7, realizado em triplicado)

Como as amêndoas de cacau usadas para os diferentes experimentos de secagem apresentam uma dispersão dos comprimentos do eixo principal (aproximadamente 5% de acordo com a Tabela 1 e a Figura 3 (a)), os resultados são transformados na Figura 3 (b), em proporção, expressa em porcentagem (%), entre as dimensões características no teor-alvo de umidade e as dimensões características no início da secagem (para X = 0.88, ver Tabela 1). A Figura 3 (b) mostra que a redução do tamanho dos eixos da amêndoa de cacau é da ordem de 10%. O eixo que apresenta a maior redução de comprimento é o menor (eixo c). García-Alamilla et al. (2012) relataram resultados semelhantes com amêndoas de cacau mexicanas da variedade Criollo. Mais uma vez, é interessante observar na Figura 3 (b) que a evolução das dimensões características em função do teor de umidade parece apresentar dois comportamentos diferentes para teores de umidade acima e abaixo de 0,5. Mais especificamente, a espessura da película apresenta uma redução drástica em aproximadamente X = 0.5. A espessura da película é reduzida em aproximadamente 40% até o final da secagem, sugerindo que ela se comporta como uma esponja durante a secagem.

## 4. CONCLUSÃO

O presente trabalho propõe um método inovador para a caracterização e o monitoramento das duas estruturas internas de amêndoas fermentadas de cacau amazônico durante a secagem. Através da realização de experimentos parciais de secagem, combinados à análise das dimensões, massas e teores de umidade, os resultados permitem confirmar a hipótese da presença de duas fases durante a secagem das amêndoas de cacau. A primeira corresponde aproximadamente à remoção da água inicialmente contida na película, por convecção e difusão. A segunda fase corresponde à secagem do nib interno por difusão dentro do nib e da película. A transição entre as duas fases ocorre aproximadamente no valor do teor inicial de umidade do nib. A metodologia proposta neste trabalho pode ser utilizada para a caracterização da secagem de outras matérias-primas vegetais, como produtos agrícolas, apresentando múltiplas estruturas internas ( $\geq 2$ ), incluindo, mas não somente, um nib e uma película.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores gostariam de agradecer à *Cellule de Coopération de l'Ecole Polytechnique de Bruxelles* (Codepo) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

[1] Afoakwa E.O., Quao J., Takrama J., Budu A.S., Saalia F.K., 2013. Chemical composition and physical quality characteristics of Ghanaian cocoa beans as affected by pulp pre-conditioning and fermentation, J. Food Sci. Tech. 50(6), 1097-1105.

[2] Herman C., Spreutels L., Turomza N., Konagano E.M., Haut B., 2018. Convective drying of fermented Amazonian cocoa beans (Theobroma cacao var. Forasteiro). Experiments and mathematical modelling, Food Bioprod. Process. 108, 81-94.

[3] García-Alamilla P., González-Lauck V.W., De La Cruz-Lázaro E., Lagunes-Gálvez L.M., García-Alamilla R., 2012. Descroption and physical properties of Mexican Criollo cacao during post-harvest processing, Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha. 13(1), 58-65.

[4] Hii C.L., Law C.L., Cloke M., 2009. Modeling using a new thin layer drying model and product quality of cocoa, J. Food Eng. 90, 191-198.

[5] Hii C.L., Law C.L., Suzanna S., 2012. Drying kinetics of the individual layer of cocoa beans during heat pump drying, J. Food Eng. 108, 276–282.

[6] Kant K., Shukla A., Sharma A., Kumar A., Jain A., 2016. Thermal energy storage based solar drying systems: A review, IFSET. 34, 86-99.

[7] Okiyama D.C.G., Navarro, S.L.B., Rodrigues, C.E.C., 2017. Cocoa shell and its compounds: applications in the food industry, Trends Food Sci. Technol. 63, 103–112.

[8] Onwude D.I., Hashim N., Janius R.B., Nawi N.M., Abdan K., 2016. Modeling the thin-layer drying of fruits and vegetables: A Review, Compr. Rev. Food Sci. F. 15, 599-618.

[9] Páramo D., García-Alamilla P., Salgado-Cervantes M.A., Robles-Olvera V.J., Rodríguez-Jimenes G.C., García-Alvarado M.A., 2010. Mass transfer of water and volatile fatty acids in cocoa beans during drying, J. Food Eng. 99, 276-283.

[10] Rusconi M., Conti A., 2010. Theobroma cacao L., the Food of the Gods: A scientific approach beyond miths and claims, Pharmacol. Res. 61, 5-13.

[11] Saltini R., Akkerman R., Frosch S., 2013. Optimizing chocolate production through traceability: a review of the influence of farming practices on cocoa bean quality, Food Control. 29,167-187.

93

[12] Sontakke M.S., Salve S.P., 2015. Solar Drying Technologies: A review, IRJES. 4(4), 29-35.

# Capítulo 10

Análise da cristalização e microestrutura do gesso sulfato de cálcio hemihidrato e processo de hidratação e conversão para dihidrato para produção de gesso agrícola

Bruno de Sousa Boaventura José Roberto Delalibera Finzer

Resumo: O fósforo é um importante mineral necessário para a nutrição animal, e faz parte de algumas funções do organismo. Esse mineral é encontrado na rocha fosfática e para fazer parte da nutrição animal precisa passar por algumas etapas: extração da rocha, produção de ácido fosfórico, desfluorização e dessulfatação, que são etapas de descontaminação para a produção do fosfato bicálcico. Na etapa de dessulfatação é gerado o gesso hemihidrato que é um resíduo. Neste trabalho planejou-se determinar o ponto ótimo de conversão de hemihidrato para dihidrato, produzindo assim o gesso agrícola que é um produto; determinou-se tempo de residência no tanque de conversão; a razão água/gesso; analisar a cristalização e microestrutura do gesso formado, e a temperatura de conversão. Foram efetuados nove ensaios objetivando transformar o gesso hemidratado para o dihidratado e como resultado as condições operacionais que possibilitaram maior porcentagem de conversão foram: 20% de sólidos no tanque, temperatura de 50°C e 90 minutos de tempo de residência.

Palavras-Chave: Fósforo. Fosfato Bicálcico. Gesso Agrícola.

### 1. INTRODUÇÃO

Segundo documento da FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), em 2014, o Brasil saiu do mapa da fome elaborado pela mesma. Isso foi possível devido ao desenvolvimento de políticas públicas e sociais que refletiram na diminuição da fome e da pobreza no país. Contudo, projeções da Organização das Nações Unidas (ONU) apontam que até 2050 o mundo terá 9,3 bilhões de pessoas e a produção de alimentos terá de aumentar cerca de 70% para suprir essa demanda populacional (ARAÚJO, 2014).

O Brasil ganha um importante espaço nesse cenário mundial, pois é o maior exportador de carnes de aves e bovinas, e o quarto exportador de carnes suínas. O aumento na produção de alimentos só é possível devido às tecnologias desenvolvidas para a melhoria da produção de alimentos como a preocupação com a nutrição animal, foco do estudo desse trabalho, melhorias na agricultura, entre outros.

A nutrição animal é significativa para melhoria do crescimento e desenvolvimento animal, de forma a manter a qualidade do alimento produzido. Um elemento essencial para nutrição animal é o fósforo (P), 15º elemento da tabela periódica, e que tem funções determinantes para o desenvolvimento do animal. Para atingir valores de crescimento satisfatórios é preciso manter uma dieta a base de 0,4% de fósforo. Existem regiões que a concentração de P no solo é baixa, comprometendo a suplementação de animais herbívoros. Essa deficiência é sanada com a utilização de suplementação desse solo através da adubação artificial e também do uso de ração animal rica em fósforo (TREVISAN, 2003; FURTADO,2010).

No Brasil, o fosfato bicálcico (DCP) é a maior fonte de fósforo utilizado para suplementação animal (Araújo, 2014; Lima, 1999). O P é um elemento indispensável para a nutrição animal, pois ele participa do desenvolvimento dos seres vivos. É necessário que esse elemento esteja presente na nutrição animal para evitar distúrbios e inviabilização do alimento (DIAS, 2014). 13.

Junto com o cálcio, o fósforo é responsável pela mineralização da matriz óssea dos animais, além de estar envolvido com funções do crescimento, com a diferenciação celular, na formação de fosfolipídios, na constituição da membrana plasmática e na regularização osmótica (Trevizan, 2003; Dias, 2014). O Fósforo (P) utilizado para a suplementação animal, em sua maior parte provém de rochas minerais, de onde é extraído o ácido fosfórico que passa por alguns processos de descontaminação e se torna palatável. Algumas alternativas mais econômicas como fosfatos agrícolas e de rochas são encontradas no mercado, mas devido ao alto teor de contaminação dessas alternativas, o prejuízo acaba sendo expressivo (TREVIZAN, 2003).

Geralmente, o fósforo encontrado in natura está na forma da rocha fosfática ou gipsita. Para a utilização do mesmo na nutrição animal deve-se extrair da rocha o ácido fosfórico que em sua maior parte é utilizado para a produção de fertilizantes, sendo que para a utilização como ração animal, deve passar por processos de desfluorização e dessulfatação, onde é formado e extraído o gesso hemihidrato, para se transformar em fosfato bicálcico (DCP), que apresenta baixa quantidade de impurezas e tendência de empedramento (ARAÚJO, 2014; UNESP, 2016).

A escolha desse tema surgiu diante da necessidade de dar finalidade ao resíduo que é o gesso hemihidrato, e da dificuldade da conversão de gesso hemihidratado para dihidrato, ocasionando incrustação em tanque e linhas de transferência, gerando a parada da unidade de produção de ácido fosfórico dessulfatado e consequentes perdas da produção e prejuízo financeiro. Sendo assim, determinou-se o ponto de conversão ideal do gesso possibilitando a recuperação de  $P_2O_5$  solúvel no processo de filtração, resultante da operação contínua da unidade e produção de gesso comercial.

Para alcançar o objetivo principal planejou-se determinar a temperatura ótima para conversão de hemihidrato para dihidrato; determinar tempo de residência no tanque de conversão; determinar a razão água/gesso; analisar a cristalização e microestrutura do gesso formado.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizado uma simulação do processo de reidratação em bancada, repolpando o material filtrado em uma polpa variando teor de sólidos, tempo de residência e temperatura para um mapeamento do melhor parâmetro para melhor conversão.

Foram realizados alguns cálculos para determinar concentrações e massas de substâncias, necessário para o cálculo do balanço de massas, da variável teor de sólidos, temperatura e tempo de residência e para calcular o teor de gesso hemidrato convertido para gesso dihidrato. Foram determinados:

- Determinação de Cálcio por EDTA, que determinou a quantidade de óxido de cálcio no gesso. Ou seja, permitiu separar o gesso de impurezas.
- Determinação de P2O5 Insolúvel, Inatacado, Co-cristalizado e Solúvel, que determinou a quantidade total de P2O5.
- Determinação de umidade no gesso a 60º, calculado para determinar o teor de umidade e calcular a massa seca.
- Determinação de água livre e de cristalização, para cálculo de massa total.
- Determinação de Sulfato, que resultou no teor de sulfato na amostra.



Figura 1. Simulação do processo de reidratação em bancada.

Em 1 ocorre toda etapa de desenvolvimentos dos ensaios. Observa-se que ocorrem simultaneamente na bancada. Em 2, é mostrado a etapa de agitação dos sólidos no processo de repolpagem. A etapa 3 corresponde a filtração do gesso para a análise de cristalografia. A imagem 4, mostra a diferença no teor de sólidos de cada ensaio.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**







Figura 3. Imagem a esquerda antes da conversão do Hemihidrato, verifica-se que não há presença de cristais. Imagem a direita após a conversão. Observa-se a formação de cristais de Dihidrato.

Tabela 1. Resultados das análises de cristalografia com porcentagens de conversão.

CORRIDA	TEOR DE SÓLIDOS NO TANQUE (%)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	% DH	%HH
0		-		2	96
3	0,1	50	30	48	52
10	0,1	70	90	38	61
13	0,3	90	90	43	56
17	0,3	70	30	25	74
23	0,2	90	90	14	85
24	0,3	50	60	26	73
25	0,1	90	60	20	79
26	0,2	50	90	62	37
27	0,2	70	60	27	72

## 4. CONCLUSÃO

As melhores condições operacionais de conversão do sulfato de cálcio hemihidratado para dihidratado são com 20% de sólidos no tanque, temperatura de 50ºC e 90 minutos de tempo de residência.

Os resultados obtidos permitiram constatar que o aumento da razão água/gesso utilizada no preparo das amostras possibilita a geração de cristais maiores, porém reduz a resistência mecânica dos cristais e a conversão em dihidrato do hemihidrato sem a necessidade de aumento brusco de temperatura, com um tempo mínimo de residência de 90 minutos.

Após o término deste trabalho e dos estudos realizados para o mesmo foi possível compreender todo o processo de transformação do gesso hemidratado para o gesso dihidratado, o qual é utilizado na indústria de nutrição animal. Todo o processo desde a extração do fósforo da rocha fosfática, desfluorização, dessulfatação, agitação dos sólidos no tanque e filtração do gesso foram considerados e analisados.

Do exposto deve ser mantido um tempo de residência mínimo no tanque de repolpagem de 90 minutos, operando na temperatura de 50°C e 20% de sólidos para possibilitar uma melhor homogeneização dessa polpa e formação parcial do gesso dihidrato (CaSO4. 2H<sub>2</sub>O).

A mistura é filtrada ocorrendo separação do sólido/líquido. Nesse estudo, a unidade de dessulfatação opera sem perda de P2O5, aumentado o fator de utilização da unidade de produção, com menor frequência de parada para limpeza do tanque de conversão devido alto poder de incrustação do gesso hemihidrato, aumentando a capacidade de produção, deixando de produzir um resíduo (gesso hemihidrato) e produzindo gesso com valor comercial, o dihidrato na forma de gesso agrícola.

## **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à Uniube (Universidade de Uberaba) e à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG pelo apoio disponibilizado para realização desta publicação.

### REFERÊNCIAS

[1] Becker, Pierre. Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology, and economics of the wet process. Fertilizer Science and technology series. V. 6. ISBN: 0-8247-7976-2. 1989.

[2] Slack, A. V. Araten, Y. Brandt, Fritz W. BREMNER, J. G. M. et al. Fertilizer Science and technology series. Em 2 volumes. 1980.

[3] Souza, Vera Lúcia Do Espírito Santo. Silva, Gisele Rose da. Agrominerais Para O Brasil. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. ISBN 978-85-61121-61-7. 2010.

[4] Vale. Projeto Conceitual De Processo - Unidade De Desfluorização Do Ácido Fosfórico Para A Planta De Fosfato Bicalcico De Uberaba. PCP-CIU-170-00-001. Nov. 2011.

[5] Vale. Projeto Conceitual De Processo - Unidade De Dessulfatação Do Ácido Fosfórico Para A Planta De Fosfato Bicalcico De Uberaba. PCP-CIU-170-00-002. Nov. 2011.

[6] Vale. Tecnologia de Produção de Ácido Fosfórico. Programa de Formação Profissional. Curso de Formação de Operadores. Júlio César Santin (Coordenador). 2014.

[7] Sindirações. Setor de Alimentação Animal – Boletim informativo do Setor. Disponível em http://www.agricultura.gov.br/arq\_editor/file/camaras\_setoriais/Aves\_e\_suinos/16R0/Bol etim\_Sindira%C3%A7%C3%B5es.pdf. Mar. 2011. Acesso em 23 de abril 2017.

# Capítulo 11

# Formação de gelo poroso em placas planas com diferentes acabamentos superficiais

Felipe Mercês Biglia Guilherme Antonio Bartmeyer Luís Vitório Gulineli Fachini Raquel da Cunha Ribeiro da Silva Thiago Antonini Alves

Resumo: A formação de gelo poroso está presente em diversas aplicações comerciais e industriais que atingem baixas temperaturas, em equipamentos de refrigeração, este fenômeno é responsável pela queda de desempenho, devido ao aumento da densidade, tornando-se um isolante térmico e diminuindo a capacidade de refrigeração do evaporador. A formação e crescimento do gelo poroso em superfícies frias depende de condições ambientais e de operação, o que exige a intervenção do usuário para a sua remoção. Este trabalho propõe analisar experimentalmente o processo de formação de gelo poroso em uma placa plana com base nas condições de operação ambientais e nas características das superfícies das placas. Neste contexto, as condições ambientais avaliadas são a temperatura da superfície da placa, temperatura ambiente, umidade e velocidade do ar. O material das superfícies em estudo é o alumínio, com diferentes acabamentos superficiais, diferenciando assim a rugosidade da superfície. Os resultados demonstram medições experimentais da espessura de gelo poroso em superfícies planas, feitas de alumínio, com diferentes acabamentos superficiais, constatando que, dentre as amostras testadas, a denominada como "envernizada", apresenta maior dificuldade em prover o fenômeno, devido à suas características hidrofóbicas.

Palavras-chave: gelo poroso, minimização de gelo poroso, acabamento superficial, superfície hidrofóbica, defrost.

### 1. INTRODUÇÃO

O processo de mudança de fase por ressublimação é o mecanismo que promove a formação de gelo poroso, no qual, o vapor d'água passa diretamente para o estado sólido, dando origem a uma estrutura porosa, estruturada por cristais irregulares de gelo. O fenômeno físico de formação de gelo poroso (frost) ocorre quando o escoamento da mistura ar e vapor d'água entra em contato com superfícies que apresentam temperaturas inferiores a 0 °C, estando presente em diversas aplicações comerciais e industriais de baixa temperatura, como em asas de aviões, rotores de compressores, evaporadores de sistemas de refrigeração, sistemas de purificação de gases e muitos outros (DA SILVA, 2005).

Em sistemas de refrigeração o acúmulo de gelo implica no aumento da demanda energética do sistema, tornando necessária sua retirada periódica, resultando em gastos com o processo de degelo ou defrost (DA SILVA, 2014). No caso de superfícies planas em aplicações de refrigeração, inicialmente, a camada de gelo poroso atua como uma aleta, facilitando a transferência de calor por condução, porém, com o decorrer do tempo, a espessura da camada de gelo aumenta, dificultando o escoamento de ar, atuando como um isolante térmico, reduzindo drasticamente a taxa de transferência de calor no sistema de refrigeração (LEE & RO, 2001). Ressalta-se ainda que o desenvolvimento da camada de gelo poroso em superfícies frias em contato com ar úmido, de acordo com Scalon (1993), provoca a diminuição do desempenho em muitos equipamentos de refrigeração, diminuindo sua eficiência de refrigeração, acarretando em gastos energéticos desnecessários, danos ao equipamento de refrigeração, e, em consequência, prejuízos com as pertinentes paradas destes equipamentos para manutenção.

Desta forma, evitar ou minimizar o acúmulo de gelo é essencial para o bom funcionamento do sistema. Portanto, o conhecimento sobre a formação de gelo poroso concomitantemente ao entendimento de como minimizar ou evitar esse fenômeno pode ajudar no aumento da eficiência de sistemas de refrigeração (Da SILVA et al., 2017). Nos últimos anos diversas investigações referentes a métodos de minimização para evitar a formação de gelo poroso, com base na aplicação de revestimentos sobre a superfície de deposição, feitas de substâncias hidrofóbicas (que não se dissolvem em água ou que a repelem) e hidrofílicas (que possuem afinidade com a água, sendo solúveis nela) foram realizados, como demonstrado por Kim & Lee (2011), Dyke & Betz (2014) e Kim et al. (2016). Entretanto, constata-se que os mecanismos de minimização ainda não são totalmente conhecidos e que, mais tentativas e hipóteses devem ser feitas.

Neste contexto, o presente trabalho propõe uma análise experimental sobre a formação de gelo poroso em superfícies planas, feitas de alumínio, com diferentes acabamentos superficiais, lisa, rugosa (hidrofílica) e envernizada (hidrofóbica), visando a obtenção da superfície a qual apresentará a melhor minimização deste fenômeno.

#### 2. SUPERFÍCIES PLANAS ESTUDADAS

As superfícies planas utilizadas nos experimentos consistem de placas quadradas de alumínio com 40 mm de aresta e com 2 mm de espessura com acabamentos superficiais distintos: lisa, rugosa (hidrofílica) e envernizada (hidrofóbica).

A primeira amostra (I) é designada superfície "LISA", na qual foi realizado o processo de lixamento, tendo como objetivo eliminar riscos e marcas mais profundas contidas na superfície da amostra. No processo de lixamento foram utilizadas lixas de granulometria sucessivamente menor, rotacionando a amostra em 90° em cada lixa subsequente. A sequência adotada para as lixas de carbeto de silício foi de 220, 400, 600 e 1200 mesh. As amostras foram lixadas durante 10 minutos, após esse tempo, verificou-se se os riscos gerados pela lixa anterior se extinguiram, para assim dar continuidade ao lixamento. Finalizado o lixamento, a amostra foi limpa com água e depois álcool etílico, visando deixar a superfície isenta de poeira e traços abrasivos. A segunda amostra (II) é considerada a superfície "RUGOSA", na qual foram feitas ranhuras por meio de uma microrretífica Dremel™ 3000, utilizando uma fresa de ponta esférica de 1 mm, dando origem a uma superfície hidrofílica, que por meio da rugosidade possui afinidade com a água. Finalmente, na terceira amostra (III) foi aplicada uma camada de verniz (superfície "ENVERNIZADA"), da marca *Mundial Prime*™, Tinta Spray Verniz – Uso Geral, que deu origem a uma superfície hidrofóbica, que repele a água.

Após a obtenção das superfícies "LISA", "RUGOSA" e "ENVERNIZADA", mostradas na Figura 1, elas foram inseridas no aparato experimental por meio da utilização de uma pasta térmica *Implastec*<sup>™</sup>, com temperaturas de trabalho entre – 40 °C a 200 °C, a qual promoveu um melhor contato entre as superfícies e uma melhor fixação. Na Tabela 1 é apresentado um resumo das amostras de alumínio com os respectivos tratamentos superficiais.

		(Constanting)
	and sufficient and the same	
LISA	RUGOSA	ENVERNIZADA

Figura 1. Amostras de alumínio com diferentes acabamentos superficiais.

#### Tabela 4. Relação das amostras e respectivos tratamentos superficiais.

Amostra	#	Tratamento superficial	Característica superficial
Ι	Lisa	Alumínio placa lisa	Neutra
Ii	Rugosa	Alumínio com rugosidade	Hidrofílica
Iii	Envernizada	Alumínio com verniz	Hidrofóbica

## **3. MÉTODO EXPERIMENTAL**

## **3.1. APARATO EXPERIMENTAL**

Os testes experimentais foram executados no Laboratório de Meios Porosos e Eficiência Energética vinculado ao Programa de Pós-Graduação (Mestrado) em Engenharia Mecânica (PPGEM) do Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) do Câmpus Ponta Grossa. O aparato experimental (Fig. 2) foi composto por uma seção de testes, uma pastilha termoelétrica Peltier TEC1-12706, um dissipador de calor aletado com tubos de calor *Cooler Master™ Hyper* T4, um becker de vidro com capacidade de 1L, um relógio termohigrômetro Minipa™ MT-241, um sistema de aquisição de dados *Keysight*™ 34970A com um multiplexador *Keysight*™ 34901A com 20 canais, uma fonte de alimentação *Keysight*™ U8002A, um notebook *Dell*™ e um nobreak NHS™ 1200 VA. A seção de testes consiste em um caixa de acrílico (invólucro), uma base de sustentação feita de placas de MDF, um ventilador *axial Multilaser*™ e uma régua de aço inoxidável com escala milimétrica.

#### Figura 2. Aparato Experimental.



A superfície fria foi obtida por meio da utilização da pastilha termoelétrica *Peltier* e o sistema de resfriamento consistiu do dissipador de calor aletado com tubos de calor – Figura 3.

Figura 3. Seção de testes.



Para obtenção dos dados experimentais de temperatura foram utilizados termopares *Omega Engineering*<sup>™</sup> do Tipo T, com fios de 0,254 mm de diâmetro cobertos por *Teflon*<sup>™</sup> e que foram fixados através de uma fita adesiva termosensível *Kapton*<sup>™</sup>. O sistema de aquisição de dados foi configurado para obtenção de temperaturas em cada um dos pontos monitorados, na escala Celsius [°C], a cada 5 segundos, a partir do início das medições experimentais. Os dados foram gravados através do *software Agilent*<sup>™</sup> *Benchlink Data Logger* 3. Para determinação da umidade foi utilizado o relógio termohigrômetro. Um paquímetro *Mitutoyo*<sup>™</sup> foi utilizado para auxiliar na precisão das medições. A qualidade e a precisão necessárias para avaliação das temperaturas foram garantidas por meio da calibração de todos os termopares através do Calibrador *Einstruments*<sup>™</sup> *MultiCal* 2500.

#### **3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Os ensaios experimentais foram planejados com o objetivo de analisar os efeitos do acabamento das superfícies das placas, da temperatura da superfície e da umidade, na formação de gelo poroso. As medidas realizadas durante os experimentos foram:

i) Medição da espessura da camada de gelo poroso na superfície fria (com o auxílio do paquímetro);

ii) Medição da temperatura na superfície de deposição da camada de gelo poroso (com o auxílio do sistema de aquisição de dados).

### **3.3. ANÁLISE DE INCERTEZAS**

As incertezas experimentais presentes nessa pesquisa estão associadas às incertezas do tempo, da espessura da camada de gelo poroso (equipamentos de medição) e dos sensores de temperatura (termopares do Tipo T). Os testes experimentais foram repetidos cinco vezes para cada superfície e os erros comparados levando em consideração que as diferenças entre as médias dos valores fossem menores que 0,5 °C. A temperatura ambiente foi mantida em 18 ± 0,5 °C por um sistema de condicionamento de ambiente Carrier<sup>TM</sup>. Cada teste teve duração de aproximadamente 40 (quarenta) minutos.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Durante a obtenção dos resultados experimentais os parâmetros ambientais foram mantidos constantes e seus respectivos valores estão apresentados na Tab. 2.

rubela 2. i di diffeti os filiblentais.				
Parâmetro	Símbolo	Valor	Incerteza	Unidade
Velocidade do ar	V∞	0,5	± 0,1	[m/s]
Temperatura da superfície fria (pastilha Peltier)	Tc	-12	± 0,5	[°C]
Temperatura ambiente	T∞	18	± 0,5	[°C]
Umidade relativa do ar	W∞	64	± 5,0	[%]

## Tabela 2. Parâmetros Ambientais.

Na Tabela 3 e na Fig. 5 são mostrados os resultados experimentais obtidos por cada amostra, referentes à formação da camada de gelo poroso, por meio do registro e acompanhamento periódico de suas espessuras (Fig. 4), ao decorrer de 5 (cinco) minutos.

Figura 4. Registros da formação da camada de gelo sobre a superfície de deposição "Lisa".



Гabela З. Com	portamento	da espessura	versus tempo.
---------------	------------	--------------	---------------

Tompo[min]	Espe	Espessura da camada de gelo [mm]			
rempo [mm]	"Lisa"	"Rugosa"	"Envernizada"		
0	0,00	0,00	0,00		
5	0,48	0,25	0,42		
10	0,93	0,50	0,68		
15	1,20	0,92	0,95		
20	1,48	1,13	1,17		
25	1,68	1,47	1,32		
30	1,85	1,57	1,40		
35	1,98	1,65	1,43		
40	2,03	1,68	1,45		



Figura 5. Espessura da camada de gelo para cada superfície.

Dos resultados experimentais, pode ser constatado que até os 10 (dez) minutos todas as amostras demonstram comportamento semelhante no aumento da espessura da camada de gelo poroso, sendo maior para a amostra I ("LISA"), seguida pela amostra III ("ENVERNIZADA") e amostra II ("RUGOSA"), respectivamente. A partir dos 10 minutos a espessura da camada de gelo sobre a amostra II sofre um aumento abrupto, retornando ao comportamento apresentado pelas outras amostras após os 25 (vinte e cinco) minutos.

Em relação ao aumento da espessura da camada de gelo poroso durante o intervalo de 40 (quarenta) minutos, presume-se que, para os parâmetros ambientais analisados, a amostra III "ENVERNIZADA" (hidrofóbica) apresenta a menor propiciedade ao fenômeno de formação e acúmulo de gelo poroso, resultando em uma menor espessura.

Os resultados apresentados na Fig. 6 foram verificados em relação aos resultados publicados na Literatura, como, por exemplo, os resultados apresentados em estudos realizados por Liu et al. (2008) e Sommers, Gebhart & Hermes (2018), possuindo boa concordância, em relação ao comportamento do aumento da espessura da camada de gelo poroso em razão do tempo transcorrido.

A Tabela 4 e a Fig. 6 apresentam os resultados experimentais, por cada amostra, da temperatura na superfície de deposição, por meio da média dos valores de temperatura coletados nos cinco testes no intervalo de tempo de 5 minutos.

Tompo [min]	Temperatura da Superfície de Deposição [ºC]			
rempo [mm]	"Lisa"	"Rugosa"	"Envernizada"	
0	-7,6	-1,5	-7,8	
5	-9,0	-2,3	-9,7	
10	-9,6	-3,0	-11,0	
15	-10,1	-4,0	-11,4	
20	-10,6	-4,7	-12,3	
25	-11,0	-6,1	-12,6	
30	-11,2	-6,4	-13,4	
35	-11,3	-7,1	-13,8	
40	-11,4	-7,8	-14,1	

Tabela 4. Comportamento da temperatura da superfície de deposição vs. tempo.

Pode ser notado que todas as amostras demonstram comportamentos semelhantes, visto que, a temperatura da superfície de deposição diminuiu com o transcorrer do tempo, assim como mostrado por Sommers et al. (2016). Contudo, elas apresentam diferentes características. A amostra I ("LISA") tende a estabilizar-se a partir dos 30 (trinta) minutos, enquanto a temperatura superficial das outras continuam a apresentar significativas quedas. Outro fator relevante foi o diferencial de temperatura obtido durante os 40 (quarenta) minutos, sendo cerca de – 3,79 °C, – 6,29 °C e – 6,34 °C, para as amostras I ("LISA"), II ("RUGOSA") e III ("ENVERNIZADA"), respectivamente.

Pode ser observado ainda, que a temperatura inicial da amostra II ("RUGOSA") foi superior à das demais em cerca de 6 °C, devido à sua característica superficial de afinidade com a água, facilitando sua deposição e acúmulo. Tais diferenças nas características de cada amostra provocam alterações na fase inicial de crescimento de gelo poroso, resultando em diferentes respostas para cada caso (Cai et al., 2010).



Figura 6. Temperatura da superfície de deposição para cada superfície.

Finalmente, através do registro periódico das espessuras da camada de gelo poroso, pode ser encontrada a razão entre a posição da interface com o tempo, possibilitando a determinação da velocidade de deposição (frente de solidificação) da camada porosa, mostrado na Tab. 5 e na Fig. 7. Este parâmetro permite o estudo experimental do comportamento da velocidade ao longo do processo. Percebe-se que nos instantes iniciais (5 minutos), o movimento da frente da interface foi acelerado, diminuindo com o decorrer do tempo, uma vez que, à medida que o processo transcorre, a camada de gelo formada se comporta como isolante, oferecendo uma resistência térmica para retirada de calor da fase líquida. Com o passar do tempo, a velocidade tende a diminuir cada vez mais, tendendo a zero.

Tomno [min]	Velocidade de Deposição de Gelo [mm/min]			
rempo [mm]	"Lisa" "Rugosa"		"Envernizada"	
5	0,096	0,050	0,084	
10	0,045	0,025	0,026	
15	0,018	0,028	0,018	
20	0,014	0,011	0,011	
25	0,008	0,014	0,006	
30	0,006	0,003	0,003	
35	0,004	0,002	0,001	
40	0,001	0,001	0,001	

#### Tabela 5. Comportamento da velocidade de deposição versus tempo.



Figura 7. Velocidade de deposição de gelo para cada superfície.

#### **5. CONCLUSÃO**

Neste trabalho foi executada uma análise experimental da formação e do crescimento de gelo poroso em superfícies planas de alumínio, com diferentes acabamentos superficiais: lisa, rugosa (hidrofílica) e envernizada (hidrofóbica). Esta pesquisa tem a pretensão de auxiliar a comunidade científica por meio de testes experimentais, reforçando resultados presentes na Literatura, podendo servir como suporte para futuras investigações.

Os resultados experimentais obtidos, de acordo com os parâmetros ambientais utilizados, mostraram que dentre as superfícies testadas, a denominada "ENVERNIZADA" (amostra III, hidrofóbica) apresentou maior dificuldade para formação dos cristais de gelo, atingindo também as menores temperaturas na superfície de deposição, sendo ela, considerada a mais propícia para aplicações referentes à refrigeração, uma vez que minimizará o fenômeno.

Finalmente, conclui-se esse projeto ressaltando a importância da escolha do intervalo de tempo fixado para realização dos testes, neste caso, 40 (quarenta) minutos, sendo recomendado intervalos maiores, assim como os presentes nos trabalhos citados ao decorrer do artigo, facilitando a verificação da concordância dos dados e resultados obtidos.

#### **6. AGRADECIMENTOS**

Agradecimentos são prestados à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão de bolsas de mestrado ao acadêmico *Felipe Mercês Biglia*, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste projeto de desenvolvimento tecnológico e de inovação. Agradecimentos também são externados à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPPG) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), à Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação (DIRPPG), ao Programa de Pós-Graduação (Mestrado) em Engenharia Mecânica (PPGEM) e ao Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR/*Câmpus* Ponta Grossa.

#### REFERÊNCIAS

[1] Cai, L., Hou, P., Wang, R. and Zhang, X., 2010, "Effects of Different Characteristic Surfaces at Initial Stage of Frost Growth", Journal of Central South University of Technology, Vol. 17, No. 2, pp. 413-418.

[2] Da Silva, M.N., 2005, "Eficiência Energética em Sistemas de Refrigeração Industrial e Comercial", EletroBrás -Centrais Elétricas Brasileiras, Rio de Janeiro.

[3] Da Silva, R.C.R., 2014, "Estudo experimental e numérico da formação de *frost* em torno de três cilindros com arranjo triangular", Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

[4] Da Silva, R.C.R., Maldonado, P.A.D, Antonini Alves, T. and Biglia, F.M., 2017, "A Numerical Study on Minimizing Frost Deposition on a Cold Surface", Proceedings of the 9th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, Iguazu Falls, Brazil.

[5] Dyke, A. and Betz, A., 2014, "Frost Formation and Growth on Hydrophilic, Hydrophobic, and Biphilic surfaces", Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference, Kyoto, Japan.

[6] Kim, H., Kim, D., Jang, H., Kim, D.R. and Lee, K., 2016, "Microscopic Observation of Frost Behaviors at the Early Stage of Frost Formation on Hydrophobic Surfaces", International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 97, pp. 861-867.

[7] Kim, K. and Lee, K., 2011, "Frosting and Defrosting Characteristics of a Fin According to Surface Contact Angle", International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 54, No. 13-14, pp. 2758-2764.

[8] Lee, Y.B. and Ro, S.T., 2001, "An Experimental Study of Frost Formation on a Horizontal Cylinder under Cross Flow", International Journal of Refrigeration, Vol. 24, No. 6, pp. 468-474.

[9] Liu, Z., Gou, Y., Wang, J. and Cheng, S., 2008, "Frost Formation on a Super-Hydrophobic Surface under Natural Convection Conditions", International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 51, No. 25-26, pp. 5975-5982.

[10] Scalon, V.L., 1993, "Formação de gelo em torno de cilindros verticais", Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

[11] Sommers, A.D., Truster, N.L., Napora, A.C., Riechman, A.C. and Caraballo, E.J., 2016, "Densification of Frost on Hydrophilic and Hydrophobic Substrates – Examining the Effect of Surface Wettability", Experimental Thermal and Fluid Science, Vol. 75, pp. 25-34.

[12] Sommers, A.D., Gebhart, C.W. and Hermes, C.J.L, 2018, "The Role of Surface Wettability on Natural Convection Frosting: Frost Growth Data and a New Correlation for Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces", International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 122, pp. 78-88.

# Capítulo 12

A exposição ocupacional a vibrações de corpo inteiro em trator agrícola com subsolador

Ana Carolina Cazani João Eduardo Guarnetti dos Santos

**Resumo:** As vibrações mecânicas transmitidas durante a operação de subsolagem do solo podem causar danos à saúde dos operadores. Assim, esse trabalho objetivou avaliar a vibração ocupacional atuante em um operador de trator agrícola com implemento subsolador acoplado enquanto executava a operação de subsolagem em uma área destinada ao plantio de eucalipto. Os procedimentos técnicos adotados foram os estabelecidos pela Norma de Higiene Ocupacional 09: Avaliação da exposição ocupacional a vibrações de corpo inteiro da Fundacentro. O instrumental consistiu em um analisador de vibração da Larson Davis modelo HVM 200 e um acelerômetro triaxial do tipo Seat Pad, que foi fixado no assento do trator agrícola com fita adesiva. Os ensaios foram realizados em duas áreas de terreno com variação na quantidade de resíduo florestal e umidade. Os ensaios demonstraram valores de aceleração resultante de exposição normalizada superiores ao limite de tolerância em ambos os cenários, indicando a necessidade de adoção imediata de medidas corretivas.

Palavras-Chave: Ergonomia, Silvicultura, Vibração.
#### 1.INTRODUÇÃO

A mecanização compreende todos os níveis de tecnologias agrícolas, não limitando-se aos equipamentos motorizados e sofisticados, mas também ferramentas manuais mais simples. A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2016) cita como algumas das vantagens da mecanização a diminuição do trabalho penoso, a redução da necessidade de mão-de-obra, aumento da produtividade e pontualidade, melhoria na utilização de recursos e no acesso ao mercado. Paralelamente a essas alterações e melhorias, ocorreram naturalmente mudanças nas formas como o trabalho é realizado e da própria relação do trabalhador com este. Quando o equipamento é capaz de proporcionar conforto ao operador, é possível a ocorrência de aumento da produtividade, porém, quando ele não está adequado, ocorre o aumento do número de acidentes e doenças ocupacionais, principalmente por causa da exposição a problemas ergonômicos (SOUZA et al., 2004).

A Associação Brasileira de Ergonomia (2000) adota a seguinte definição para Ergonomia:

Ergonomia (ou Fatores Humanos) é a disciplina científica que trata da compreensão das interações entre os seres humanos e outros elementos de um sistema, e a profissão que aplica teorias, princípios, dados e métodos, a projetos que visam otimizar o bem estar humano e a performance global dos sistemas.

Através da aplicação das concepções dispostas pela ergonomia é possível aprimorar o desempenho de um sistema e a satisfação e bem-estar do ser humano. De acordo com lida e Buarque (2016), a Ergonomia além de estudar os variados fatores que podem atuar no funcionamento do sistema produtivo, busca a redução das consequências lesivas sobre o empregado auxiliando no desenvolvimento de melhorias de projeto, de condições e organização do trabalho, objetivando entre outros fatores a preservação da saúde e segurança do trabalhador.

Dentre os problemas ergonômicos que podem ser encontrados em atividades relacionadas ao agronegócio encontra-se a vibração. Para Rao (2008) vibração é um movimento que se repete após um intervalo de tempo. Segundo Iida e Buarque (2016) é qualquer movimento oscilatório que o corpo ou parte dele executa em torno de um ponto. Para esses mesmos autores, algumas vibrações de natureza ocupacional são incômodas e indesejáveis, e como consequência podem afetar o desenvolvimento de algumas tarefas e causar lesões e doenças.

Usualmente as vibrações transmitidas ao corpo humano são classificadas de duas formas: vibrações de corpo inteiro e vibrações de mãos e braços. As vibrações de corpo inteiro (VCI) são transmitidas ao corpo como um todo, possuem baixa frequência e alta amplitude, situando-se na faixa de 1 a 80 Hz e são encontradas geralmente em atividades de transporte. Já as vibrações de mãos e braços (VMB) atingem certas extremidades do corpo, principalmente mãos e braços, apresentam uma faixa de frequência de 6,3 a 1250 Hz e ocorrem principalmente nas operações com ferramentas manuais (SALIBA, 2016). Em algumas pesquisas relacionadas à VCI foram encontradas evidências de que intensas vibrações de grande duração podem prejudicar a coluna vertebral e potencializar o risco de doenças lombares (VENDRAME, 2017). Já as VMB estão associadas com uma diversidade de distúrbios vasculares, neurológicos, articulares e muscoesqueléticos.

Assim, considerando a importância de se estudar os aspectos ergonômicos relacionados ao agente vibração atuantes no posto de trabalho de um operador, foi avaliado um trator com implemento do tipo subsolador em dois tipos de condições operacionais (variação da quantidade de resíduo de colheita). Com isso, foi possível caracterizar a vibração ocupacional atuante sob o trabalhador e sugerir melhorias para que se proporcione melhores condições de trabalho.

#### **2.MATERIAIS E MÉTODOS**

O procedimento experimental foi realizado em uma região destinada ao plantio de florestas com eucalipto e consistiu na avaliação da exposição ocupacional a vibração de corpo inteiro em um operador de trator agrícola (Figura 1) utilizado no preparo do solo. Os ensaios foram realizados em duas áreas de terreno com variação na quantidade de resíduo florestal e umidade do solo, caracterizadas nesse trabalho como Ensaio A (com maior quantidade de resíduo e umidade) e Ensaio B (com os dois parâmetros inferiores). Foi acoplado ao equipamento um implemento do tipo subsolador, com as seguintes características: implemento subsolador,marca Colossus Florestal e capacidade de carga de 600 kg para insumos, contendo haste parabólica e 8 discos de aiveca. Já o trator agrícola é da marca Valtra, modelo BH e potência de 180 cv. O total de horas acumuladas do equipamento é de 7.148.



Figura 1. Trator com implemento subsolador utilizado no ensaio.

Fonte: Autores (2019).

Foram aplicados os seguintes parâmetros nos ensaios: subsolagem a 40 cm de profundidade e implemento com carga máxima de fertilizantes. Os terrenos são caracterizados como planos, isto é, declividade de 0 a 3%. O mesmo trabalhador operou o equipamento em ambos os testes. Ele possuía massa de 100 kg e 1,78 m de altura. Os equipamentos de proteção individual foram fornecidos pelo empregador e consistiam em botina de segurança, protetor auricular, óculos de segurança, perneira e capuz de segurança.

Para a coleta dos dados da vibração atuante no operador, foi utilizado um analisador de vibração da marca *Larson Davis*. Ele atende os requisitos definidos pela norma ISO 8041 (2005) que determina os padrões a serem seguidos pelos instrumentos de medição projetados para medir valores de vibração, com o propósito de avaliar a resposta humana. Os procedimentos técnicos aplicados na avaliação de VCI foram os definidos pela Fundacentro através da Norma de Higiene Ocupacional 09: Avaliação da exposição ocupacional a vibrações de corpo inteiro (NHO 09). Essa normativa determina que as medições da vibração transmitida ao corpo devem ser feita de acordo com as três direções de um sistema de coordenadas ortogonais de forma simultânea, utilizando-se um acelerômetro do tipo triaxial.

Em conformidade com o determinado com a NHO 09 (2013), foi conectado ao analisador de vibração um acelerômetro triaxial ICP do tipo *Seat Pad*, modelo SEN027 (SN P236310), com a seguinte sensibilidade nominal: eixo x = 10,26 mV/m/s<sup>2</sup>; eixo y = 10,26 mV/m/s<sup>2</sup>; eixo z = 10,33 mV/m/s<sup>2</sup> (Figura 2a). O *Seat Pad* foi fixado no assento do trator agrícola com fita adesiva do tipo de empacotamento, sem comprometer os resultados obtidos, respeitando a localização dos eixos, e permitindo que o operador execute suas atividades normalmente, conforme a Figura 2b e Figura 2c. As avaliações foram realizadas em condições reais de operação durante 20 minutos, totalizando 1.200 registros em cada ensaio. O tempo de avaliação foi determinado considerando aspectos da jornada de trabalho e a variação dos dados coletados em tempo real, de modo a representar uma amostra significativa da jornada de trabalho.





(b) Orientação dos eixos conforme NHO 09 (2013).

(c) Acelerômetro fixado no assento de acordo com NHO 09 (2013).

As avaliações dos dados técnicos foram baseadas na NHO 09 (2013). Ela fixa um sistema de coordenadas com origem na interface entre a fonte vibratória e o corpo humano. A aceleração média resultante (*amr*) é calculada de acordo com a Equação 1 onde am<sub>j</sub> corresponde a aceleração média de cada eixo e o f<sub>j</sub> é o fator de multiplicação em função do eixo considerado (f = 1,4 para os eixos "x" e "y" e f = 1,0 para o eixo "z").

$$amr = \sqrt{(f_x \times am_x)^2 + (f_y \times am_y)^2 + (f_z \times am_z)^2} \qquad [m/s^2] \qquad (1)$$

A aceleração resultante da exposição (are) é definida pela NHO 09 (2013) como sendo *"a aceleração média resultante representativa da exposição ocupacional diária"* sendo mensurada através da Equação 2. O valor *arep*<sub>i</sub> corresponde a aceleração resultante da exposição parcial; ni é o número de repetições da componente de exposição "i" ao longo da jornada de trabalho; T<sub>i</sub> = Tempo de duração da componente de exposição "; m = número de componentes de exposição que compõem a exposição diária; T= tempo da duração da jornada diária de trabalho.

$$\operatorname{are} = \sqrt{\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{m} n_i} \operatorname{arep}_i^2 T_i \qquad [m/s^2] \qquad (2)$$

A aceleração resultante de exposição normalizada (*aren*) corresponde ao valor do *are* convertido para uma jornada diária padrão de 8 horas (NHO 09, 2013). Ela é calculada através da Equação 3. Em que T = tempo de duração da jornada diária de trabalho expresso em horas ou minutos;  $T_0 = 8$  horas ou 480 minutos.

 $aren = are \times \sqrt{\frac{T}{T_0}}$  [m/s<sup>2</sup>] (3)

O valor da dose de vibração da exposição (VDVexp<sub>j</sub>) corresponde ao valor de dose de vibração representativo da exposição ocupacional diária em cada eixo de medição e pode ser obtido através da Equação 4, onde o VDVexp<sub>j</sub> refere-se a esse valor representativo em cada eixo e o *m* refere-se ao número de componentes de exposição que compõem a exposição diária.

$$VDVexp_{j} = \left[\sum_{i=1}^{m} (VDVexp_{ji})^{4}\right]^{\frac{1}{4}} \qquad [m/s^{1.75}] \qquad (4)$$

Já o valor da dose de vibração resultante (*VDVR*) deve ser calculado por meio da Equação 5, onde VDVexp<sub>j</sub> é o valor da dose de vibração da exposição diária e segundo a NHO 09 (2013) considera a resultante dos três eixos de medição.

$$VDVR = \left[\sum_{i} (VDVexp_{i})^{4}\right]^{\frac{1}{4}}$$
 [m/s<sup>1,75</sup>] (5)

Com os valores encontrados para o *aren* e o *VDVR*, de acordo com a NHO 09 (2013), deve-se consultar a Tabela 1 que estabelecem os critérios de julgamento e tomadas de decisão. Assim, será possível determinar as medidas que devem ser consideradas para se controlar os níveis de exposição a vibração no operador.

aren(m/s²)	VDVR(m/s <sup>1,75</sup> )	Consideração técnica	Atuação recomendada
0 a 0,5	0 a 9,1	Aceitável	No mínimo manutenção da condição existente.
> 0,5 a < 0,9	>9,1 a <16,4	Acima do nível de ação	No mínimo adoção de medidas preventivas.
0,9 a 1,1	16,4 a 21	Região de incerteza	Adoção de medidas preventivas e corretivas visando à redução da exposição diária.
Acima de 1,1	Acima de 21	Acima do limite de exposição	Adoção imediata de medidas corretivas.

Tabela 1. Critér	io de julgamen	to e tomada	de decisão.
------------------	----------------	-------------	-------------

Com o objetivo de avaliar a dispersão e variabilidade dos dados foram construídos com gráficos *boxplot* por meio do aplicativo R versão 3.5.2 (R Development Core Team, 2018).

#### **3.RESULTADOS**

Os resultados dos ensaios estão apresentados a seguir, onde é possível notar na Figura 3, que faz referência a uma análise de dispersão dos dados, que o Ensaio A apresenta uma maior dispersão, comportamento que pode ser atribuído ao estado do terreno do ensaio A (bordadura do talhão com resíduo de colheita florestal). Outro aspecto que exerceu influência nessa maior dispersão foi a umidade do solo, sendo que para o Ensaio A o teor de umidade médio ( $w_{médio}$ ) foi de 7% e para o Ensaio B o  $w_{médio}$  foi de 5,8%.





Fonte: Autores (2019).

Avaliando-se a variação da somatória ponderada dos três eixos no decorrer do tempo para o Ensaio A e para o Ensaio B (Figura 4), constatou-se que os maiores valores de picos foram para a área com maior quantidade de resíduo da colheita de madeira, devido a maior dificuldade da realização da operação de subsolagem para esta condição operacional. Outro fator diretamente influenciado pela presença do resíduo da colheita de madeira foi observado na aceleração ponderada predominante do Eixo Y (Eixo X: 0,8807 m/s<sup>2</sup>, Eixo Y: 1,1304 m/s<sup>2</sup>, Eixo Z: 0,8613 m/s<sup>2</sup>).

No Ensaio B (área sem resíduo da colheita de madeira), a predominância da aceleração ponderada foi averiguada no Eixo Y, porém a diferença foi inferior (Eixo X: 0,7457 m/s<sup>2</sup>, Eixo Y: 1,0126 m/s<sup>2</sup>, Eixo Z: 0,8718 m/s<sup>2</sup>) quando comparada ao Ensaio A. Também foi constatada, a presença de picos de alta

Fonte: NHO 09 (2013).

amplitude no Ensaio A em relação ao Ensaio B, o que pode ser explicado pela presença dos outliers da Figura 3.



Figura 4. Comportamento da somatória ponderada dos três eixos no Ensaio A e no Ensaio B.

Fonte: Autores (2019).

Os valores mensurados foram compilados na Tabela 2. Nota-se que mesmo com a variação na quantidade de resíduo florestal e umidade entre os terrenos dos ensaios, as diferenças não foram significativas tanto para o *aren* quanto para o VDVR. Comparando-se com a Tabela 1, que define o critério de julgamento e tomada de decisão, verifica-se que os valores referentes a dose de vibração (VDVR) são superiores ao limite de exposição nas duas condições (> 21 m/s<sup>1,75</sup>). Já com relação aos valores da aceleração resultante de exposição normalizada, tanto o Ensaio A quanto o B também apresentaram valores maiores que o limite de tolerância (1,1 m/s<sup>2</sup>). Assim, independente do critério adotado a atuação recomendada pela normativa é a imediata adoção de medidas corretivas.

Tabela 2. Dados compilados.					
	Aren (m/s²)	VDVR (m/s <sup>1,75</sup> )			
Ensaio A	1,89	32,36			
Ensaio B	1,70	31,87			
Fonte: Autores (2019)					

#### **4.CONCLUSÕES**

Conforme os critérios estabelecidos pela Fundacentro com a análise dos valores aferidos nas avaliações foi possível concluir que os tratores agrícolas com o implemento subsolador em ambas as condições operacionais apresentaram valores de aceleração e dose de vibração resultante que podem ser prejudiciais aos operadores durante a jornada diária de trabalho. O valor da aceleração resultante da exposição normalizada foi superior a 1,1 m/s<sup>2</sup> e o valor da dose de vibração resultante excedeu o limite de 21 m/s<sup>1,75</sup>.

Melhorias relacionadas ao sistema de amortecimento dos tratores agrícolas e nos assentos devem ser consideradas objetivando-se à prevenção de doenças ocupacionais que possam acometer os operadores.

#### **AGRADECIMENTOS**

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da pesquisa (Edital Universal nº 01/2016), processo 400500/2016-7.

#### REFERÊNCIAS

[1] Associação Brasileira De Ergonomia – Abergo. (2000). Definição Internacional de Ergonomia.

[2] Cunha, I. de Â.; Giampaoli, E. Norma de Higiene Ocupacional (Nho 09): Avaliação da Exposição Ocupacional a Vibrações de Corpo Inteiro. São Paulo: Fundacentro, 2013.

[3] Food And Agriculture Organization of The United Nations -. Sustainable Agricultural Mechanization. 2016.

[4] Iida, I.; Buarque, L. Ergonomia: Projeto e Produção. 3. ed. [s.l.] Edgard Blucher, 2016.

[5] International Organization for Standardzation. Iso 8041-1: Human response to vibration - Measuring instrumentation. Geneva, 2005.

[6] Rao, S. Vibrações Mecânicas. São Paulo: [s.n.].

[7] R Development Core Team. R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria R Foundation for Statistical Computing, 2018.

[8] Saliba, T. M. Manual Prático de Avaliação e Controle de Vibração. 4. ed. São Paulo: Ltr Editora Ltda, 2016.

[9] Souza, L. H. et al. Níveis de ruído emitidos por uma recolhedora-trilhadora de feijão. Engenharia Agrícola, v. 24, n. 3, p. 745–749, 2004.

[10] Vendrame, A. C. Perícias Judiciais de Insalubridade e Periculosidade. 4. ed. rev. amp. São Paulo: Ed. do autor, 2017. 355 p.

## Capítulo 13

Identificação de formação de etringita em concreto através de microscopia eletrônica de varredura: Estudo de caso em reator UASB

Vitor Lorival Kudlanvec Junior Rafael Canalle Tuane Karen de Laia Nunes Elaine Cristina Rocha Conceição de Resende Melissa Dione Salonski Correia da Silva

Resumo: O presente trabalho teve o objetivo de evidenciar manifestações patológicas na superfície de concreto das lajes de reatores UASB de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE), no bairro de Santa Quitéria em Curitiba. O ensaio foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME) e o método de verificação empregado foi a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pela técnica denominada EDS (Espectometria de Energia Dispersiva de Raios-X) sendo que foi utilizado o microscópio modelo Veja 3 LMU da Tescan. Os resultados obtidos permitiram concluir que as amostras ensaiadas apresentaram alto grau de composição da etringita aparentemente inertes em todas as camadas avaliadas, o que causa expansão do concreto e consequente surgimento de manifestações patológicas.

Palavras-Chave: Manifestações patológicas, concreto, MEV, degradação.

#### 1. INTRODUÇÃO

Em uma estação de tratamento de esgoto (ETE), a estrutura está exposta a agentes agressivos de forma direta e a exposição do concreto a ação de esgoto sanitário doméstico caracteriza um ambiente de agressividade muito forte, classe IV (NBR 6118: 2014).

A ETE é o local destinado para tratamento de esgoto doméstico. Constituído basicamente por um tanque de concreto armado, que na parte superior são acoplados um decantador e defletor de gases formados, (SOUZA; VIEIRA, 2000). Sua estrutura possui um reator UASB e manta de lodo, onde ocorre a formação de ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e Anidrido carbônico (CO<sub>2</sub>) a partir de compostos orgânicos contendo enxofre como cisteína, cistina e metionina, presentes no esgoto doméstico através da ação de bactérias anaeróbias redutoras de sulfato (dessulfatação). O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) ou gás sulfídrico, oriundos da reação está associado à produção de odores desagradáveis, é extremamente tóxico além de ser o precursor para a formação de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que corrói o concreto, (SOBRINHO; TSUTIYA, 2000).

Os sulfatos podem ter origem nos materiais que compõe o concreto ou no contato do concreto com os solos ou águas ricas com este agente. O ataque produzido por sulfatos é devido a sua ação expansiva, que pode gerar tensões capazes de fissurá-lo. Estes agentes podem penetrar desde o exterior por difusão iônica ou por sucção capilar, (SILVA, 1998). Todos os sulfatos são potencialmente danosos ao concreto, reagindo com a pasta de cimento hidratado. No ataque, os íons sulfatos reagem principalmente com o hidróxido de cálcio Ca (OH)<sub>2</sub> e o aluminato tricálcico C<sub>3</sub>A, originando a etringita e o gesso. Esta formação expande-se, exercendo pressão e desintegrando a pasta de cimento, (LAPA, 2008). Este trabalho sugere evidenciar a formação de etringita causada pelo ataque químico através do ensaio por Microscopia Eletrônica de Varredura em diferentes camadas de concreto.

#### 2. MATERIAL E MÉTODOS

A Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV é um instrumento utilizado para observação e análise de características da microestrutura de objetos sólidos que apresenta alta resolução, ou seja, partículas na ordem de 2 a 5 nanômetros. Apresenta resultado por imagens tridimensionais das amostras com pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, pois, a imagem eletrônica complementa a informação da imagem ótica. Fornece informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida em curto espaço de tempo, (DEDAVID; et al, 2007). Este método teve por finalidade analisar e identificar a presença de compostos oriundos da degradação da estrutura do concreto, bem como da massa cimentícia, por ação do ataque químico por sulfeto, sulfato e carbonatação.

Goodhew et al. (2001), diz que é necessário que a amostra seja eletricamente condutora para que as imagens geradas no MEV se apresentem mais nítidas em função da produção de elétrons. Para tanto, é realizado um processo de revestimento conhecido como pulverização catódica onde é feita a aplicação de uma camada fina (condutora de ouro ou carbono) sobre a superfície da amostra.

A avaliação do material através das imagens dos compostos e a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras são possíveis através do ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura e com Dispersão de Raios-X (MEV/EDS), por permitir maiores detalhes de microestrutura das amostras ao emitir feixes de elétrons para captura das imagens e ampliações maiores que 4 mil vezes o tamanho real do material analisado.

Foi extraído um testemunho da laje do reator 2, conforme figura 1 (A) o qual foi cortado em 8 camadas de aproximadamente 1,5 cm. Posteriormente, cada camada foi fragmentada em pedaços e imergidos em álcool etílico por 24 horas. Após esse período, as amostras foram colocadas em estuda a 40°C (temperatura máxima que não altera a estrutura do concreto) por 24 horas. Ao término da secagem, as amostras foram armazenadas em um dessecador contendo sílica gel até a realização do ensaio.

Primeiramente, as amostras foram acopladas em um *stub* metálico com esmalte contendo grafite (figura 18) para tornar as amostras condutoras e permitir o fluxo de elétrons em seu interior, (interação do feixe eletrônico com a amostra). A figura 1 apresenta o corte da amostra (B) e as amostras acopladas em um *stub* metálico (C).



Figura 1- Localização de extração e detalhes da preparação da amostra

Para a metalização dos corpos de prova utilizou-se também o processo de evaporação ou deposição de íons (*sputtering* - recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro) com a finalidade de tornar as amostras mais condutoras e melhorar a construção da imagem. Este método consistiu em fixar as amostras no *stub* e colocar em uma câmara com pressão em torno de 13 milibar em que o alvo metálico (ouro) foi bombardeado com átomos de gás inerte (argônio) por aproximadamente 40 segundos para que o ouro pudesse se depositar sobre a amostra por evaporação. O equipamento utilizado para este fim foi uma metalizadora SCD 030 da Balzers Union F.L. A figura 2 apresenta a câmara com pressão (A), o processo de metalização (B) e a amostra metalizada com ouro (C).





Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura modelo Veja 3 LMU da Tescan, para obtenção das imagens. Este equipamento tem capacidade de resolução de até 3 nm e permite magnificações de até 300 mil vezes e análise de aspectos tridimensionais através de elétrons secundários aplicativo MeX da Alicona.

Os *stub*, com as amostras previamente acopladas, foram incubados na câmara do microscópio à vácuo com pressão controlada entre 3 à 500 Pa para assim permitir a captura das imagens.

A técnica de EDS - Espectrometria de energia dispersiva de raios-X tem como princípio detectar e captar raios- X e assim, identificar os elementos químicos presentes no material. O equipamento utilizado para a análise foi o modelo X-Max 50 de 80mm2 da marca Oxford com sistema de detecção por deriva de silício (SDD - *silicone drifit detection*), acoplado ao microscópio eletrônico, e interpretado por um dispositivo computadorizado - AZ Tech (advanced). A figura 3 apresenta o Microscópio eletrônico (A), e as amostras acopladas ao equipamento (B e C).



Figura 3: Microscópio eletrônico de varredura e amostras acopladas.

#### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Através da análise dos picos obtidos no espectro, pôde-se determinar e identificar os elementos químicos presentes na amostra por dispersão de energia onde a zona analisada foi percorrida pelo feixe no modo de varredura com formação de uma imagem de toda a superfície da amostra, por ponto *(spot)* e por linha selecionada na imagem.

Nota-se, a partir do observado no ensaio, a elevada presença de etringita na microestrutura do concreto, independentemente da profundidade da camada. Através das imagens obtidas, percebe-se a formação de etringita de forma mais densa nas camadas mais baixas da estrutura, que está diretamente em contato com o microambiente rico em enxofre, o que configura a coerência com a teoria. Além disso, nota-se que há o surgimento dos elementos também na face externa do reator, onde a concentração do gás é menor, bem como nas fatias intermediárias, onde o concreto é mais protegido.

Figura 4: Resultado fotográfico obtido pelo ensaio de microscopia: fatia 1 (A e B), fatia 4 (C), fatia 8 (D e E)



Espectro 18	Wt%	% do númer atômic	0	Espe	ctro 19	Wt%	6	% do número atômico		Espec	tro 11	Wt%	% do número atômico
0	57.11	66.81		0		58.1	1	68.93	1	0		53.15	66.99
Ca	21.09	9.85		Ca		19.8	5	9.40	1	Ca		23.98	12.07
С	10.35	16.12		С		8.07		12.76	1	S		6.56	4.12
S	4.27	2.50		S		5.53		3.27	1	С		5.37	9.01
Si	3.22	2.14		Al		4.00		2.81	1	Al		4.80	3.59
Al	3.15	2.18		Si		3.54		2.39	1	Si		4.75	3.41
K	0.43	0.21		Κ		0.42		0.21	1	Κ		0.70	0.36
Fe	0.26	0.09		Fe		0.33		0.11	1	Fe		0.29	0.10
Mg	0.13	0.10		Mg		0.14		0.11	1	Na		0.20	0.18
Total	100.00	100.00	)	Total		100.	00	100.00	1	Mg		0.20	0.17
	Espe	ctro 1	W	t%	% do núme atômi	ro co	Es	pectro 2	W	t%	% do núme atômi	ro co	
	0		58	.86	75.68		0		52	.11	69.92		
	Ca S		24.08 7.37		12.36		Ca	1	27	.54	14.75	_	
					4.73		Si		11	.92	9.11	_	
	Δ1		6.0	10	1.64		Al		4.1	12	3.28		
	AI C:		0.0	72	4.04		S		3.1	13	2.10		
	51		3.:	57	2.47		Κ		0.4	59	0.32		
	K		0.2	24	0.12		M	g	0.4	58	0.51		
Total 100.00 100.00		0	Total		10	0.00	100.0	0					

Tabela 1. Espectros químicos obtidos no ensaio

#### 4. CONCLUSÃO

A alta incidência de cálcio nos espectros químicos pode ser um segundo indicativo da presença de etringita na microestrutura, corroborando o observado nas imagens.

Este resultado mostra que, apesar de a estrutura estar mais exposta na região interna do reator, é necessária a tomada de medidas de manutenção em ambas as faces da laje, pois a exposição no ambiente externo ainda é significativa na formação de etringita. O surgimento deste elemento nas camadas internas tem como consequência a deficiência na resistência mecânica do concreto e a microfissuração por expansão.

#### **AGRADECIMENTOS**

Ao Centro de Microscopia Eletrônica UFPR, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil da UFPR e ao Centro Universitário Facear.

#### REFERÊNCIAS

[1] Araújo, A. E. de; Amorim Neto, M. da S.; Beltrão, N. E. de M. Municípios aptos e épocas de plantio para o cultivo da mamoneira no estado da Paraíba. Revista de Oleaginosas e Fibrosas, v.4, n.2, p.103-110, 2000.

[2] ABNT. Associação Brasileira De Normas Técnicas – NBR. 6118: Projeto de estrutura de concreto: procedimento. Rio de Janeiro, 2007.

```
119
```

[3] Dedavid, B. A. et al. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores Porto Alegre, ISBN 978-85-7430-702-2. EDIPUCRS. 2007.

[4] Duart, M. A. Estudo da microestrutura do concreto com adição de cinza volante de casca de arroz residual sem beneficiamento. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.

[5] Goodhew, P.J.; Humphreys, F.J.; Beanland, R. Electron microscopy and analysis. 3. Ed. New York: Taylor & Francis, 2001.

[6] Lapa, J. S. Patologia, Recuperação e Reparo das Estruturas de Concreto. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

[7] Silva, T. J. Predicción de la vida útil de forjados unidireccionales dehormigón mediante modelos matemáticos de deterioro. 1998. 290f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola técnica superior d'enginyers de Camins, Universidade Politécnica da Catalunya, Barcelona, 1998

[8] Sobrinho, P.A.; TSUTIYA, M.T. Coleta e transporte de esgoto sanitário. 2ª ed. São Paulo, Depart<sup>o</sup> de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, ISBN, 8590082318, 9788590082316. 547p. 2000.

[9] Souza, M.E.; Vieira, S.M.M. Reator Uasb para tratamento de esgoto sanitário. Revista DAE. v.46, n.145. São Paulo, 1986. <a href="http://www.revistadae.com.br/artigos/artigo\_edicao\_145\_n\_180.pdf">http://www.revistadae.com.br/artigos/artigo\_edicao\_145\_n\_180.pdf</a>> Acesso em: 22 fev. 2018.

## Capítulo 14

As competências transversais nas disciplinas de projetos de instalações elétricas

Caroline Daiane Raduns Manuel Martín Pérez Reimbold Nilza Luiza Venturini Zampieri Zacarias Martin Chamberlain Pravia

Resumo: Quando se trata de projetos elétricos, os egressos do curso de engenharia elétrica necessitam interagir com os profissionais da engenharia civil. Não basta o profissional receber o projeto arquitetônico e projetos complementares. É preciso um debate global da instalação, pois a demanda de energia cresce constantemente, e sistemas como a automação estão cada vez mais presentes. Caso esse debate não acontecer, os riscos, como de incêndio, são aumentados. Esse planejamento e concepção dos projetos requer dos profissionais três competências: as transversais, as técnicas e as morais. O objetivo deste artigo é debater as competências transversais necessárias para a elaboração de projetos elétricos que atendam as demandas, sendo estimulada essa competência já na graduação de engenharia elétrica e engenharia civil. Procura-se apresentar itens, conteúdos e formas que estimulam a transversalidade entre as disciplinas que oferecem ao aluno conhecimento básico para a elaboração de projetos elétricos, dos cursos de engenharia elétrica e engenharia civil, e as disciplinas técnicas que tem o objetivo principal de instruir na elaboração de projetos elétricos. Essa análise está baseada nos projetos pedagógicos dos cursos de engenharia civil e engenharia elétrica da Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul – UNIJUI, e as ações propostas e executadas nas graduações. Como resultado, entende-se que a transversalidade deve acontecer nas seguintes esferas: professor e professor; aluno e professor; e aluno e aluno. Essa prática consegue agregar capacidade de comunicação, diálogo, cooperação, trabalho em grupo, capacidade de resolver problemas e conflitos, motivação, estimulo, criatividade e iniciativa.

Palavras-chave: Engenharia elétrica. Engenharia Civil. Instalações elétricas. Transversalidade.

#### 1. INTRODUÇÃO

O atual mercado de trabalho exige que os engenheiros e profissionais afins contemplem uma gama de competências, as quais perpassam pelo conhecimento da técnica, habilidades e atitudes. Essas competências são trabalhadas durante a formação do profissional, e alinhas com as diretrizes curriculares nacionais (ANDRADE, 2017). Para que o profissional tenha êxito no desenvolvimento de suas atividades e manutenção de seu local no mercado de trabalho, estas três competências precisam estar alinhas e presentes em todas as atividades.

O texto de Silveira (2005) menciona que as formações dos engenheiros eletricista tem déficit nos aspectos e ferramentas que auxiliam na relação entre a área técnica, econômica e administrativa. Isso faz com que logo após a finalização do curso, os profissionais procurem pós-graduações para suprir esta lacuna. No mesmo documento, o autor aborda que o mercado energético norte americano tem como pilar e premissa para as contratações os seguintes aspectos: comportamento ético, capacidade de trabalhar em equipe e experiência internacional.

O trabalho de Moruzzi (2010) salienta que o processo de inserção da transversalização nos cursos de engenharia tem benefícios logo no início do processo. O autor afirma que os benefícios são derivados da problematização real e cotidiana dos conteúdos e a inserção da transversalidade para a solução dos exercícios.

O alerta de Swiatkiewicz (2014) em seu estudo vai para a necessidade de compatibilizar os requisitos do mercado de trabalho e os conhecimentos e habilidades desenvolvidos nos cursos de graduação. Em sua pesquisa as habilidades e competências elencadas pelas empresas como primordiais tem forte relação com o pensamento dos estudantes que frequentam o curso de engenharia. Porém, o foco do curso de graduação que os mesmos frequentam não está alinhado com estas habilidades consideradas primordiais.

A atualidade requer que o perfil do aluno egresso dos cursos de engenharia tenha a competência técnica, no entanto, é obrigatório que a análise do mercado de trabalho e suas necessidades sejam consideradas e inseridas neste projeto. Nessa linha, as competências transversais precisam se unir as questões técnicas. O desenvolvimento de projetos na área de engenharia requer a união de pensamentos, contudo, essa união gera situações desconfortáveis e um ambiente de discussões. Mas os profissionais precisam entender essas relações e usar esses diálogos para o aprimoramento de seus projetos.

Quando se trata de projetos elétricos, os egressos do curso de engenharia elétrica necessitam interagir diretamente com os profissionais da engenharia civil. Não basta o profissional receber o projeto arquitetônico e outros projetos complementares. É preciso de um debate global da instalação, pois a demanda de energia nas edificações cresce constantemente, e sistemas como a automação estão cada vez mais presentes e oferecendo facilidades as nossas vidas. O projeto precisa de uma concepção adequada para receber essas instalações. Caso isso não acontecer, os riscos, como os de incêndio, são aumentados.

Nos Estados Unidos, no período entre 2005 e 2014, a terceira maior causa de incêndios não intencionais catalogados, em edificações residências, comerciais e industriais foi o mau funcionamento das instalações elétricas (USFA, 2017). A USFA (2017) estimou que em 2014 a perda nos Estados Unidos devido a incêndios ocasionados por instalações elétricas inadequadas ultrapassou \$9.000.000,00. No Brasil, segunda a Abracopel – Associação Brasileira de Conscientização para os Perigos da Eletricidade o número de incêndios gerados por curto circuito e sobrecarga está crescendo. No ano de 2014 a associação levantou 295 ocorrências de incêndio devido a curto circuito ou sobrecarga. No ano de 2015 foram 411 fatos com esta característica. O acréscimo nas ocorrências desta natureza também fez o número de mortes em incêndios ocasionados por questões elétricas subir 66% no ano de 2015, comparado a 2014 (ABRACOPEL, 2016).

O objetivo deste estudo é definir pontos e demostrar itens que estimulam a transversalidade na área de projetos elétricos, e o consequente atendimento as necessidades dos usuários das instalações, de forma segura, tudo isso considerando as disciplinas dos cursos de engenharia elétrica e engenharia civil.

#### 2. A TRANSVERSALIDADE NA ÁREA DE PROJETOS ELÉTRICOS NOS CURSOS DA LINHA TECNOLÓGICA

Uma pesquisa sobre 3 competências foi realizada por Swiatkiewicz (2014). Nesta pesquisa foram abordadas as competências que se destacam nos processos de seleção de engenheiros e valorizadas pelas organizações. As competências analisadas foram:

- Competências transversais (soft skills): habilidades universais/transversais, não acadêmicas e não relacionadas com a formação ou desempenho de funções técnicas, traços de personalidade, objetivos, preferências e motivações, atributos de carreira, tais como: capacidade de comunicar, de diálogo, de resposta, cooperação com os outros, trabalho em equipe/grupo, capacidade de resolver problemas/conflitos, motivar, estimular, incentivar, facilitar, apoiar, saber adaptar-se, criatividade, iniciativa, saber comportar-se, etiqueta;

- Competências técnicas (hard skills): competências do domínio técnico, adquiridas por meio de formação profissional, acadêmica ou pela experiência adquirida ou competências relacionadas com a profissão ou atividade exercida, procedimentos administrativos relacionados com a área de atividade da organização, tais como: saber operar/manusear máquinas, aparelhos e equipamentos, conhecimento de normas de segurança, conhecimentos de informática/programas, habilidades financeiras/contabilísticas, experiência profissional e técnica;

- Competências morais/éticas: habilidade de comportar-se consistentemente de acordo com os princípios éticos aceitos, tais como: honestidade, transparência, justiça, respeito, coragem, excluindo, contudo, as habilidades classificadas por Ossowska (1970) e outros autores como disposições/virtudes práticas, instrumentais ou pertencentes à chamada ética protestante.

Como resultado Swiatkiewicz obteve:

As competências transversais (78,7%) são as mais valorizadas pelas organizações. Em seguida, aparecem as competências técnicas (17,54%), contudo, seu número e variedade parecem ser muito escassos em comparação com as competências transversais apresentadas pelos respondentes. As competências morais, por sua vez, não parecem ser procuradas/valorizadas pelas organizações/empregadores portugueses, pois sua participação no conjunto de todas as competências enumeradas pelos respondentes é extremamente baixa (3,76%).

As Diretrizes Curriculares Nacionais dos Cursos de Engenharia vigentes foram aprovadas em 12 de Dezembro de 2001. Esse documento descreve o egresso com um sólido perfil técnico, ou seja, valorizando as competências técnicas (MEC/CNE, 2002). Em 2017 a Associação Brasileira de Educação em Engenharia – Abenge, iniciou uma discussão para atualizar as diretrizes. Este movimento culminou em Janeiro de 2018, em um documento denominado Inovação na Educação em Engenharia - Proposta de Diretrizes para o Curso de Engenharia. Nesse documento o perfil do egresso assume, além da competência técnica, a competência de transversalidade e capacidade de suprir as necessidades atuais da sociedade e do mundo. Esse documento vem ao encontro do contexto que hoje se vive (ABENGE, 2018).

Para introduzir o conceito de transversalidade na linha de estudo de projetos elétricos é preciso analisar de forma global as disciplinas dos cursos de engenharia elétrica e engenharia civil, já que este conteúdo está presente de forma direta em ambos os cursos. Estes cursos possuem disciplinas com o objetivo de fornecer ao aluno conhecimento para a elaboração e execução de projetos elétricos dentro de suas atribuições. Além das disciplinas que trabalham de forma direta este conteúdo, outras disciplinas são requisitos para o processo de aprendizagem.

Com o objetivo de identificar as disciplinas que trabalham os conteúdos de projetos elétricos, foi utilizado o projeto pedagógico dos cursos (PPC) de engenharia elétrica e engenharia civil da Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul – Unijui.

Nos PPCs se observa a linha de disciplinas que oferecem ao aluno conhecimento básico para a elaboração de projetos elétricos e aquelas disciplinas diretamente ligadas a técnica de elaboração de projetos elétricos:

No curso de engenharia elétrica as linhas de disciplinas inserem:



No curso de engenharia civil as linhas de disciplinas inserem:



#### **3. METODOLOGIA**

O presente estudo faz uso da abordagem qualitativa para a busca do objetivo, e utiliza a seguinte linha de desenvolvimento para a obtenção do resultado:

(a) Estudo da transversalidade: Nesta etapa é realiza a verificação da inserção da transversalidade nos cursos de engenharia.

(b) Estudo das diretrizes para os cursos de engenharia e dos projetos pedagógicos dos cursos de engenharia elétrica e engenharia civil, e a relação com a transversalidade.

(c) Apresentação de itens, conteúdos e formas que estimulam a transversalidade entre as disciplinas que oferecem ao aluno conhecimento básico para a elaboração de projetos elétricos, dos cursos de engenharia elétrica e engenharia civil, e as disciplinas técnicas que tem o objetivo principal de instruir na elaboração de projetos elétricos. Essa análise está baseada nos PPCs dos cursos de engenharia civil e engenharia elétrica da Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul – UNIJUI, e as ações propostas e executadas nas graduações.

#### **4. RESULTADOS**

Quando analisado o conceito de transversalidade de Swiatkiewicz (2014), inicialmente vem ao pensamento a relação e comportamento dos profissionais que serão formados pelas instituições de ensino. Porém, a interiorização desse conceito e aplicação dele nas interações entre professores é essencial para que os alunos consigam absorver a proposta de transversalidade. É necessário que os alunos citam seus orientadores praticando essa competência. Nesse sentido, vem o questionamento sobre quais ações podem ser efetivadas para que a transversalidade ocorra inicialmente nas ações internas de planejamento da área tecnológica. Com a transversalidade acontecendo de forma natural entre professores, entre disciplinas e cursos da área, consequentemente os alunos irão absorver essa competência e aplicá-la em sua vida profissional.

As linhas para a estímulo da transversalidade na área de projeto elétricos nos cursos de engenharia elétrica e engenharia civil, foram classificadas em relação direta e relação indireta. A Figura 1 demostra as relações/transversalidade.

Como relação de transversalidade direta se definiu aquelas que caracterizam a construção da competência com o estabelecimento de uma ordem temporal. Essa relação acontece internamente ao curso de graduação.





A transversalidade indireta extrapola os limites do curso de graduação e interage com as disciplinas de outra graduação. No estudo em questão, a extrapolação entre engenharia civil e engenharia elétrica tem como objetivo a interação dos alunos e professores, e a utilização de projetos confeccionados durante as disciplinas por alunos do outro curso. Dessa forma, os alunos iniciam a interação com o objetivo de simular situações profissionais, onde cada profissional traz para o projeto aquilo que precisa para garantir o atendimento aos usuários, acima de tudo, com segurança.

O Quadro 1, o Quadro 2 e o Quadro 3 apresentam as formas de transversalidade apresentadas na Figura 1.

	instalações eletí leas
Disciplina(s)	Transversalidade entre as disciplinas que oferecem ao aluno conhecimento para a elaboração de projetos elétricos/disciplinas base, do curso de engenharia elétrica e as disciplinas de Projetos de Instalações Elétricas I e Projetos de Instalações Elétricas II/disciplinas técnicas - Transversalidade/relação direta
Introdução a Engenharia Elétrica	A disciplina Introdução a Engenharia Elétrica deve fazer uma ponte com a área de projetos elétricos, visando tematizar o mercado de trabalho e o perfil do engenheiro eletricista. Também traz os conceitos básicos de eletricidade, os quais fazem parte do contexto de projetos elétrico, como tensão elétrica, corrente elétrica, potencia, energia elétrica.
Desenho Básico e Desenho Técnico	As disciplinas de desenho capacitam o estudante para o uso de conceitos e técnicas na elaboração e interpretação de desenhos de projetos. Isso funde-se as necessidades de elaboração de projetos de instalações elétricas. Os docentes da área de desenhos e elaboração de projetos elétricos devem manter constante ligação, estimulando assim a transversalidade entre docentes e entre as disciplinas.
Circuitos Elétricos I e Circuitos Elétricos II	As disciplinas Circuitos Elétricos I e Circuitos Elétricos II dão sequência às análises iniciadas de Introdução a Engenharia Elétrica. Acontece o estudo de circuitos elétricos monofásicos e polifásicos com fontes alternadas senoidais, bem como os diferentes tipos de potências, conteúdos básicos para o dimensionamento dos componentes das instalações elétricas.
Materiais Elétricos e Magnéticos	A disciplina Materiais Elétricos e Magnéticos apresenta as principais propriedades e aplicações dos materiais. Nessa discussão inclui-se materiais condutores e materiais isolantes, materiais semicondutores, materiais piezelétricos, ferroelétricos e cerâmicos, e como são aplicados na área de instalações elétricas. Portanto, essa disciplina vem ao encontro dos conhecimentos básicos necessários para a elaboração de projetos de instalações elétricas. A proposição de atividades que visam o aprimoramento destes conceitos terá reflexos positivos em relação a correta utilização e especificação de materiais. Nesse sentido, esse estudo se preparado em conjunto com as demandas visualizadas em projetos de instalações elétricas garante melhor rendimento dos alunos e uma interação transversal entre os professores das áreas.

Quadro 1: A transversalidade entre as disciplinas do curso de engenharia elétrica na linha de projetos de instalações elétricas

Fonte: Autores

### Quadro 2: A transversalidade entre as disciplinas do curso de engenharia civil na linha de projetos de instalações elétricas

Disciplina(s)	Transversalidade entre as disciplinas que oferecem ao aluno conhecimento para a elaboração de projetos elétricos/disciplinas base, do curso de engenharia civil e as disciplinas de Projetos de Instalações Elétricas e Projetos Integrados /disciplinas técnicas - Transversalidade/relação direta
Desenho Básico e Desenho Técnico	As disciplinas de desenho capacitam o estudante para o uso de conceitos e técnicas na elaboração e interpretação de desenhos de projetos. Isso funde-se as necessidades de elaboração de projetos de instalações elétricas. Os docentes da área de desenhos e elaboração de projetos elétricos devem manter constante ligação, estimulando assim a transversalidade entre docentes e entre as disciplinas.
Física III	Visando dar suporte aos conceitos aplicados na elaboração de projetos de instalações elétricas, a disciplina Física III tematiza os princípios fundamentais da eletricidade, habilita para utilizar os conhecimentos dos efeitos da carga elétrica, da corrente elétrica, da tensão elétrica e da potência. Isso garante aos estudantes a compreensão dos fenômenos relacionados a projetos de instalações elétricas. A elaboração de atividades visando demonstrar a aplicação e relação da eletricidade e projetos elétricos é importante para o melhor aproveitamento da disciplina Projetos de Instalações Elétricas, sendo isso possível através da relação entre professores das áreas e um planejamento em conjunto de necessidades e premissas para o bom desenvolvimento nessa linha.

#### (continuação ...)

Quadro 2: A transversalidade entre as disciplinas do curso de engenharia civil na linha de projetos de

	instalações elétricas
Disciplina(s)	Transversalidade entre as disciplinas que oferecem ao aluno conhecimento para a elaboração de projetos elétricos/disciplinas base, do curso de engenharia civil e as disciplinas de Projetos de Instalações Elétricas e Projetos Integrados /disciplinas técnicas - Transversalidade/relação direta
Projeto Arquitetônico I e Projeto Arquitetônico II	Nas disciplinas Projeto Arquitetônico I e Projeto Arquitetônico II propõe-se o desenvolvimento de projeto em arquitetura de pequena escala, abordando a temática residencial, e também a temática multifamiliar, comercial e ou industrial no contexto urbano. Essa proposta estimula a discussão e introduz conceitos e tecnologias adequadas ao problema proposto, através das necessidades complementares das edificações. Quando se fala de projetos de instalações elétricas, é importante que o projeto arquitetônico consiga suprir as premissas básicas para possibilitar receber a instalação elétrica, e com isso propiciar conforto e qualidade de vida aos usuários. Estimular os alunos a pensar sobre aquilo que a edificação irá receber para complementar as demandas dos usuários é um tema fundamental e garante que os futuros profissionais terão uma visão global e sistemática da área. Essas disciplinas também servem de base na disciplina de Projetos de Instalações Elétricas, pois os projetos arquitetônicos desenvolvidos pelos alunos servirão de base para a elaboração de projetos elétricos no momento em que estarão envolvidos com estes conteúdos. Dessa forma, conseguem visualizar quais os impactos que as escolhas e definições dos projetos arquitetônicos possuem sobre as instalações elétricas. Os professores da disciplina de Projetos de Instalações Elétrica têm a necessidade de manter contato constante com os professores das disciplinas de Projeto Arquitetônico, visando a união de demandas e a aplicação de uma metodologia que garanta ao aluno a correta interligaçõe entre as disciplinas.

Fonte: Autores

Quadro 3: A transversalidade entre as disciplinas do curso de engenharia civil, engenharia elétrica e a linha de projetos de instalações elétricas

Disciplina interligadas	Forma de transversalidade entre as disciplinas
Projeto Arquitetônico I e Projeto Arquitetônico II do Curso de Engenharia Civil e a disciplina Projetos de Instalações Elétricas I do curso de Engenharia Elétrica	A transversalidade proposta nessa linha acontece quando os alunos da disciplina Projetos de Instalações Elétricas I da Engenharia Elétrica são desafiados a buscar projetos arquitetônicos elaborados pelos alunos do curso de engenharia civil durante a disciplina Projeto Arquitetônico I. Nesse contato, os alunos da engenharia civil tornam-se clientes dos alunos do curso de engenharia elétrica e fazem solicitações frente as instalações elétricas. Ao final da disciplina os alunos do curso de engenharia elétrica apresentam os projetos aos clientes alunos, e nesse momento se visualizam as propostas e soluções para as demandas, e o impacto do projeto arquitetônico na questão técnica, econômica e ambiental.
Projetos Integrados do curso de Engenharia Civil e a disciplina Projetos e Instalações Elétricas II do curso de Engenharia Elétrica	A transversalidade proposta nessa linha acontece quando os alunos da disciplina Projetos de Instalações Elétricas II da Engenharia Elétrica tem a necessidade de propor as entradas de energia para as edificações projetadas durante a disciplina de Projetos Integrados da Engenharia Civil. Esse desafio demonstra como os projetos complementares (sistema de proteção contra incêndio, elevadores, sistema de bombas para a instalação hidráulica, sistema de climatização) interagem e impactam na demanda das instalações elétricas.

Fonte: Autores

#### **5.CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Com a transversalidade na área de engenharia e projetos elétricos se pretende melhorar o desenvolvimento de projetos, melhores resultados na execução, e um atendimento pleno das necessidades dos usuários, e ainda reduz os riscos.

Com os resultados apresentados, entende-se que a transversalidade atingiu 3 esferas, sendo elas: entre professor e professor; entre aluno e professor; e entre aluno e aluno. Essa prática promove a capacidade de comunicação, diálogo, cooperação, trabalho em grupo, capacidade de resolver problemas e conflitos, motivação, estimulo, criatividade e iniciativa.

Também, se entende que não é obrigatório que a palavra transversalidade conste nos planos de ensino e nos projetos pedagógicos dos cursos, ela precisa se manifestar de forma natural nas interações entre todos os envolvidos no processo de ensino e aprendizagem.

#### REFERÊNCIAS

[1] Abenge. Inovação na Educação em Engenharia - Proposta de Diretrizes para o Curso de Engenharia. Janeiro de 2018. Disponível em: <a href="http://www.abenge.org.br/file/Diret%20Engenharia%20abenge%2022jan%20%200ficial.pdf">http://www.abenge.org.br/file/Diret%20Engenharia%20abenge%2022jan%20%200ficial.pdf</a> Acesso em 18 de Abril de 2018.

[2] Abracopel. Anuário Estatístico de Acidentes de Origem Elétrica/2013-2016. 2017. Disponível em: <a href="http://lp.abracopel.org/anuario-download/">http://lp.abracopel.org/anuario-download/</a>. Acesso. Acesso em 19 de Abril de 2018.

[3] Andrade, Emmanuel P.; Martins, João Paulo F.; Costa, Siena A.; Andrade, Gustavo N.; Alves, Jena Carlos M. Quando expectativas e percepções não convergem: um estudo sobre adequação curricular à demanda de mercad. In: XLV Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, 2017, Joinville. **Anais**. Joinville, 2017.

[4] Mec/Cne. Diretrizes Curriculares Nacionais dos Cursos de Engenharia. Parecer Cne/Ces 1.362/2001 de 12/12/2001. Diário Oficial da União, 25/02/2002.

[5] Moruzzi, A. B.; Moruzzi, R. B. Pedagógico no ensino superior de engenharia: O ProGAmAR da engenharia ambiental da UNESP – Campus de Rio Claro. Revista de Ensino de Engenharia, v. 29, n. 1, p. 20-28, 2010.

[6] Silveira, Marcos Azevedo da. A formação do engenheiro inovador: uma visão internacional. Rio de Janeiro: PUC Rio, 2005.

[7] Swiatkiewicz, Olgierd. Competências transversais, técnicas ou morais: um estudo exploratório sobre as competências dos trabalhadores que as organizações em Portugal mais valorizam. Cadernos Ebape.BR, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 112-120, jul/set. 2014. http://dx.doi.org/10.1590/1679-395112337

[8] Usfa. Fire in the United States 2005-2014. 18th Edition. January 2017. Disponível em: <a href="https://www.usfa.fema.gov/downloads/pdf/publications/fius18th.pdf">https://www.usfa.fema.gov/downloads/pdf/publications/fius18th.pdf</a>>. Acesso em 20 de Abril de 2018.

# Autores

#### **ADERJANE FERREIRA LACERDA**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (2000), mestrado (2002) e doutorado (2007) em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia. Atualmente é Professora Associada I na Universidade Federal de São João Del Rei.

#### **ALDO MIRO DE MEDEIROS**

Graduação e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tem experiência como docente nas áreas: matemática e engenharia química. Participou das seguintes áreas de pesquisa: biocombustíveis; fenômenos dos transporte; polímeros; adoçantes e outros.

#### **ALESSANDRA ZACARIAS DOS SANTOS**

Possui graduação em Engenharia Química (1994), mestrado (1997), doutorado (2004) e pósdoutorado (2005) em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Atualmente é sócia gerente da Esfera Ambiental, responsável técnico da ALUDIZA - Anodização e Coloração de Metais Ltda e professora colaboradora da Universidade Estadual de Maringá - Programa de Pósgraduação em Engenharia Química. Tem experiência em ensino, desenvolvimento de projetos e pesquisa nas áreas de Engenharia Química e Engenharia Sanitária e Ambiental, com ênfase em Técnicas Avançadas de Tratamento de Efluentes, Gestão e Tratamento de Resíduos Sólidos e Gerenciamento de Recursos Hídricos.

#### **ALEXANDRE DENES ARRUDA**

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas e doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas. Atualmente é professor do curso de Engenharia Química na Universidade Federal do Pampa.

#### ANA CAROLINA CAZANI

Graduada em Engenharia Elétrica com ênfase em Eletrônica pela Universidade Paulista (2008-2012), cursou Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho na Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Faculdade de Engenharia de Bauru (2014-2015), Especialização em Engenharia de Segurança Contra Incêndio e Pânico - UCAM (2017-2018), Especialização em Sistemas de Gestão Integrados da Qualidade, Meio Ambiente, Segurança e Saúdo no Trabalho e Responsabilidade Social no Centro Universitário SENAC (2018-2019). Atualmente, cursa o Mestrado em Engenharia Mecânica (área de concentração Projeto Mecânico), na Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Faculdade de Engenharia de Bauru e Especialização em Empreendedorismo e Inovação Tecnológica nas Engenharias - na parceria entre Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", CREA e UNIVESP.

#### **ANA PAULA SILVA ARTUR**

Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del Rei - UFSJ. Realizei Iniciação científica na área estudo fluidodinâmica computacional - CFD com tema Estudo Fluidodinâmico Computacional do leito de Jorro em 2D e 3D. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João Del-Rei - UFSJ.

#### **ANDERSON ALLES DE JESUS**

Possui Graduação em Ciências da Computação pela Universidade Tiradentes, Mestrado e Doutorado em Engenharia Processos pela Universidade Tiradentes. Atualmente é Professor na Universidade Federal do Maranhão, desenvolvendo atividades de pesquisa e ensino. Tem experiência na área de Ciências da Computação, com ênfase em Métodos Computacionais, Modelagem Matemática, Instrumentação e Controle de Processos, atuando principalmente em temas relacionados a biocombustíveis, fluidos pressurizados, Mineração de Dados e Machine Learning

#### ANDRÉ ANDERSON COSTA PEREIRA

- Bacharel em Engenharia Química (UFRN), mestrado e doutorado no Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN); com especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho na Universidade Potiguar (UnP). Tem experiência no desenvolvimento de produção de partículas nano/micrometricas de PMMA e PCL, obtenção de curvas cinéticas para reações de biodiesel e saponificação e desenvolvimento de aparato experimentais. Além disso, possui experiência também na produção de sucos naturais e foi co-autor na formulação do Suco de Fruta "Sumo". Atua como docente temporário pelo Centro Estadual de Educação Profissional Senador Jesse Pinto Freire - CENEP e E. E. Professor Luis Antônio.

#### **ANTONIO MAIA DE JESUS CHAVES NETO**

Undergraduate studies in Physics at the Federal University of Pará (UFPA) (1991). Later, he received his geophysics Masters degree (1996), after his doctorate from the State University of Campinas (UNICAMP) (2004) and Pos-doc at the UNICAMP (2007-2008). Since 1996, he has been professor of the Physics Department. He is an Full Professor and member of Society of Chemical Industry, SCI (http://www.soci.org/) and leader of Laboratory of Preparation and Computation of Nanomaterials (www.LPCN.ufpa.br) and Museum of Science, Technology and Inovation (www.MCTI.ufpa.br) of UFPA. He is interested about Nanoscience, Mathematics, Nanotechnology, Nanomagnetism, Renewable Energies and Solar Cells. He was coordinators scholarship of PIBID-CAPES program 0103/2011 to 01/03/2015. He is professor of Post-graduation Program of Chemistry Engineering(https://sigaa.ufpa.br/sigaa/public/programa/equipe.isf?lc=en\_US&id=456), Programa de Pós- graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia do Instituto de Universidade Federal do Pará" (PRODERNA-ITEC/UFPA). Tecnologia da (http://www.proderna.ufpa.br)/index.php/en/ ) and Professional Mastering in Physics Teaching, pole UFPA (Mestrado profissional em Ensino de Física, UFPA Pole).

#### **ARIANE SOARES MOLKE**

Formação acadêmica: Graduação e Mestrado (linha de pesquisa: gestão, controle e preservação ambiental) em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá/PR

#### **BENOIT HAUT**

Professor e diretor do laboratório de Transferências, Interfaces e Processos (TIPs) da Université Libre de Bruxelles, na Bélgica (www.tips-ulb.be). As atividades de pesquisa se concentram principalmente em: (1) análise do processo de evaporação, em várias situações (secagem de alimentos, evaporação de suspensões coloidais, evaporação de muco humano, secagem de gotas sésseis ...); e (2) análise da troca de massa gás-líquido em microssistemas (célula Hele-Shaw, microcanal, pulmão humano ...) e em torno de bolhas. Nos dois casos, combina abordagens experimentais e de modelagem para destacar e caracterizar os principais fenômenos que governam os sistemas estudados. Como projeto de pesquisa paralelo, está interessado na análise de restos hidráulicos romanos, com o uso dos conhecimentos e ferramentas reais em mecânica dos fluidos

#### **BRUNO DE SOUSA BOAVENTURA**

Possui graduação em curso de Engenharia Química pela Universidade de Uberaba (2017), mestrado em Inovação Tecnológica com ênfase em processos tecnológicos pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro (2018) e especialização em Gestão Estratégica de pessoas e coaching pela Faculdade de Administração, Ciências, Educação e Letras (2018). Experiência no âmbito industrial, atuando nos departamentos de engenharia de processos, projetos e operação. Conhecimento nos processos produtivos de fertilizantes fosfatados, produção de ácido sulfúrico e fosfato bicalcico(DCP) para nutrição animal. Vivência em plantas de ácido fosfórico via úmida dihidrato e planta de desfluorização/dessulfatação de ácido fosfórico para nutrição animal. Participação em elaboração de documentos de segurança do trabalho, projetos de melhoria continua, controle de qualidade de matéria-prima, ferramentas da qualidade, startup e rampup de planta industrial e planejamento/treinamento operacional.

#### **CAROLINE DAIANE RADUNS**

Possui graduação em Engenharia Elétrica pela Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (2007) e mestrado em Engenharia pela Universidade de Passo Fundo (2013). Atualmente é professor titular da Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul. Tem experiência na área de Engenharia Elétrica, atuando principalmente nos seguintes temas: projetos de instalações elétricas, e segurança em eletricidade.

#### CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (1978), mestrado em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (1982), doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro e INSA-Toulouse (1992) e pós-doutorado em Engenharia Ambiental pela Université Montpellier II (1997-1998). Atualmente é professora Titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. Foi Pró-reitora de Pesquisa e Pós-graduação dessa instituição, no período 2014-2018. Tem experiência e atua nas áreas de Engenharia Química e Engenharia Sanitária e Ambiental, com ênfase em Técnicas Avançadas de Tratamento de Efluentes, Tratamento Biológico de Efluentes Líquidos, Gestão e Tratamento de Resíduos Sólidos e Gerenciamento e Monitoramento de Recursos Hídricos, atuando principalmente nos seguintes temas: Leito Fluidizado, Biossorcao, Adsorção, Resíduo Sólido, Fotooxidação catalítica, Processos de Tratamento com Fungos, Processo de Tratamento com Reagente Fenton, Processos de Tratamento com Foto-Fenton, Processos com Membranas, Processos de Solidificação/Estabilização de Resíduos Sólidos, Utilização de Coagulantes Naturais para a produção de água Potável, Monitoramento de Recursos Hídricos: Determinação de Parâmetros Físicoquímicos e Biológicos em Corpos Receptores Hídricos e Transporte e Deposição de Sedimentos no Solo e em Corpos Receptores hídricos.

#### **CHRISTELLE HERMAN**

Doutora em Ciência da Engenharia pela Université Libre de Bruxelles, na Bélgica, título obtido em 2010 sob a supervisão do Prof. Benoit Haut. Desde 2013, é professora concursada da Universidade Federal do Pará, no Brasil, lotada na Faculdade de Biotecnologia, Instituto de Ciências Biológicas. Ministra disciplinas voltadas para a gestão da inovação, empreendedorismo, operações unitárias, projeto de indústria de biotecnologia e planejamento experimental. Tem experiência nas áreas de Ciência, Tecnologia e Engenharia de Bioprocessos a partir de recursos vegetais, com ênfase em Química, Física e Físico-Química. Está atualmente atuando nas seguintes linhas de pesquisa: extração enzimática de óleos a partir de frutas amazônicas; secagem de produtos alimentícios; fracionamento (por adsorção-dessorção, cristalização e separação líquida-líquida) e bio-transformação de compostos bioativos extraídos a partir de recursos vegetais amazônicos, no intuito de sua valorização em setores cosmético, farmacêutico, alimentício e áreas afins.

#### **CLAUDIA TELLES BENATTI**

possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Maringá (1993), mestrado (2000) e doutorado (2005) em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Atualmente é professora Adjunto da Universidade Estadual de Maringá - UEM. Tem experiência em ensino, desenvolvimento de projetos e pesquisa na área de Engenharia Civil, com ênfase em hidráulica e saneamento, com destaque em Técnicas Avançadas de Tratamento de Efluentes, Tratamento Biológico de Lodo, Gestão e Tratamento de Resíduos Sólidos e Gerenciamento de Recursos Hídricos.

#### **DIOGO PIERRES ALVES RODRIGUES**

Possui graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidade Federal de Campina Grande (2018). Possui Mestrado em andamento em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (2019). Atualmente é Revisor de periódico da JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING. Tem experiência na área de Ciência e Tecnologia de Alimentos, na área de Síntese e Caracterização de Zeólitas e Metal-organic frameworks, na área de Remoção de Óleo e Corantes reativos de efluentes.

#### **EDUARDO CÉSAR DE MIRANDA LOUREIRO**

Graduado na Universidade Federal de Campina Grande (na época, a antiga UFPB - Campus II) em Engenharia Mecânica (1983). Concluiu o Mestrado (1998) e Doutorado (2002) em Tecnologias Energéticas e Nucleares no Departamento de Energia Nuclear -DEN - UFPE. Integra o corpo docente do Curso de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica de Pernambuco - POLI/UPE. É membro permanente do Programa de Mestrado Profissional em Tecnologia da Energia da Escola Politécnica de Pernambuco. Tem experiência na área de Engenharia Nuclear, com ênfase em Dosimetria, atuando principalmente nos seguintes temas: Dosimetria Numérica, técnicas Monte Carlo, construção de modelos antropomórficos, cálculo de blindagens, Proteção Radiológica. Atualmente desenvolve também trabalhos de pesquisa na linha de conversão de biomassa em eletricidade por processos termoquímicos: gaseificação e pirólise.

#### **ELAINE CRISTINA BATISTA DA SILVA**

Formada em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João Del Rei. Desenvolveu projetos de iniciação científica intitulados "Estudo da fluidodinâmica computacional 3D de um leito fluidizado operando com material inerte" e "Uso da técnica CFD para verificar o desempenho do leito fluidizado com diferentes razões de aspecto (HE/DI)". Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

#### ELAINE CRISTINA ROCHA CONCEIÇÃO DE RESENDE

Engenheira Civil - UNIFACEAR, Consultora Técnica, Projetista em Construção Civil e Reformas. Trabalha como Técnica na área de Projetos na Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR.

#### ELISA MARIA BITTENCOURT DUTRA DE SOUSA

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (1980), mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (1988) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2001). Atualmente é orientadora - do Programa de Pós-graduação de Engenharia Química da UFRN e professora Associado IV da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Industriais de Engenharia Química, atuando principalmente nos seguintes temas: Extração e fracionamento de vegetais, tecnologia Supercrítica, Processos de Separação, biodiesel

#### **ELIZABETH MARIA SOARES RODRIGUES**

Graduada em Química Industrial (UFPA), mestrado em Geologia e Geoquímica / Geocronologia (UFPA) e doutorado em Ciências do Universo / Materiais e Minerais (UNIVERSITE D'ORLEANS-França). Atualmente é professora associada do Instituto de Ciências Exatas e Naturais - Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará. Atua na área de Físico-Química Inorgânica, Termodinâmica Aplicada e GEOQUÍMICA E MINERALOGIA EXPERIMENTAL, com ênfase em SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS E NOVOS MATERIAIS, atuando principalmente zeólitas e HDLs.

#### **ÊNIO RAFAEL DE MEDEIROS SANTOS**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), mestrado e doutorado em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química PPGEQ/UFRN na área de extração e separação de compostos bioativos a partir de matrizes sólidas naturais utilizando operações unitárias com fluidos pressurizados e supercríticos. Cursa Licenciatura em Química EAD pela UFRN, campus Currais Novos/RN. Possui experiência na área de Engenharia Ambiental com ênfase em Tratamento de Águas de Abastecimento e Residuárias e também possui experiência na área de Tecnologia Supercrítica com foco em Extração com Fluido Supercrítico. Possui experiência docente como Professor Temporário de Engenharia Química pela UFRN e atualmente é professor efetivo do ensino básico técnico e tecnológico (EBTT) do IFRN (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte), campus Currais Novos/RN.

#### **FELIPE MERCÊS BIGLIA**

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Guarapuava (2016) e mestrado em Engenharia Mecânica com ênfase em Térmica e Fluidos pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica pela mesma instituição, Campus Ponta Grossa (2018). Atualmente é Professor do Magistério Superior junto à Universidade Norte do Paraná (UNOPAR), Unidade Ponta Grossa, na área de Engenharia Mecânica.

#### FRANCK DOS SANTOS ARAÚJO

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará, campus Belém. Possui experiência em síntese, sistemas particulados e processos de separação.

#### **GUILHERME ANTONIO BARTMEYER**

Mestrando em Engenharia Mecânica na Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Ponta Grossa (UTFPR - Ponta Grossa). Formado técnico em mecânica e em engenharia mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Ponta Grossa (UTFPR - Ponta Grossa). Tem experiência profissional na área de desenho mecânico, tendo trabalhado com Solid Works no projeto de máquinas dos ramos agrícola e madeireiro.

#### HIARLA CRISTINA LIMA DOS SANTOS

Graduanda em Bacharelado em Química (9° período) pela Universidade Federal do Pará, campus Belém. Possui experiência em síntese, caracterização e aplicação de catalisadores químicos heterogêneos.

#### **ISABELLA DE ANDRADE GARRETT**

Possui graduação em Engenharia Mecânica (2016) e Mestrado em Tecnologia da Energia pela Universidade de Pernambuco (2019). Atualmente é professora voluntária do Departamento de Engenharia Mecânica na Escola Politécnica de Pernambuco. Tem experiência na área de Engenharia de Qualidade, com ênfase em desenvolvimento de novos produtos, atuando em empresa de médio e grande porte nos segmentos metalúrgico e automotivo.

#### **JACKSON ARAUJO DE OLIVEIRA**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Sergipe (1997), mestrado em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ (2001) e doutorado em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ (2006). Atualmente é Professor Associado I na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, atuando na área de Modelagem, Simulação e Controle de Processos. Tem experiência no desenvolvimento de modelos matemáticos aplicados a reatores (químicos e de polimerização) e bioreatores, a sistemas de secagem e a processos avançados de separação. Tem atuado ainda em estratégias de estimação de parâmetros e otimização de processos, além de instrumentação e controle de processos.

#### JOÃO EDUARDO GUARNETTI DOS SANTOS

Possui graduação em Engenharia Agrícola pela Universidade José do Rosário Vellano (1985), Especialização em Engenharia e Segurança do Trabalho (1990), pela Universidade Estadual Paulista-UNESP, Mestrado em Agronomia (Energia na Agricultura) pela FCA / UNESP - Campus de Botucatu (1990). Doutorado em Agronomia (Energia na Agricultura) pela FCA / UNESP - Campus de Botucatu (1993). Atualmente é Professor Adjunto MS5 - Livre Docente (2003) e Livre Docente II (2014) junto ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia - FEB/UNESP - Campus de Bauru da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

#### JOSÉ ROBERTO DELALIBERA FINZER

Possui graduação em Curso de Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia (1973), mestrado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (1984) e doutorado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (1989). Atualmente é professor do Curso de Graduação em Engenharia Química: Universidade de Uberaba-UNIUBE e Coordenador do Curso de Mestrado Profissional em Engenharia Química. Ex-Professor do Programa de Pós-Graduação e de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia - Ex-Bolsista do CNPq da Universidade Federal de Uberlândia - Produtividade em Pesquisa. Ex-Professor do Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (Erechim –RS). Ex-Professor do Curso de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, com ênfase em Operações Industriais e Equipamentos para Indústrias Alimentícias e Químicas, atuando principalmente nos seguintes temas: secagem, cristalização: sacarose e ácido cítrico, secagem de materiais pastosos e secagem com inertes; secagem de café e grãos; transferência de calor e massa em sistemas vibrados, produção de sacarose, fabricação de biodiesel, balanço de massa e de energia.

#### **JUSTINE FAUVIEAU**

Justine é graduada em Bioengenharia, e mestre em Ciências e Tecnologias Ambientais, ambos pela Université Libre de Bruxelles, na Bélgica, título obtido em 2018 sob a supervisão dos Prof. Benoit Haut e Christelle Herman. Teve a oportunidade de realizar um intercâmbio científico e cultural na Universidade Federal do Pará, no contexto do mestrado, onde estudou a secagem de amêndoas de cacau sob condições controladas, cujos resultados deram origem ao presente capítulo de livro. Em 2019, trabalhou no laboratório de Transferências, Interfaces e Processos (TIPs) da Université Libre de Bruxelles, na Bélgica, como Engenheira de Pesquisa em uma problemática ambiental: a despoluição do ar ambiente. Atualmente, está trabalhando acima de assuntos regulatórios de produtos fitofarmacêuticos como Especialista em Regulamentação Júnior.

#### LUÍS VITÓRIO GULINELI FACHINI

Possui graduação em Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (2016), Câmpus Ponta Grossa-PR. Mestrando em Ciências Térmicas em Engenharia Mecânica na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa-PR. Tem experiência na área de projetos de tubulações industriais, vasos de pressão, processos de industrias sucroalcooleira e simulação numérica. Trabalha ainda com sistema de arrefecimento para placas fotovoltaicas e sistemas de reaproveitamento de energia térmica.

#### MANUEL MARTIN PEREZ REIMBOLD

Formado em Engenharia Elétrica (1984) pela Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). É mestre em Engenharia Elétrica-Eletrônica (1994) pela Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Possui doutorado em Micro-Eletrônica (2008) pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). É Professor Doutor na Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (UNIJUI). Atua nesta como professor no Curso de Engenharia Elétrica e como orientador no Curso de Doutorado e Mestrado em Modelagem Matemática. Tem experiência com Instrumentação Eletro-Eletrônica. Os temas de interesse principal são: Identificação de Sistemas e Robótica Móvel.

#### **MEIRY GLÁUCIA FREIRE RODRIGUES**

Professora Titular da Universidade Federal de Campina Grande. Atua no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFCG, na orientação de alunos de mestrado e doutorado e supervisiona pós-doutorado. Tem experiência na área de Engenharia Química e Ambiental, com ênfase em Catálise, Química Verde, Petróleo e Petroquímica, atuando nos seguintes temas: 1) Desenvolvimento de catalisadores (zeólitas, peneiras moleculares, MOFs, ZIFs) e argilas organofílicas; 3) Tratamentos de efluentes oleosos, têxteis e metais pesados utilizando adsorventes e membranas; 4) Produção de membranas cerâmicas de baixo custo, zeolíticas, compósitas (argila/polímero ou nanocompósito/polímero) e membranas tipo MOF ZIF-8; 5) Processos catalíticos: Isomerização de alcanos, Síntese de Fischer-Tropsch e transesterificação de óleos vegetais com etanol para produção de biodiesel.

#### **MELISSA DIONE SALONSKI CORREIA DA SILVA**

Engenheira Civil - UNIFACEAR, Engenheira de Alimentos - PUC/PR e Mestre em Tecnologia Química pela UFPR. Trabalho desde 2015 como Consultora Técnica e atualmente Engenheira Civil na Empresa Aerosigma Construtora, Transporte e Assessoria Aeronáutica Ltda; Projetista e Construtora Civil.

#### NILZA LUIZA VENTURINI ZAMPIERI

Possui Graduação em Engenharia Elétrica pela Universidade Federal de Santa Maria (1978). Mestrado em Engenharia de Produção pela UFSM (2010) e Doutorado em Engenharia e Gestão Industrial, pela Universidade de Aveiro, Portugal (2015). Atualmente é Professora na Universidade Federal de Santa Maria. Tem experiência na área de Engenharia Elétrica, Engenharia de Produção, Gestão Universitária e Profissional, em Empreendedorismo e Desenvolvimento Regional, atuando principalmente nas seguintes áreas: Gestão Universitária, Empreendedorismo, Desenvolvimento Regional, Sociedade do Conhecimento, Incubadoras e Parques Tecnológicas, Educação Empreendedora e Formação do Engenheiro.

#### **OSSALIN DE ALMEIDA**

Possui graduação em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Federal do Pará (1996), graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (2001), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (2001), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (2004) e doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia pela Universidade Federal do Pará (2014). Atualmente é técnico em química da Universidade Federal do Pará. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações de Separação e Mistura, atuando principalmente nos seguintes temas: Tecnologia de Fluidos Supercríticos: Extração de Produtos Naturais de Matrizes Sólidas, Reações Enzimáticas em Meio Supercrítico, Transformação de Biomassa de Resíduos Agrícola em Bioetanol, Produção e Tratamento Térmico de Catalizadores e Adsorventes de Insumos da indústria de Alumínio (Alumina) e de Cervejaria (Lodo).

#### **OSWALDO CURTY DA MOTTA LIMA**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1982). Atuou como Engenheiro de Processos na PETROFLEX Ind. Com. S.A., no período de 1983 a 1990. Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1999). Professor Associado da Universidade Estadual de Maringá. Bolsista de produtividade em pesquisa e consultor da Fundação Araucária - Paraná, no período de 2009 a 2013. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química, atuando principalmente nos seguintes temas: secagem, secagem de papel, secagem de têxteis, processos de separação, operações unitárias e ensino de engenharia química.

#### **RAFAEL CANALLE**

Engenheiro Civil , Auditor e Gestor da Qualidade Industrial; Técnico em Edificações CFT-BR n° 170.761.291-9. Trabalha desde 2009 como Técnico de Controle e Desenvolvimento Operacional na Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR.

#### **RAQUEL DA CUNHA RIBEIRO DA SILVA**

Possui graduação em Eletrotécnica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, mestrado e doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual de Campinas. Atua na área de Ciências Térmicas, atuando principalmente nos seguintes temas: Estudos Experimentais, Trocadores de Calor, Refrigeração, Conforto Térmico, Armazenadores de Energia, Termoacumulação, Bancos de Gelo, Métodos Numéricos, Formação de Frost (Gelo Poroso) em evaporadores, Problema de Stefan, Escoamento Bifásico. Tem experiência no laboratório de Armazenamento térmico e tubos de calor, da faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp desde 2008. É professora do ensino superior da Universidade Tecnológica Federal do Paraná desde 2015. E atualmente exerce o cargo de Diretora de Graduação da UTFPR ? Guarapuava.

#### **RAYELLE MENDONÇA MORAIS**

Graduanda em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. Desenvolve pesquisa de extensão sobre a divulgação científica de nanofiltragem para conservação do meio ambiente, processos adsortivos para remoção de corantes, além de membro da Empresa Júnior Covalente.

#### **REIMAR DE OLIVEIRA LOURENÇO**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará, mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia e doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia pela Universidade Federal do Pará. Atualmente é professor Adjunto III. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química.

#### **RENAN SOUZA DE SYLLOS**

Estudante de Engenharia Química da Universidade Estadual De Maringá (UEM). Possui bom domínio da língua inglesa e língua espanhola . Atua como aluno de iniciação científica na área de gestão, controle e preservação ambiental, com ênfase em tratamento de efluentes líquidos. Possui experiência na área de fabricação de cerveja, vencendo competição entre grupos de cervejeiros.

#### SÉRGIO PERES RAMOS DA SILVA

Graduado em Química Industrial pela UFPE (2006) e em Engenharia Mecânica pela UFPE (1981), mestrado em Engenharia Mecânica - CRANFIELD INSTITUTE OF TECHNOLOGY (1986) e doutorado em Engenharia Mecânica - UNIVERSITY OF FLORIDA (1997). Professor permanente do Mestrado em Engenharia de Sistemas, Fundador e Coordenador do Laboratório de Combustíveis e Energia da Universidade de Pernambuco. Desenvolve pesquisas e projetos nas áreas de biocombustíveis, especificamente nas áreas de biomassa, biogás, biodiesel, gaseificação, pirólise, combustão limpa, emissões aéreas de motores de combustão interna, aproveitamentos energéticos de resíduos agroindustriais e urbanos, Waste to Energy, desenvolvimento sustentáveis, Resíduos Zero e redução da pegada de carbono.

#### **TELLYS LINS ALMEIDA BARBOSA**

Graduado em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (2012), mestrado e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (2014 e 2019), com estágio doutoral na Universidad de Zaragoza – Espanha (2017-2018). Atualmente, pesquisador no Instituto Nacional do Semiárido – INSA. Ex-Bolsista DTI-ID em três projetos de PD&I financiados pela Petrobras e Agência Nacional de Águas – ANA. Possui experiências nas técnicas de caracterização DRX, FRX-ED, Análise Elementar CHN-S, Adsorção Física de Nitrogênio, Cromatografia Gasosa e FTIR. Atuando nas áreas: Desenvolvimento e aplicação de Membranas Zeolíticas, Membranas MOFs/ZIFs, Membranas Cerâmicas Low-Cost; Reatores de Membranas na síntese de metanol via hidrogenação do CO2; Processo de Adsorção.

#### **THIAGO ANTONINI ALVES**

Graduado em Engenharia Mecânica pela Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista - FE/IS/Unesp (2004). Mestre em Engenharia Mecânica pela FE/IS/Unesp (2006). Doutor em Engenharia Mecânica pela Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - FEM/Unicamp (2010). Pós-Doutorado em Engenharia Mecânica no Laboratório de Tubos de Calor da Universidade Federal de Santa Catarina (LabTUCAL/POSMEC/UFSC). Professor Associado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus de Ponta Grossa - UTFPR/Ponta Grossa. Docente Permanente do Programa de Pós-Graduação (Mestrado) em Engenharia Mecânica da UTFPR/Ponta Grossa. Atualmente é o Chefe do Departamento Acadêmico de Mecânica. Tem experiência na área de Ciências Térmicas, com ênfase em Transferência de Calor, Termodinâmica e Mecânica dos Fluidos, atuando principalmente nos seguintes temas: tubo de calor, termossifão, convecção, condução, controle térmico de equipamentos eletrônicos, geração e cogeração de energia, emissão e dispersão de poluentes atmosféricos, simulações numéricas e investigação experimental.

#### **THIAGO DOS SANTOS NUNES**

Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Bioquímicos . Engenheiro Químico.

#### **TUANE KAREN DE LARA NUNES**

Engenheira Civil - UNIFACEAR, Consultora Técnica, Projetista em Construção Civil e Reformas

#### **TUANE TAYRINE MENDES CARDOZO**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del Rei- UFSJ, curso Técnico em Logística pelo Instituto Federal de Minas Gerais em parceria com o Programa Nacional de Acesso ao Ensino Técnico e Emprego - PRONATEC.

#### VICTÓRIA VIEIRA KOPP

Engenheira Química pela Universidade Federal do Pampa e mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Atualmente é doutoranda em Engenharia Química na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

#### **VITOR LORIVAL KUDLANVEC JUNIOR**

Engenheiro Civil, Mestre em Construção Civil pela UFPR e professor de Cálculo de Estrutura de Concreto da UNIFACEAR - Centro Universitário, Projetista de Estrutura de Edificações em Concreto.

#### **WELBERTH SANTOS LAIZO**

Possui graduação em Nutrição pela Faculdade Santa Rita(2011), graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João Del-Rei - UFSJ (2019). Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Industriais de Engenharia Química. Mestrando do Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João Del-Rei - UFSJ.

#### ZACARIAS MARTIN CHAMBERLAIN PRAVIA

Dr. em Engenharia Civil, orientador de mestrados e doutorados, atual Coordenado do Programa de pós graduação em engenharia civil e ambiental da Universidade de Passo Fundo. Alé de atuar como educador e em estudos sobre educação em engenharia, atua em Metodologias de Projeto e cálculos d estruturas da Infraestrutura.

