



# PROCESSOS QUÍMICOS E BIOTECNOLÓGICOS

3

volume



Editora Poisson

Editora Poisson

# Processos Químicos e Biotecnológicos

## Volume 3

1ª Edição

Belo Horizonte

Poisson

2019

**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  
Ms. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

**P963**

**Processos Químicos e Biotecnológicos -  
Volume 3: Editora Poisson - Belo  
Horizonte - MG:Poisson, 2019**

**Formato: PDF**

**ISBN:** 978-85-7042-194-4

**DOI:** 10.36229/978-85-7042-194-4

**Modo de acesso: World Wide Web**

**Inclui bibliografia**

**1. Química 2. Biotecnologia 3. Engenharia  
I. Título**

**CDD-660**

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](http://www.poisson.com.br)

[contato@poisson.com.br](mailto:contato@poisson.com.br)

# SUMÁRIO

**Capítulo 1:** Estudo da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*)..... 08

Renan Teixeira Baia, Letícia Pereira Almeida, Schilene de Oliveira Moreno, Lourdelena de Almeida da Silva, Willias da Luz Rodrigues

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.01

**Capítulo 2:** Modelagem matemática da cinética de secagem de banana prata em soprador de leite fluidizado precedida de desidratação Osmótica..... 14

Jéssica Alves da Silva, Renan Teixeira Baia, Willias da Luz Rodrigues

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.02

**Capítulo 3:** Aplicação do simulador EMSO em um problema específico de cinética e cálculo de reatores ..... 20

Thalyne de Almeida Ferreira Rocha, Wildson Ursulino Leite, Bruna Lima Vêras Maia, Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.03

**Capítulo 4:** Cinética e ajustes de modelos matemáticos de secagem do caroço de açaí em túnel solar vertical..... 26

Renan Teixeira Baia, Luan Bruno Pinho Flores, Robson Oliveira Goes, Carly Kathleen Pires Moreira, Ailton Freitas Balieiro Ferreira, Jessica Alves da Silva

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.04

**Capítulo 5:** Aplicação de modelos de força de arraste em modelos de eficiência de precipitadores eletrostáticos..... 32

Alessandro Estarque de Oliveira, Vádila Giovana Guerra Béttega

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.05

**Capítulo 6:** Estudo experimental para avaliar a granulação de fertilizantes à base de Fosfogesso em um disco rotativo..... 39

José Luiz Vieira Neto, Ricardo Francisco Pires, Davi Leonardo de Souza

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.06

**Capítulo 7:** Estudo do efeito dos parâmetros operacionais para otimização do processo de eletrodeposição da liga Ni-W-Co..... 45

José Anderson Machado Oliveira, Anamélia de Medeiros Dantas Raulino, José Leonardo Costa Raulino, José Eudes Lima Santos, Ana Regina Nascimento Campos, Renato Alexandre Costa de Santana

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.07

# SUMÁRIO

**Capítulo 8:** Avaliação do efeito das variáveis densidade de corrente e temperatura nas propriedades da liga Zn-Ni-Fe obtida por eletrodeposição ..... 54

José Anderson Machado Oliveira, José Eudes Lima Santos, Antonio Daniel Buriti de Macedo, Anamélia de Medeiros Dantas Raulino, Ana Regina Nascimento Campos, Renato Alexandre Costa de Santana

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.08

**Capítulo 9:** Otimização do pré tratamento ácido da palha da cana-de-açúcar e hidrólise enzimática para futura produção de etanol de segunda geração ..... 62

Vagner Marcelo Gomes, Melina Savioli Lopes, Rogério Adelino Sousa, Emília Savioli Lopes, Laura Plazas Tovar, Jaqueline Costa Martins

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.09

**Capítulo 10:** Síntese de celulasas por *Aspergillus* sp. FSDE16 e Hidrólise Enzimática do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado ..... 71

Amanda Letícia de Carvalho Cardoso, Felipe Augusto Santos, Sharline Florentino de Melo Santos

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.10

**Capítulo 11:** Remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  por adsorção em biomassa residual de bagaço de cana de açúcar ..... 79

Verônica Evangelista de Lima, Amanda Gabriela Moreira Gouveia, Maria Lidiane da Conceição Silva, Antônio Augusto Pereira de Sousa

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.11

**Capítulo 12:** Benzilpenicilina: Atividade frente ao MPES e caracterização da molécula ..... 89

Joana Júlia dos Santos Moraes, Erick Lorrán de Araújo Lopes, Marcelo Henrique Vilhena da Silva

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.12

**Capítulo 13:** Estudo *in silico* de um complexo contendo cádmio contra a doença de Parkinson através de docagem molecular ..... 94

Ruan Sousa Bastos, Joabe Lima Araujo, Marcelo Borges de Sousa, Jefferson Santos Oliveira, Jefferson Almeida Rocha, Benedicto Augusto Vieira Lima

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.13

**Capítulo 14:** Desenvolvimento de biofilmes de amido de caroço de Pitomba (*Talisia esculenta*) e avaliação da viabilidade para aplicação como curativo ..... 100

Igor Maciel da Costa Fernandes, Maria Roberta de Oliveira Pinto, Germana Joyce Bezerra Leôncio, Wandson Lukas do Nascimento Amorim, Geovana Matias dos Santos, Osvaldo Oliveira de Araújo Silva

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.14

# SUMÁRIO

**Capítulo 15:** Pré-tratamento de biomassa de cana-de-açúcar por moinho de bolas em meios seco, úmido e na presença de aditivos ..... 108

Miguel Sartori Panaro, Rodrigo da Rocha Olivieri de Barros, Ricardo Sposina Sobral Teixeira, Suely Pereira Freitas, Elba Pinto da Silva Bon

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.15

**Capítulo 16:** Síntese e caracterização da zeólita ofretita utilizando cogel como fonte de silício ..... 121

Fernanda Lima dos Santos, Antonio Osimar Sousa da Silva, Soraya Lira Alencar, Julyane da Rocha Santos, Bruno José Barros da Silva, Diogo Pimentel de Sá da Silva

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.16

**Capítulo 17:** Cristalização da zeólita ZSM-5 através do método de conversão de gel seco ..... 126

Julyane da Rocha Santos, Fernanda Lima dos Santos, Antonio Osimar Sousa da Silva, Soraya Lira Alencar, Bruno José Barros da Silva, Diogo Pimentel de Sá da Silva

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.17

**Capítulo 18:** Avaliação da influência da incorporação do óleo essencial de canela nas propriedades mecânicas de filmes de poliestireno..... 132

Ivo Diego Lima Silva, José Carlos de Andrade Alves, Carla Fabiana da Silva, Viviane Fonseca Caetano, Glória Maria Vinhas

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.18

**Capítulo 19:** Análise da eficiência do pré-tratamento ácido na fibra do mesocarpo do coco visando a remoção de Hemicelulose..... 138

Geovanna Miranda Teixeira, Maria Luíza Andrade da Silva, Luciene Santos de Carvalho, Luíz Antônio Magalhães Pontes, Selmo Queiroz Almeida, Leila Maria Aguilera Campos

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.19

**Capítulo 20:** Desenvolvimento de detergente lava louça utilizando *aloe vera* em sua formulação..... 143

Júlio César de Almeida Nascimento, Arthur Henrique Ferreira Ramos, Melânia Lopes Cornélio

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.20

**Capítulo 21:** Dimensionamento ótimo de concentradores solares parabólicos para produção de vapor e geração de potência ..... 147

Alex. Vazzoler

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.21

# SUMÁRIO

**Capítulo 22:** Segurança no laboratório de saneamento da UTFPR Câmpus ..... 155

Nayara de Oliveira Batista, Sueli Tavares de Melo Souza, Fabio Cezar Ferreira

DOI: 10.36229/978-85-7042-194-4.CAP.22

**Autores:**..... 173

# Capítulo 1

## *Estudo da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*)*

*Renan Teixeira Baia*

*Letícia Pereira Almeida*

*Schilienne de Oliveira Moreno*

*Lourdelená de Almeida da Silva*

*Willias da Luz Rodrigues*

**Resumo:** A espécie *Stryphnodendron adstringens*, de ampla distribuição geográfica e popularmente conhecida como barbatimão é tradicionalmente utilizada como adstringente, antimicrobiano, homeostático, anti-hipertensivo e coagulante sanguíneo. O presente trabalho propôs analisar a secagem convectiva do barbatimão em leito fluidizado. Na prática experimental, primeiramente, determinou-se a umidade inicial da entrecasca em estufa durante 24 h a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ . Foram realizados dois ensaios utilizando-se um secador de leito fluidizado tipo túnel. Para o tratamento da secagem, utilizaram-se temperaturas de 68 e  $78 \pm 2^\circ\text{C}$  e velocidade do ar de 1 e  $0,5 \pm 0,1 \text{ m/s}$  por um período de 5 h. Aos dados experimentais foram ajustados seis modelos matemáticos utilizados para representação da secagem da entrecasca do barbatimão. Com base nos resultados obtidos, o modelo matemático de Dois termos foi o que melhor representou a cinética de secagem da casca do barbatimão.

## 1 INTRODUÇÃO

A espécie *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (Leguminosae), conhecida popularmente como barbatimão, casca-da-vidigindade ou barãozinho-roxo tem distribuição geográfica ampla, ocorrendo desde o Pará, passando pelo planalto central, até Minas Gerais e São Paulo (Lorenzi, 1992; Almeida et al, 1998). O barbatimão é tradicionalmente utilizado como adstringente, antimicrobiano, homeostático, antidiarreico, anti-hipertensivo, coagulante sanguíneo, e ainda no tratamento de hemorragias e inflamações (Soares et al., 2008; Oliveira; Figueiredo, 2007).

O interesse por produtos com potencial terapêutico cresce continuamente, devido a esta demanda torna-se primordial o desenvolvimento de técnicas eficientes de secagem e armazenamento para que a planta e suas propriedades químicas possam ser aproveitadas de forma integral e efetiva (Tabaldi et al., 2012).

Em espécies medicinais a secagem é uma operação unitária de preparação para o armazenamento a fim de atender às necessidades da indústria farmacêutica de fitoterápicos, pois estas não possuem disponibilidade de plantas frescas por todo o período de produção industrial (Lorenzi; Matos, 2008). O processo de secagem proporciona uma considerável redução de volume, ocasionando em uma redução de custos em transportes e manipulação do produto, além de possibilitar a conservação da matéria-prima por maior tempo e aumentar o percentual de princípios ativos em relação a massa inicial da planta (Prates et al., 2012; Martins; Santos,1995).

Uma das formas de secagem é realizada mediante passagem de uma corrente de ar atmosférico aquecido pelo sólido úmido, envolve simultaneamente a transferência de calor e massa, reduzindo a quantidade de água presente no corpo-sólido (Foust, 2006). Seu comportamento é definido pela análise das mudanças de umidade em função do tempo (Menezes et al., 2013).

Os modelos matemáticos são considerados instrumentos úteis na estimativa do tempo necessário para redução do teor de água do produto, sob diferentes condições de secagem e contribuindo na melhoria da eficiência do processo (Andrade et al., 2003). Conseqüentemente, torna-se de suma importância o ajuste de diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais de secagem, e, também, que este trabalho seja realizado para as diversas espécies de plantas medicinais para a obtenção do modelo mais adequado para cada espécie vegetal (Radunz et al., 2011).

Ante o exposto, este trabalho teve por objetivos: analisar o comportamento da secagem convectiva do barbatimão; aplicar diferentes modelos matemáticos da literatura e selecionar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais.

## 2 MATERIAIS E METODOLOGIA

O experimento foi realizado no Laboratório de Resistência e Tecnologia dos Materiais, pertencente à Universidade do Estado do Amapá (UEAP), no município de Macapá-AP. A entrecasca do barbatimão foi obtida no Instituto de Estudos e Pesquisas do Estado do Amapá - IEPA. A matéria-prima passou por um processo de seleção, onde foram retiradas partes doentes e danificadas e na sequência foi cortada em pedaços não maiores que 5 cm de comprimento cada.

O teor de água foi determinado após a seleção do material e ao final do processo de secagem, a partir do método gravimétrico adotando-se a metodologia recomendada pela ASABE (2010), mantendo o material em estufa com circulação forçada do ar a uma temperatura de  $103 \pm 2$  °C, durante 24 h. Foram realizados dois ensaios, utilizando-se um secador de leito fluidizado tipo túnel, com variações de temperatura ( $68$  e  $78$  °C  $\pm 2$  °C) e velocidade do ar ( $1$  e  $0,5$  m/s  $\pm 0,1$  m/s), respectivamente.

Colocou-se no interior do túnel cerca de 30 g de amostra em cada ensaio e a perda de água foi acompanhada mediante pesagens em períodos regulares, inicialmente de 5 minutos, aumentando progressivamente, totalizando cerca de 5 horas até que as amostras atingissem massa constante na segunda casa decimal da balança semi-analítica.

Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados aos modelos matemáticos através do software Statistica® 7.0, a partir de estimativa não linear e com o uso do método QuasiNewton. Os modelos escolhidos para representar a razão da umidade em função do tempo estão apresentados na Tabela 1, ao lado de suas respectivas equações.

Tabela 1 – Modelos cinéticos de secagem

Modelo	Equação	Fonte
Newton	$RU = \exp(-k \times t)$ (1)	O'Callaghan et al. (1971)
Page	$RU = \exp(-k \times t^n)$ (2)	Hofsky et al. (2009)
Midilli e Kucuk	$RU = a \times \exp(-k \times t^n) + b \times t$ (3)	Corrêa et al. (2007).
Aproximação da difusão	$RU = a \times \exp(-k \times t) + (1-a) \times \exp(-k \times b \times t)$ (4)	Sharaf-Elden et al. (1980)
Henderson e Pabis	$RU = a \times \exp(-k \times t)$ (5)	Sousa et al. (2011).
Dois termos	$RU = a \times \exp(-K_0 \times t) + b \times \exp(-K_1 \times t)$ (6)	(Henderson, 1974)

Onde RU é razão de umidade do produto (adimensional); t é o tempo de secagem (min); K, K0 e K1 são coeficientes de secagem; a, b e n são constantes dos modelos.

A escolha do modelo foi realizada em função do coeficiente de determinação (R2), o erro médio relativo (EMR), calculado através da equação 7 e o erro médio estimado (EME) conforme a equação 8.

$$P = \frac{100}{N} \sum \frac{|Y - Y'|}{Y} \quad (7)$$

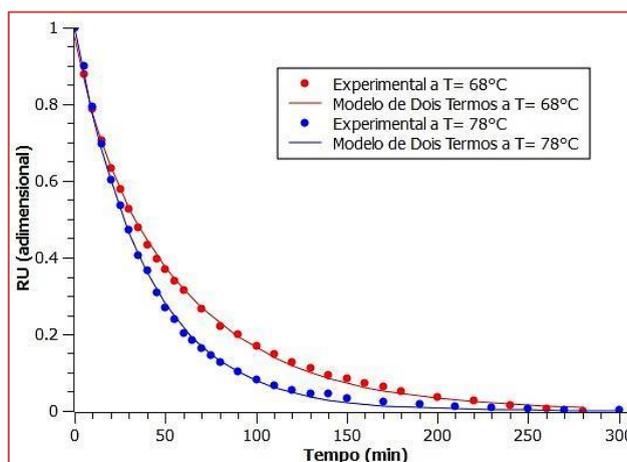
$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y')^2}{GLR}} \quad (8)$$

Sendo Y o valor observado experimentalmente; Y' o valor predito; GLR representa os graus de liberdade do modelo e N é o número de observações.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 mostra-se as curvas de secagem observadas durante o processo, para as duas diferentes temperaturas avaliadas (68 e 78°C) e as previstas pelo modelo de Dois termos.

Figura 1 – Curvas experimentais e previstas de secagem.



Sabe-se que a velocidade do ar e temperatura são fatores que influenciam diretamente a eficiência da secagem, com isto pode-se observar na Figura 1 que a secagem a temperatura 78°C e com velocidade de 0,5 m.s-1 (Experimento 2) foi mais eficiente que a secagem a temperatura 68°C e com velocidade de 1 m.s-1 (Experimento 1), haja vista que os valores de razão de umidade foram menores.

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos coeficientes de determinação ajustados ( $R^2$ ), dos erros médios relativos (EMR) e dos erros médios estimados (EME), para cada um dos modelos matemáticos avaliados.

Tabela 2 – valores dos coeficientes de determinação ajustados ( $R^2$ ), dos erros médios relativos (EMR) e dos erros médios estimados (EME)

Experimento		1	2
Newton	$R^2$	0,99604	0,999489
	EME	0,00399	0,001386
	EMR (%)	17,554	15,6642
Page	$R^2$	0,99982	0,999545
	EME	0,00082	0,001325
	EMR (%)	9,40878	17,6343
Henderson e Pabis	$R^2$	0,99772	0,999588
	EME	0,00289	0,001303
	EMR (%)	12,8176	16,3794
Midilli e Kucuk	$R^2$	0,99986	0,999722
	EME	0,00071	0,001086
	EMR (%)	5,0328	10,4613
Dois termos	$R^2$	0,99990	0,999726
	EME	0,00055	0,000975
	EMR (%)	7,7432	6,2866
Aproximação da difusão	$R^2$	0,99952	0,99949
	EME	0,00135	0,001386
	EMR (%)	7,7335	15,6752

Dentre os seis modelos avaliados e conforme os resultados obtidos para os coeficientes de determinação ajustados tanto para os erros médios relativos como para os erros médios estimados, demonstrados na Tabela 2, apenas o modelo Dois termos apresentou ajuste adequado para descrever o processo de secagem do barbatimão para a faixa de temperatura estudada (68 e 78 °C).

Em relação ao coeficiente de determinação ( $R^2$ ), todos os modelos apresentaram valores elevados, acima de 99%, o que, segundo Madamba et al. (1996) significa um bom ajuste para representação do fenômeno de secagem. Porém, pode-se observar que o EMR, do modelo Dois termos, foi o único que obteve valores de porcentagem inferior a 10%, nas duas temperaturas trabalhadas, e segundo Aguerre et al. (1989), considera-se que resultados de erro médio relativo (EMR) abaixo de 10% indicam ajuste adequado dos valores observados em relação aos ajustados.

Os valores das constantes do modelo que melhor se ajustou a secagem do barbatimão, Dois termos, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores das constantes e dos coeficientes do modelo de Dois termos

Experimento		1	2
Dois termos	A	0,736405	1,003618
	K0	0,014754	0,026723
	K1	0,054744	0,003005
	B	0,261934	0,015717

#### 4 CONCLUSÃO

Para o processo de secagem da entrecasca do barbatimão, verificou-se que o experimento com a temperatura de 78 °C e com velocidade de 0,5 m.s<sup>-1</sup> foi o mais eficiente, pois os valores de razão de umidade foram menores.

O modelo matemático de Dois termos é o que melhor representa a cinética de secagem da entrecasca do barbatimão nas condições adotadas, apresentando valores elevados de coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) e principalmente o modelo que obteve EMR menor que 10%.

#### REFERÊNCIAS

- [1] AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. New BET type multilayer sorption isotherms – Part II: Modelling water sorption in foods. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, v.22, n.4, p.192-195, 1989.
- [2] ALMEIDA, S. P.; et al. Cerrado: espécies vegetais úteis. Planaltina, EMBRAPA-CEPAC, 1998.
- [3] ANDRADE, E.T.; BORÉM, F.M.; HARDOIM, P.R. Cinética de secagem do café cereja, bóia e cereja desmucilado, em quatro diferentes tipos de terreiros. *Revista Brasileira de Armazenamento – Especial Café, Viçosa*, v.1, n.7, p.37-43, 2003.
- [4] ASABE - American Society of Agricultural and Biological Engineers. Moisture Measurement - Forages: Standard S358.2 DEC1988, R2008. In: American Society of Agricultural and Biological Engineers (ed.). Standards, Engineering Practices, and Data. St. Joseph: ASABE, p.684-685, 2010.
- [5] CORRÊA, J. L. G.; BATISTA, M.B.; COSTA, A.R.S.; BELO, F.A.; Fioreze, R., Desidratação osmótica de tomate seguida de secagem. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, Campinas Grande*, v. 25, n. 2, p. 315-328, 2007.
- [6] FOUST, A.S., et al. Princípios das Operações Unitárias. 2ª Ed, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1982.
- [7] HENDERSON, S. M. Progress in developing the thin layer drying equation. *Transactions of the ASAE*, v.17, n.6, p.1167-1172, 1974.
- [8] HOFKY, V. A.; GOMES, J. P.; BARROS, A. L.; SILVA, F. L. H.; ALMEIDA, F. A. C. Cinética de secagem de abacaxi cv pérola em fatias. *Rev. Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campinas Grande*, v.11, n.2, p.123-128, 2009.
- [9] LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. 2. Ed. Nova Odessa: Plantarum, 1992.
- [10] LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas cultivadas. Nova Odessa, Instituto Plantarum, 2008.
- [11] MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. *Journal of Food Engineering*, v.29, n.1, p.75-97, 1996.
- [12] MENEZES, M. L.; et al. Análise da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do bagaço do maracujá-amarelo. *Engevista*, v. 15, p. 176-178, 2013.
- [13] O'CALLAGHAN, J. R.; MENZIES, D. J.; BAILEY, P. H. Digital simulation of agricultural dryer performance. *Journal of Agricultural Engineering Research*, v.16, n.3, p. 223-244. 1971.
- [14] OLIVEIRA, A. L. S.; FIGUEIREDO, A. D. L. Prospecção fitoquímica das folhas de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (LeguminosaeMimosoidae). *Revista Brasileira de Biociências, Porto Alegre*, v. 5, supl. 2, p. 384-386, 2007.
- [15] PRATES, M. F. O.; et al. Cinética de secagem de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil. (fruta-de-lobo). *Revista Brasileira de Plantas Medicinais, Botucatu*, v. 14, n. 3, p. 514-521, 2012.

- [16] RADUNZ, L. L.; et al. Avaliação da cinética de secagem de carqueja. Engenharia na Agricultura, Viçosa, v.19, p.19-27, 2011.
- [17] SOARES, S. P.; et al. Atividade antibacteriana do extrato hidroalcoólico bruto de *Stryphnodendron adstringens* sobre microorganismos da cárie dental. Journal of Dental Science, Franca, v. 23, n. 2, p. 141-144, 2008.
- [18] TABALDI, L. A.; et al. Cover crops and their effects on the biomass yield of *Serjania marginata* plants. Ciência Rural, Santa Maria, v. 42, p. 614-620, 2012.
- [19] SOUSA, K. A.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; COSTA, L. M. Cinética de secagem de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). Rev. Ciência Agronômica, Fortaleza, v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011.
- [20] SHARAF-ELDEN, Y.I.; BLAISDELL, J. L.; HAMDY, M. Y. A model for ear corndrying. Transactions of the ASAE, v.5, n.4, p.1261-1265, 1980.

# Capítulo 2

## *Modelagem matemática da cinética de secagem de banana prata em soprador de leito fluidizado precedida de desidratação Osmótica*

*Jéssica Alves da Silva*

*Renan Teixeira Baia*

*Willias da Luz Rodrigues*

**Resumo:** A secagem de frutas é um método bastante usado para prolongar sua vida útil. Na região norte do Brasil há grande diversidade de frutas e de outras matérias primas que poderiam ser mais bem utilizadas, gerando renda para a população local e impulsionando a economia. Este trabalho tem como objetivo analisar a cinética de secagem de bananas da variedade prata, aplicar seis modelos matemáticos de secagem e verificar a influência do pré-tratamento osmótico para o processo global de secagem. As secagens foram realizadas através de convecção forçada em túnel de vento, com velocidade do ar de 1m/s e a temperatura de 68 °C e sob velocidade do ar de 0,5 m/s e a 78 °C. Antes da secagem convectiva, as amostras sofreram pré-tratamento osmótico em solução concentrada de sacarose a 60% (m/m) e 75% (m/m) por 90 minutos para preservar algumas características sensoriais do produto, como textura e cor. Analisou-se qual modelo matemático melhor se ajustou aos dados experimentais através da comparação dos valores de erro médio relativo, erro médio estimado e do coeficiente de determinação. As curvas obtidas estão em conformidade com os dados encontrados na literatura e indicam que a desidratação osmótica foi eficaz na remoção de umidade das amostras de banana, reduzindo o tempo de secagem convectiva. Observou-se que o modelo matemático que apresentou melhor ajuste foi o de Midilli e Kucuk.

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos desafios do mercado de frutas é melhorar a eficiência do produtor rural no processo de comercialização de sua produção reduzindo as perdas pós-colheita, que podem chegar a 40% nos países em desenvolvimento (Gomes *et al.*, 2007).

A secagem convectiva é um processo antigo utilizado para preservar alimentos, no qual o sólido a ser seco é exposto a uma corrente de ar quente que flui continuamente e assim a umidade é removida (Souza Neto *et al.*, 2005). A remoção de umidade provoca a diminuição da atividade de água do produto, inibindo o desenvolvimento de microrganismos e retardando deteriorações de origem físico-química, o que aumenta o tempo de prateleira do produto (Cano-Chauca *et al.*, 2004).

Apesar dos aspectos positivos a secagem convectiva pode alterar as características sensoriais e o valor nutricional dos alimentos, a intensidade dessas alterações é dependente das condições utilizadas no processo de secagem e das características próprias de cada produto, para preservar parâmetros como a cor, sabor e aroma de frutas, que são sensíveis à secagem por convecção em ar aquecido, pode se realizar uma etapa prévia de desidratação osmótica (Queiroz *et al.*, 2007).

Este trabalho tem como objetivo analisar a secagem de bananas da variedade prata, avaliar seis modelos matemáticos de secagem e verificar a influência do pré-tratamento osmótico para o processo global de secagem.

## 2. MATERIAIS E METODOLOGIA

Os experimentos de secagem osmótica foram realizados no laboratório de físico-química e os experimentos de secagem convectiva desenvolvidos no laboratório de materiais do Núcleo Tecnológico de Engenharia, ambos localizados na Universidade do Estado do Amapá.

Foram utilizadas bananas da variedade prata cultivadas na zona rural da cidade de Macapá, Estado do Amapá. As bananas selecionadas apresentavam estágio de maturação ideal para consumo, estágio VI de maturação, observando-se critérios de uniformidade do grau de maturação, integridade física e tamanho similar.

Os frutos foram lavados, sanitizados em solução com hipoclorito de sódio, descascados, raspados (para evitar o escurecimento durante as secagens) e fatiados em espessura de 5 mm. O diâmetro médio das fatias foi 3 cm.

Os frutos fatiados foram pesados, após a massa da amostra ser determinada, a mesma foi transferida para o béquer contendo a solução de sacarose, onde permaneceu por 1 hora e 30 minutos sob agitação constante a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C).

A solução de sacarose foi preparada com açúcar cristalizado granulado da marca Milla, obtido em comércio local, e água destilada. O volume de solução em cada béquer foi de 600 mL e a massa de açúcar de acordo com a proporção estabelecida para cada experimento: 360 gramas para a concentração de 60% (m/m) e 450 gramas para a concentração de 75% (m/m).

Os trabalhos encontrados na literatura, como Corrêa *et al.* (2008) e Marques *et al.* (2007), procederam a desidratação osmótica em solução de sacarose em concentração menor do que a escolhida neste trabalho, mas o tempo de contato era bem superior, no entanto, os resultados dos autores mostram que a taxa difusiva mais efetiva se dá na primeira hora e vai decrescendo. De maneira a otimizar este processo, consequentemente reduzindo o tempo, as concentrações escolhidas são maiores.

Os experimentos de secagem convectiva foram realizados após o tratamento prévio por desidratação osmótica, exceto em dois experimentos. Esse procedimento foi adotado para avaliar se a desidratação osmótica apresenta relevância para a perda de água na secagem global.

As secagens convectivas foram realizadas sob duas condições, uma com temperatura de 68 °C e velocidade do ar de 1,0 m/s e outra sob 78 °C e 0,5 m/s, para avaliar a influência na secagem. A ordem e as condições dos experimentos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Ordem e parâmetros dos experimentos

Exp (n)	Concentração (% m/m)	T (°C)	Velocidade do ar (m/s)
1	Sem tratamento	68	1,0
2	Sem tratamento	78	0,5
3	60	68	1,0
4	60	78	0,5
5	75	68	1,0
6	75	78	0,5

A amostra foi inserida no túnel de secagem, onde permaneceu até que a sua massa não variasse significativamente em três pesagens consecutivas. Essas pesagens foram realizadas regularmente, começando com 5 minutos de intervalo, depois aumentando gradativamente. Após a secagem convectiva, a amostra foi levada à estufa para dar continuidade ao processo de remoção de água e, assim, encontrar o valor da massa seca. Com os dados obtidos foi possível determinar os parâmetros para o estudo da cinética do processo.

Os modelos escolhidos para representação da umidade em função do tempo são apresentados na Tabela 2. O ajuste foi realizado no software Statistica® 7.0, através de estimativa não linear e com o uso do método Quasi-Newton. Onde RU é razão de umidade do produto (adimensional); t é o tempo de secagem (min); K, K<sub>0</sub> e K<sub>1</sub> são coeficientes de secagem; a, b, e n são constantes dos modelos

Tabela 2 – Modelos matemáticos utilizados

Modelo	Equação	Fonte
Newton	$RU = \exp(-k \times t)$ (1)	(Lewis, 1921)
Page	$RU = \exp(-k \times t^n)$ (2)	(Page, 1949)
Midilli e Kucuk	$RU = a \times \exp(-k \times t^n) + b \times t$ (3)	(Midilli et al., 2002)
Aproximação da difusão	$RU = a \times \exp(-k \times t) + (1 - a) \times \exp(-k \times b \times t)$ (4)	(Kassen, 1998)
Henderson e Pabis	$RU = a \times \exp(-k \times t)$ (5)	(Henderson e Pabis, 1961)
Dois termos	$RU = a \times \exp(-K_0 \times t) + b \times \exp(-K_1 \times t)$ (6)	(Henderson, 1974)

O grau de ajuste de cada modelo considerou a magnitude do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), o erro médio relativo (P) foi calculado através da equação 7 e erro médio estimado (SE), conforme a equação 8 (Resende *et al.*, 2011).

$$P = \frac{100}{N} \sum \frac{|Y - Y'|}{Y} \quad (7)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y')^2}{GLR}} \quad (8)$$

Na qual, Y é o valor observado experimentalmente, Y' é o valor calculado pelo modelo e GLR representa os graus de liberdade do modelo, medido pela diferença entre o número de observações (N) e o número de parâmetros do modelo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1A é composta pelas curvas dos experimentos realizados na temperatura de 78 °C e velocidade do ar de 0,5 m/s (experimentos 2, 4 e 6), na Figura 1B são exibidas as curvas obtidas a temperatura de 68 °C e velocidade do ar a 1 m/s (experimentos 1, 3 e 5). As maiores temperaturas mostraram ter maior

influência na secagem quando comparada as velocidades do ar provocando curvas mais acentuadas, ou seja, uma redução no tempo para atingir o equilíbrio.

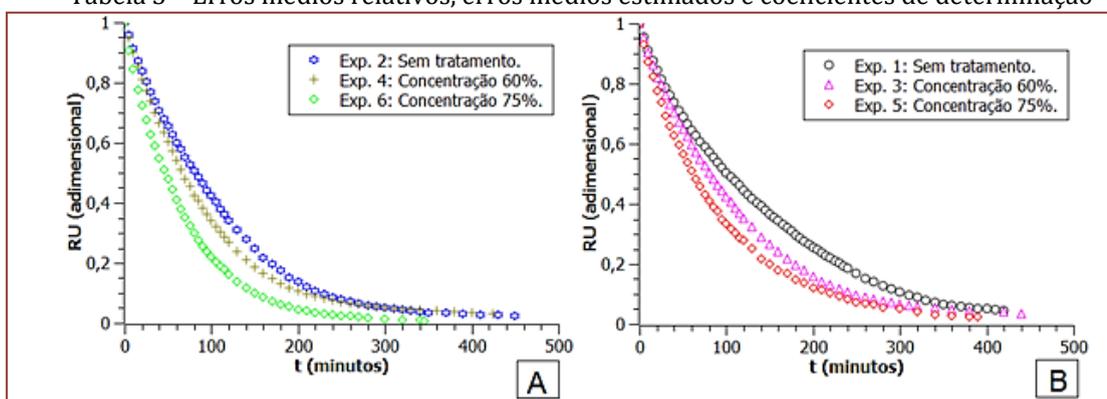
Figura 1 – Curvas experimentais de secagem. A) Temperatura a 78°C e velocidade de 0,5 m/s e B) Temperatura a 68°C e velocidade de 1 m/s.

Experimento		1	2	3	4	5	6
Newton	R <sup>2</sup> (%)	99,713	99,694	99,896	99,843	99,788	99,944
	SE (%)	0,1519	0,1945	0,1152	0,1311	0,1595	0,0659
	P (%)	7,0669	11,7527	5,9849	11,759	8,5968	5,7896
Page	R <sup>2</sup> (%)	99,717	99,880	99,904	99,862	99,986	99,951
	SE (%)	0,1529	0,1273	0,1095	0,1172	0,0398	0,0691
	P (%)	7,6066	8,1351	5,6608	11,668	1,8443	5,1509
Midilli e Kucuk	R <sup>2</sup> (%)	99,916	99,916	99,934	99,975	99,987	99,965
	SE (%)	0,0802	0,1043	0,0904	0,0486	0,0391	0,0607
	P (%)	4,5874	5,1869	3,8877	2,3453	1,8293	4,5679
Aproximação da difusão	R <sup>2</sup> (%)	99,775	99,911	99,897	99,872	99,985	99,971
	SE (%)	0,1343	0,1111	0,1173	0,1118	0,0431	0,0583
	P (%)	6,4993	8,4706	6,0519	11,296	2,9176	5,3953
Henderson e Pabis	R <sup>2</sup> (%)	99,766	99,743	99,897	99,856	99,918	99,964
	SE (%)	0,1386	0,1871	0,1165	0,1273	0,0908	0,0637
	P (%)	7,7325	10,4756	6,0449	10,904	5,4689	5,4822
Dois termos	R <sup>2</sup> (%)	99,766	99,743	99,897	99,856	99,985	99,964
	SE (%)	0,1408	0,1909	0,1190	0,1331	0,0439	0,0652
	P (%)	7,7328	10,4757	6,0459	10,985	2,8289	5,4819

Os menores valores de razão de umidade em função do tempo foram para as curvas 5 e 6, nas quais, a banana sofreu desidratação osmótica prévia em solução de sacarose a 75% (m/m) e os maiores valores de razão de umidade em função do tempo estão presentes nas curvas 1 e 2, onde a banana não sofreu tratamento osmótico. Valores intermediários foram encontrados para o experimento 3 e 4, sendo que nesses a amostra sofreu desidratação osmótica antes da secagem convectiva em solução de sacarose na concentração de 60% (m/m). Como a temperatura e a velocidade do ar são constantes em cada gráfico, presume-se que a desidratação osmótica foi eficaz na retirada de conteúdo de água, conforme o encontrado por Kotovicz (2011).

Na Tabela 3 são apresentados os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>), os erros médios relativos (P) e erros médios estimados (SE), para cada um dos modelos matemáticos avaliados.

Tabela 3 – Erros médios relativos, erros médios estimados e coeficientes de determinação



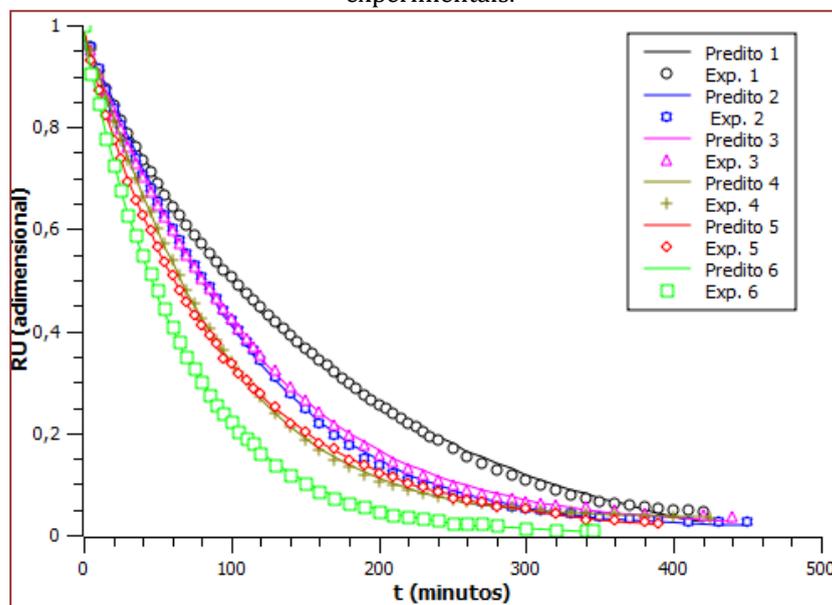
Os modelos matemáticos obtiveram elevados valores de R<sup>2</sup>, o que, segundo Madamba *et al.* (1996) significa um bom ajuste para representação de secagem. O modelo que obteve os menores erros relativos foi o de Midilli e Kucuk, em seguida foi o de Page. Para os erros médios estimados o modelo de Midilli e Kucuk também apresentou os menores valores, sendo assim, o modelo que melhor representou a

secagem. Os coeficientes desse modelo são apresentados na Tabela 4. A figura 2 mostra os dados experimentais com o modelo de Midilli e Kucuk.

Tabela 4 – Valores das constantes e dos coeficientes do modelo de Midilli e Kucuk

Experimento		1	2	3	4	5	6
Midilli e Kucuk	K	0,00864	0,00448	0,00617	0,00686	0,014757	0,014194
	n	0,93842	1,14378	1,07165	1,10061	0,934075	1,010803
	a	0,98503	0,97460	0,97660	0,98677	0,994854	0,982772
	b	0,00013	0,00002	0,00003	0,00007	0,000001	0,000003

Figura 2 – Curvas preditas a partir do modelo de Midilli e Kucuk, com suas respectivas curvas experimentais.



#### 4. CONCLUSÃO

As curvas de secagem sugerem que o pré-tratamento com desidratação osmótica favorece a secagem global, diminuindo o tempo de secagem, e que quanto mais concentrada a solução desidratante maior é a saída de água, assim, esse procedimento é útil para preservar as características sensoriais do produto final e auxiliar na secagem.

Os experimentos feitos sob maior temperatura apresentaram curvas mais acentuadas do que os que foram realizados sob temperatura menor quando as outras variáveis estavam constantes, indicando que temperaturas maiores promovem maior transferência de massa de água da amostra para o ar, diminuindo o tempo necessário para se atingir baixas umidades.

Os modelos matemáticos podem ser úteis para prever o comportamento da secagem de bananas nas condições analisadas, pois todos obtiveram elevados valores de coeficiente de determinação, sendo que o melhor ajuste foi encontrado usando o modelo de Midilli e Kucuk.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Cano-Chauca, M.; Ramos, A. M.; Stringheta, P. C.; Marques, J. A.; Silva, P. I. Curvas de secagem e avaliação da atividade de água da banana passa. B. Ceppa, Curitiba, v. 22, n.1, p 121-132, 2004.
- [2] Corrêa, J. L. G.; Silva, E. D.; Batista, M. B.; Arola, F.; Fioreze, R. Desidratação osmótica de tomate seguida de secagem. Rev. Bras. de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.10, n.1, p.35-42, 2008.
- [3] Gomes, A. T.; Cereda, M. P.; Vilpoux, O. Desidratação Osmótica: uma tecnologia de baixo custo para o desenvolvimento da agricultura familiar. Rev. Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional, São Paulo, v. 3, n. 3, p. 212-226, 2007.

- [4] Henderson, S. M. Progress in developing the thin layer drying equation. Transactions of the Asae, v. 17, p. 1167-1168, 1974.
- [5] Henderson, S. M., Pabis, S. Grain drying theory: temperature effect on drying coefficient. Journal of Agricultural Engineering Research, v. 06, p. 169-174, 1961.
- [6] Kassem, A. S. Comparative studies on thin layer drying models for wheat. In: International Congress On Agricultural Engineering, 13th, Morocco, v. 06, 1998.
- [7] Kotovicz, V. Otimização da desidratação osmótica e secagem do yacon. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.
- [8] Lewis, W. K. The drying of solid materials. The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 13, n. 05, p.427-433, 1921
- [9] Madamba, P. S.; Driscoll, R. H.; Buckle, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. Journal of Food Engineering, v.29, n.1, p.75-97, 1996.
- [10] Marques, L. F.; Duarte, M. E. M.; Mata, E. R. M. C.; Nunes, L. S.; Costa, T. L.; Costa, P. B. S.; duarte, S. T. G. Secagem precedida de desidratação osmótica de pseudofruto de caju: comparação entre modelos matemáticos aplicados. Rev. Brasileira de Produtos Agroindustriais. Campina Grande, v. 9, n. 2, p.170, 2007
- [11] Midilli, A.; Kucuk, H.; Yapar, Z. A New model for single layer drying. Drying Technology, v. 20, n. 07, p. 1503-1513, 2002.
- [12] Page, G. E. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers. West Lafayette: Purdue University, 1949.
- [13] Queiroz, V. A. V.; Berbert, P. A.; Molina, M. A. B.; Gravina, G. A.; Queiroz, L. R.; Deliza, R. Desidratação por imersão-impregnação e secagem por convecção de goiaba. Pesq. agropec. bras., Brasília, v.42, n.10, p.1479-1486, 2007.
- [14] Souza Neto, M. A.; Maia, G. A.; Lima, J. R.; Figueiredo, R. W.; Souza, M. S. M.; Lima, A. S. Desidratação osmótica de manga seguida de secagem convencional: avaliação das variáveis de processo. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 29, n. 5, p. 1021-1028, 2005.

# Capítulo 3

## *Aplicação do simulador EMSO em um problema específico de cinética e cálculo de reatores*

*Thalyne de Almeida Ferreira Rocha*

*Wildson Ursulino Leite*

*Bruna Lima Vêras Maia*

*Wagner Roberto de Oliveira Pimentel*

**Resumo:** O presente trabalho visa mostrar como, utilizando o programa EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization), podem-se solucionar problemas que envolvem os principais reatores cinéticos: o reator batelada, o reator de mistura perfeita (CSTR – Continuous Stirred - Tank Reactor) e reator tubular (PFR – Plug Flow Reactor). Aqui é mostrado um problema específico, envolvendo os três reatores.

## 1. INTRODUÇÃO

A modelagem e simulação são fundamentais quando se deseja fazer previsões sobre o comportamento de um processo químico em diferentes condições de operação. Em modelos matemáticos podemos descrever quantitativamente os processos, os parâmetros podem ser variados facilmente em grandes intervalos, ao contrário de investigações experimentais, que podem ser caras e longas (SCHULTZ et al., 2013).

Quando se objetiva estudar o comportamento das variáveis de um processo no decorrer do tempo, o uso de simuladores torna-se uma ferramenta facilitadora e eficaz. Nesse, sentido, utilizamos o EMSO que é um simulador dinâmico baseado em equações para tal finalidade, e este não apresenta custos de utilização. Nele é possível fazer modelagens e simulações de processos simples ou complexos, no modo estacionário ou dinâmico. Onde o usuário pode criar seus próprios modelos utilizando a linguagem de modelagem do próprio EMSO (MANUAL DE TREINAMENTO DO SIMULADOR EMSO, 2010).

Neste estudo trataremos dos três principais reatores abordados no ensino de cinética e cálculo de reatores, o primeiro é o reator batelada, que é um reator simples e requer poucos acessórios. É ideal para a produção em pequena escala, pode ser empregado para experimentos de cinética das reações, para a fabricação de produtos caros e nos processos difíceis de ser convertido em operações contínuas. Como em todo processo descontínuo e semicontínuo, o reator batelada opera em regime transiente por natureza. Para fins de projeto, assume-se possuir agitação perfeita, implicando não haver variação espacial na velocidade de reação. O segundo é o PFR que opera continuamente e em estado estacionário, por isso, é ideal para produção em larga escala quando a taxa de reação é razoavelmente ou extremamente alta. Este reator é modelado em função de uma diferencial de volume. Por fim, o CSTR. Este é um reator agitado que opera continuamente em estado estacionário, seu conteúdo é considerado perfeitamente misturado. Consequentemente, entende-se que a temperatura, a concentração e a velocidade da reação dentro de um CSTR independem do tempo, quando atingido o regime estacionário, ou da posição espacial das partículas da mistura (FOGLER, 2009).

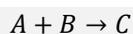
Temos por objetivo, a partir da problemática descrita na metodologia a seguir, elaborar a modelagem e a simulação dos três reatores já mencionados e, através dos gráficos que descrevem o comportamento dos mesmos, demonstrar que o simulador EMSO é eficaz na resolução de problemas dessa natureza.

## 2. METODOLOGIA

Rodrigues et al. (2006) afirma que o livro-texto “Elementos de Engenharia das Reações Químicas” de Fogler (2009) tem se consolidado como a principal literatura no ensino de cinética e cálculo de reatores. Ele acredita que a abordagem dos exemplos e dos problemas propostos, que muitas vezes requer o uso de ferramentas computacionais, seja o motivo para o sucesso desse livro.

Adaptando o Problema 4-5, proposto por Fogler (2009), temos que escolher entre um reator CSTR e um PFR, aquele que propicie a maior conversão  $X$  de reagente em produto. O CSTR tem 200,0 L de volume operando isotermicamente, podendo ser resfriado a 0°C ou aquecido a 77°C. O reator PFR tem 800,0 L de volume, também opera isotermicamente, mas somente a temperatura de 27°C. Posteriormente, o problema propõe que o tempo de reação seja calculado, caso ela ocorra num reator batelada de 200,0 L de volume, em duas condições, a 0°C e a 77°C.

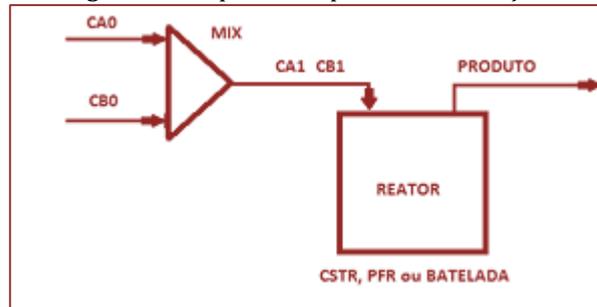
A reação proposta é genérica, ocorre isotermicamente em fase líquida e segue uma lei elementar de velocidade. Ela tem a forma:



Onde  $A$  e  $B$  são reagentes, ambos de concentração de alimentação de 2 mol/L antes da mistura. A vazão volumétrica de cada corrente é de 5 L/min e suas temperaturas na entrada é de 300K. As correntes de reagentes são misturadas imediatamente antes de entrarem no reator. São fornecidas ainda a velocidade específica  $k$  e a energia de ativação  $E$  dessa reação, a saber, 0,07 L/mol/min a 300K e 20000 cal/mol, respectivamente.

Para melhor compreensão, a Figura 1 mostra o esquema simplificado do processo.

Figura 1 – Esquema do processo de reação.



Visto que as correntes de reagentes são misturadas imediatamente antes de entrar no reator, as concentrações das espécies *A* e *B* são divididas pelo número de correntes misturadas. Como nesse caso duas correntes são misturadas, as novas concentrações dos reagentes foram reduzidas à metade, conforme a Equação 1, abaixo.

$$C_{i1} = \frac{C_{i0}}{2} \quad (1)$$

Ainda devido a mistura, as vazões mássicas *v* das correntes líquidas são somadas, conforme Equação 2.

$$v = v_{A0} + v_{B0} \quad (2)$$

Assumindo que a espécie *A* seja o reagente limitante e que os reatores tenham volumes constantes, a estequiometria em termos da conversão assumirá a forma da Equação 3 e da Equação 4.

$$C_A = C_{A1}(1 - X_A) \quad (3)$$

$$C_B = C_{A1} \left( \frac{C_{B1}}{C_{A1}} - \beta X_A \right) \quad (4)$$

Onde  $\beta$  é o coeficiente estequiométrico do reagente *B*, neste caso, igual a 1. Como consequência da alimentação de concentrações equivalentes das espécies *A* e *B* ( $C_{A0}=C_{B0}$ ), temos que a Equação 4, assumirá a forma da Equação 5, abaixo.

$$C_B = C_{A1}(1 - X_A) \quad (5)$$

Assim, temos que as concentrações finais dos reagentes são iguais ( $C_A=C_B$ ).

Sabendo que a reação obedece a uma lei elementar de velocidade, temos que a velocidade de consumo de *A*,  $-r_A$ , será dada pela Equação 6.

$$-r_A = kC_A C_B = kC_{A1}^2(1 - X_A)^2 \quad (6)$$

Por Arrhenius, a velocidade específica *k* de reação, é função exclusiva da temperatura. Assim sendo, fazemos uso equação 7 proposta por Arrhenius.

$$k_2 = k_1 \exp \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (7)$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases e tem valor igual a 1,987 cal/mol/K,  $k_1$  é a velocidade específica da reação na temperatura absoluta  $T_1$  (0,07 L/mol/min a 300K) e  $k_2$  é a velocidade específica da reação na temperatura absoluta  $T_2$ .

Sendo assim, os três reatores de interesse, foram modelados pelas Equações 8, 9 e 10, que se seguem. Vale ressaltar que a condição simplificadora que fala a respeito da operação em estado estacionário do reator CSTR, não foi assumida, com a finalidade de demonstrar a desempenho do simulador EMSO na resolução de equações diferenciais ordinárias. Esta hipótese foi aplicada somente ao reator PFR.

Assim, o CSTR foi modelado pela Equação 8,

$$\frac{dX_A}{dt} = k_2 C_{A1} (1 - X_A)^2 - \frac{v X_A}{V} \quad (8)$$

O PFR pela Equação 9.

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = \frac{V k_1 C_{A1}}{v} \quad (9)$$

O reator Batelada pela Equação 10.

$$\frac{dX_A}{dt} = k_2 C_{A1} (1 - X_A)^2 \quad (10)$$

Nas três equações acima,  $V$  representa o volume do respectivo reator.

Após esta etapa, implementamos os modelos no simulador EMSO, conforme Figura 2, abaixo.

Figura 2 – Implementação dos modelos no simulador EMSO.

```

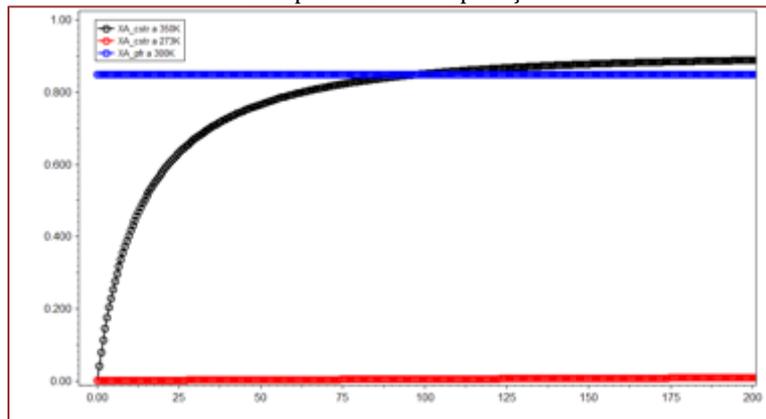
1  FlowSheet P4_5_Fogler
2
3  PARAMETERS
4  vA0 as Real (Brief="Vazão reagente A", Unit='l/min');
5  vB0 as Real (Brief="Vazão reagente B", Unit='l/min');
6  V_cstr as Real (Brief="Volume do CSTR", Unit='l');
7  V_pfr as Real (Brief="Volume do PFR", Unit='l');
8  V_b as Real (Brief="Volume do Reator Batelada", Unit='l');
9  k1 as Real (Brief="vel. específica", Unit='l/mol/min', Default=0.07);
10 T1 as Real (Brief="Temperatura", Unit='K', Default=300);
11 T2 as Real (Brief="Temperatura", Unit='K');
12 CA0 as Real (Brief="Concentração inicial", Unit='mol/l');
13 E as Real (Brief="Energia de ativação", Unit='cal/mol', Default=20000);
14 R as Real (Brief="Constante dos gases", Unit='cal/mol/K', Default=1.987);
15
16 SET
17 T2=350*'K';
18 vA0=5*'l/min';
19 vB0=5*'l/min';
20 CA0=2*'mol/l';
21 V_cstr=200*'l';
22 V_pfr=800*'l';
23 V_b=200*'l';
24
25 VARIABLES
26 v as Real (Brief="vazão dos reagentes", Unit='l/min');
27 CA1 as Real (Brief="Concentração do reagente A após a mistura das corrente A e B", Unit='mol/l');
28 k2 as Real (Brief="Vel. específica", Unit='l/mol/min');
29 XA_cstr as Real (Brief="Conversão");
30 XA_pfr as Real (Brief="Conversão");
31 XA_b as Real (Brief="Conversão");
32
33 INITIAL
34 XA_cstr=0.0;
35 XA_b=0.0;
36
37 OPTIONS
38 TimeStart=0.0;
39 TimeStep=0.01;
40 TimeEnd=60;
41 TimeUnit='min';
42
43 EQUATIONS
44 # mistura das correntes no mix
45 v=vA0+vB0;
46 CA1=CA0/2; # devido a soma das duas correntes de reagente, uma de A e a outra de B.
47
48 # cálculo da nova velocidade específica de reação
49 k2=k1*exp((1/T1-1/T2)*E/R);
50
51 # modelos dos reatores
52 #cstr
53 diff(XA_cstr)=-XA_cstr*v/V_cstr+k2*CA1*(1-XA_cstr)^2;
54 #pfr
55 XA_pfr=V_pfr*k1*CA1*(1-XA_pfr)/v;
56 #batelada
57 diff(XA_b)=k2*CA1*(1-XA_b)^2;
58
59
60 end
    
```

Na entidade do EMSO, denominada *FlowSheet*, os parâmetros foram declaradas na seção *PARAMETERS*, as variáveis em *VARIABLES*, as condições iniciais em *INITIAL* e as equações em *EQUATIONS*. A seção *SET* foi usada a fim de facilitar a alteração dos valores dos parâmetros e a seção *INITIAL* foi colocada, pois é imprescindível em sistemas dinâmicos, ou seja, cujas variáveis se alterem em função do tempo.

### 3. RESULTADOS

Como pode ser observado no gráfico da Figura 3, o CSTR operando a 0°C (227K) apresenta conversão inexpressiva de reagente. Já operando a 77°C (350K), o mesmo chega à conversão de *A* próxima a 0,90 (90%), quando o regime estacionário é atingido. Nessa temperatura, o regime é atingido por volta dos 200s (3,3 min). A 300K o PFR possibilitou conversão próxima a 0,85 (85%). Vale ressaltar que os reatores operam isotermicamente e que o PFR não foi modelado para descrever o seu regime dinâmico, isso explica a reta gerada para a conversão obtida neste reator.

Figura 3 – Conversão do reagente *A* em função do tempo, para os reatores CSTR e PFR em diferentes temperaturas de operação.



Assim, analisando a conversão de reagente em produto, o CSTR operando a 77°C (350K) é o melhor reator para a reação proposta. Vale ressaltar também, que o CSTR apresentou uma maior conversão com apenas um quarto do volume do PFR, isso é outra vantagem a ser considerada.

Fazendo a análise da conversão em função do tempo para a reação ocorrendo isotermicamente a 77°C num reator batelada, obtivemos o gráfico da Figura 4. Nessa figura, somos capazes de observar que o tempo para a conversão de 0,90 (90%) foi de aproximadamente 60s (1 min).

Com o intuito de observar o tempo para a mesma conversão, no mesmo reator batelada, só que operando a 0°C (227K), foi gerado o gráfico da Figura 5. Neste gráfico, somos capazes de observar que foram necessários aproximadamente  $2,13 \times 10^5$ s (2,5 dias), para se atingir 90% de conversão.

Figura 4 – Conversão do reagente A em função do tempo num reator batelada a 350K.

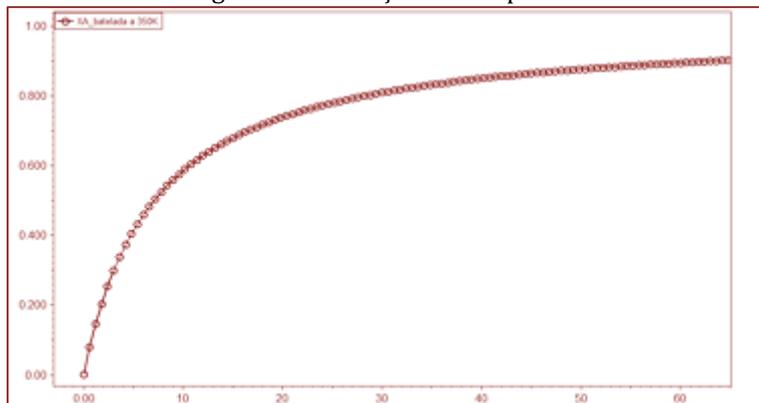
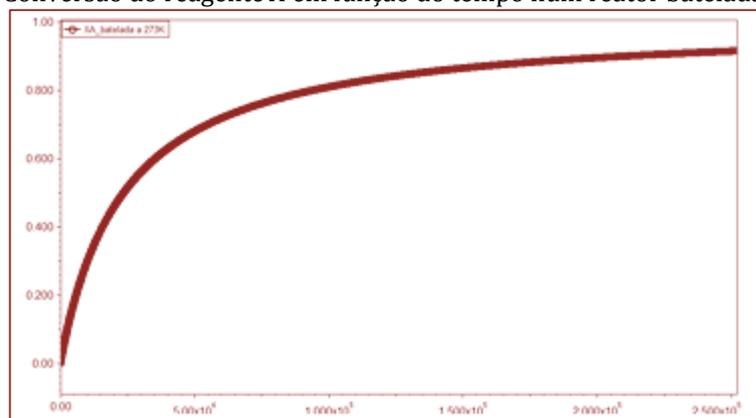


Figura 5 – Conversão do reagente A em função do tempo num reator batelada a 273K.



#### 4. CONCLUSÃO

Com este trabalho conseguimos demonstrar que o simulador EMSO é eficiente e prático na resolução de problemas acadêmicos de cinética e cálculo de reatores. Constatamos ainda que os resultados obtidos são compatíveis aos apresentados por Fogler (2009) e, portanto, condizentes com a literatura. Levando em consideração o presente problema, temos que o CSTR a 350K apresenta maior conversão quando comparado ao CSTR a 273K e ao PFR a 300K, contudo a melhor conversão por tempo se dá no reator batelada a 350K.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Fogler, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 4ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2009.
- [2] Schultz, G; et al. Simulação do reator químico de retromistura no software EMSO. Aracruz, 2013.
- [3] Rodrigues, R; et al. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006, Rio Grande do Sul. Ensino de cinética e cálculo de reatores químicos utilizando o simulador EMSO. Porto Alegre; UFRGS, 2006.
- [4] Manual de treinamento do simulador Emso, 2010.

# Capítulo 4

## *Cinética e ajustes de modelos matemáticos de secagem do caroço de açaí em túnel solar vertical*

*Renan Teixeira Baia*

*Luan Bruno Pinho Flores*

*Robson Oliveira Goes*

*Carly Kathleen Pires Moreira*

*Ailton Freitas Balieiro Ferreira*

*Jessica Alves da Silva*

**Resumo:** O açaí é um fruto de grande consumo na região norte, e foi alvo de diversos estudos, bem como a extração de óleos e ensaios de resistências aplicadas ao seu caroço fibroso residual. Este trabalho tem como objetivo de analisar a cinética de secagem de caroços de açaí despolidos, aplicando dez modelos matemáticos de secagem. O experimento foi realizado no túnel solar vertical com temperatura média de  $36 \pm 2$  °C e corrente de ar natural. Foram realizados ensaios em duplicata com a massa de 15g de material; a perda de água foi acompanhada mediante as pesagens em intervalos que totalizando aproximadamente 6,5 horas. Analisou-se qual modelo matemático melhor se ajustou aos dados experimentais através da comparação dos valores de erro médio relativo, erro médio estimado, coeficiente de determinação e a tendência de distribuição dos resíduos. De acordo com os resultados obtidos, o modelo matemático de Henderson e Pabis modificado foi o que melhor representou a cinética de secagem do material.

## 1. INTRODUÇÃO

O caroço do açaí é uma semente oleaginosa, formada por um pequeno endosperma sólido ligado a um tegumento que na maturidade é rico em celulose (53,20%), hemicelulose (12,26%) e lignina (22,30%) (RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA et al., 2008).

Do fruto do açaizeiro é extraído o vinho, polpa ou simplesmente o açaí, como é conhecido na região. A polpa corresponde 15% e é empregada para fazer sorvetes, licores, doces, néctares e geleias de acordo com Tinoco (2005) apud Martins (2009). O restante da massa, os 85%, são compostos por caroço, sendo este coberto por uma camada de fibra. Esta fibra pode ser empregada na produção de materiais compósitos, os quais podem ser utilizados na construção civil e arquitetura.

Para que esta fibra seja utilizada na produção de materiais compósitos, antes o caroço precisa ser secado para que então seja feita a separação das fibras do caroço. Os modelos matemáticos são considerados instrumentos úteis na estimativa do tempo necessário para redução do teor de água do produto, sob diferentes condições de secagem e contribuindo na melhoria da eficiência do processo (Andrade et al., 2003).

Desta forma, este trabalho tem como intuito fazer a secagem dos caroços em um secador solar do tipo túnel vertical para análise do modelo matemático que melhor se ajustar aos dados experimentais através da comparação dos valores de erro médio relativo, erro médio estimado, coeficiente de determinação e a tendência de distribuição dos resíduos.

## 2. MATERIAIS E METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no secador vertical com aquecimento solar com dimensões de 141,97 cm de altura por 108,9 cm de largura, formado por 3 gavetas com fundo vazado de arame possibilitando a circulação de ar entre as sementes. As amostras correspondiam a caroços de açaí com fibras novas, obtidas em despoldadeiras localizadas na cidade de Macapá.

O açaí passou por um processo de seleção, onde foram retirados caroços doentes e muito danificadas na sequencia foram lavados e estocados para que evaporasse sua água livre, a fim de se iniciar o processo de secagem. No equipamento foram realizados ensaios em duplicata com cerca de

15 g de semente em cada ensaio, a perda de água foi acompanhada mediante a pesagens em intervalos, de 3, 5, 10, 20, 40 e 60 minutos, totalizando cerca de 6,5 horas, a temperatura foi  $36 \pm 2$  °C e aplicadas a corrente de ar natural.

O teor de água foi determinado após a seleção do material e ao final do processo de secagem, a partir do método gravimétrico adotando-se a metodologia recomendada pela ASABE (2010), mantendo o material em estufa com circulação forçada do ar a uma temperatura de  $103 \pm 2$  °C, durante 24 h.

Os dados experimentais da razão de umidade foram ajustados aos modelos matemáticos através do software Statistica® 7.0, a partir de estimativa não linear e com o uso do método Quasi-Newton. Os modelos escolhidos para representar a razão da umidade em função do tempo estão apresentados na Tabela 1, ao lado de suas respectivas equações.

Tabela 1 – Modelos cinéticos de secagem

Nº	Modelo	Equação		Fonte
1	Newton	$RU = k \cdot t$	(1)	O'Callaghan et al. (1971)
2	Page	$RU = k \cdot t^n$	(2)	Hofsky et al. (2009)
3	Henderson e Pabis	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	(3)	Sousa et al. (2011)
4	Logarítmico	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + c$	(4)	Yagcioglu et al. (1999)
5	Dois termos	$RU = a \cdot \exp(-K_0 \cdot t) + b \cdot \exp(-K_1 \cdot t)$	(5)	Henderson (1974)
6	Dois termos exponencial	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + 1 - a \cdot \exp(-k \cdot a \cdot t)$	(6)	Sharaf-Eldeen et al (1980)
7	Wang e Singh	$RU = \frac{a \cdot t}{1 + b \cdot t}$	(7)	Wang e Singh (1978)
8	Aproximação da difusão	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + 1 - a \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	(8)	Yaldiz e Ertekin (2001)
9	Henderson e Pabis modificado	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-g \cdot t) + c \cdot \exp(-h \cdot t)$	(9)	Karathanos (1999)
10	Midilli e Kucuk	$RU = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	(10)	Corrêa et al. (2007).

Onde RU é razão de umidade do produto (adimensional); t é o tempo de secagem (min); K, K0 e K1 são coeficientes de secagem; a, b, c, g, h e n são constantes dos modelos.

A escolha do modelo foi realizada em função do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), o erro médio relativo (P), calculado através da equação 11 e o desvio padrão de estimativa (EME) conforme a equação 12, além da tendência de distribuição dos resíduos (aleatório e tendencioso).

$$P = \frac{100}{N} \sum \frac{|Y - Y'|}{Y} \quad (8)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y')^2}{GLR}} \quad (9)$$

Sendo Y o valor observado experimentalmente; Y' valor predito; GLR representa os graus de liberdade do modelo e N é o número de observações.

### 3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

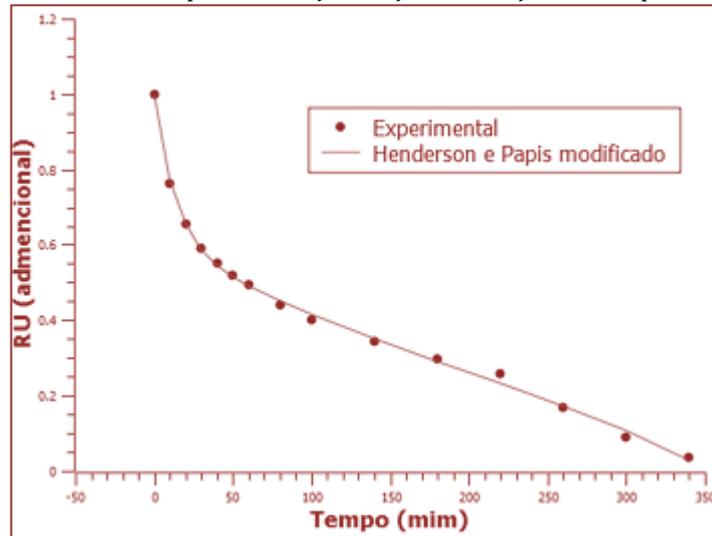
Na Tabela 2 são apresentados os valores dos coeficientes de determinação ajustados (R<sup>2</sup>), dos erros médios relativos (P), dos erros médios estimados (SE) e tendência de distribuição dos resíduos, para cada um dos modelos matemáticos avaliados.

Tabela 2 – valores dos coeficientes de determinação ajustados (R<sup>2</sup>), dos erros médios relativos (P), erros médios estimados (SE) e tendência no secador vertical solar

Nº	Coefficientes e constantes	R <sup>2</sup>	P	SE	Tendência
1	k= 0,0101	91,4489	24,5182	0,1010	Tendencioso
2	k=0,0649 n=0,5902	98,7693	28,8522	0,0391	Tendencioso
3	a=0,8186 k=0,0071	96,3549	19,3756	0,0668	Tendencioso
4	a=0,7531 k=0,1073 c=0,0104	96,7530	31,7804	0,0631	Tendencioso
5	a=0,6908 k0=0,055 b=0,3101 k1= 0,1074	99,3532	20,7324	0,0283	Tendencioso
6	a=0,1733 k=0,0457	95,6441	20,0283	0,0729	Tendencioso
7	a=-0,0072 b=0,000014	84,3299	54,6460	0,1342	Tendencioso
8	a=0,3092 k=0,1072 b=0,0511	94,9623	20,7289	0,0283	Tendencioso
9	a=0,3869 k=0,0738 b=-0,0041 g=-0,0106 c=0,6143 h=0,0036	99,9182	4,4794	0,0101	Aleatório
10	a=1,0039 k=0,1362 n=0,3614 b=-0,0008	99,6591	10,1095	0,0206	Aleatório

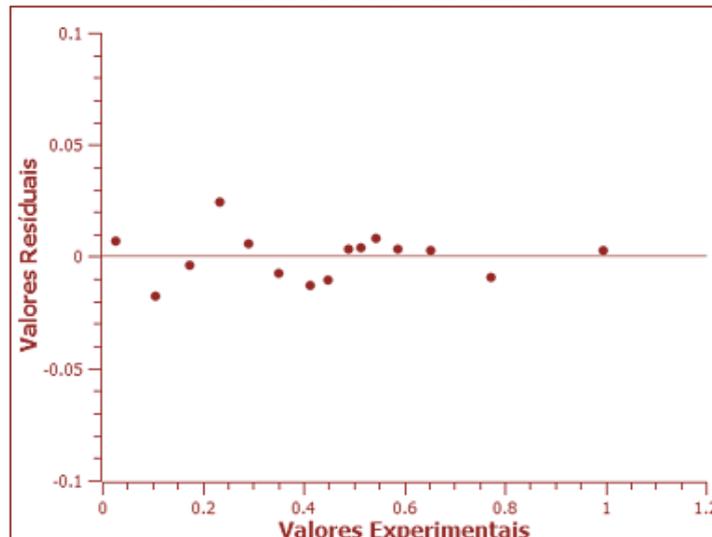
Em relação ao coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), os únicos que apresentaram valores acima de 99%, foram o Henderson e Pabis modificado e de Midilli e Kucuk, que segundo Madamba *et al.* (1996) significa um bom ajuste para representação do fenômeno de secagem. Contudo, pode-se observar que somente o modelo Henderson e Pabis modificado, obteve valores de erros médios relativos inferior a 10%, que segundo Aguerre *et al.* (1989) indica que o modelo se adequou aos valores observados. A Figura 1 mostra as curvas de secagem do modelo de Henderson e Pabis modificado para o caroço de açaí no secador vertical solar na temperatura de 36 ± 2 °C.

Figura 1 – Valores de razão de umidade observados e estimados pelo modelo de Henderson e Pabis modificado para o caroço de açaí, em função do tempo



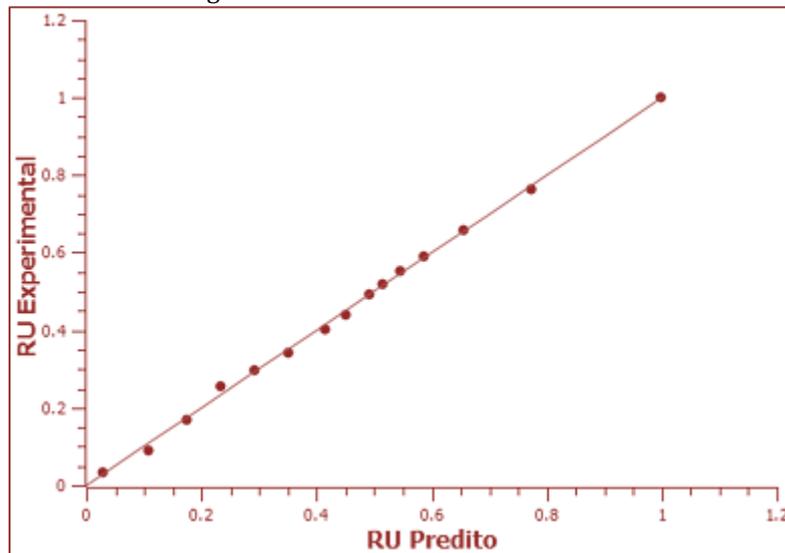
Na Figura 2, apresentada a ilustração da tendência de distribuição aleatórias dos resíduos para o modelo de Henderson e Pabis modificado. A análise da tendência de distribuição de resíduos confirma os resultados de coeficiente de determinação, desvio padrão da estimativa e erro médio relativo. Considerados satisfatórios o modelo para a descrição do fenômeno de secagem.

Figura 2 - Ilustração da distribuição residual aleatória para secagem da semente do açaí para o modelo de Henderson e Pabis modificado



A Figura 3 compara os dados de razão de umidade experimentais com aqueles estimados pelo modelo de Henderson e Pabis modificado para secagem no túnel vertical. A predição utilizando o modelo mostrou os dados experimentais próximos à reta que passa pela origem, que teoricamente representa a igualdade entre os valores experimentais e estimados, evidenciando adequação do modelo na representação da secagem das amostras.

Figura 3 – Relação entre os valores experimentais e estimados de razão de água pelo modelo de Midilli para a cinética de secagem de todas as amostras testadas em secador solar.



#### 4. CONCLUSÃO

Os modelos matemáticos fizeram consideráveis previsões quanto à secagem do caroço do açaí, sendo considerado como mais representativo para essa secagem, nas condições analisadas, o modelo de Henderson e Pabis modificado, enquanto que o modelo de Wang e Singh não obteve êxito satisfatório em prever as curvas experimentais, pois resultou em distribuição tendenciosa no menor valor de  $R^2$  e nos maiores erros relativos.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Aguerre, R. J.; Suarez, C.; Viollaz, P. E. New Bet type multilayer sorption isotherms – Part II: Modelling water sorption in foods. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, v.22, n.4, p.192-195, 1989.
- [2] Andrade, E.T.; Borém, F.M.; Haridoim, P.R. Cinética de secagem do café cereja, bóia e cereja desmucilado, em quatro diferentes tipos de terreiros. *Revista Brasileira de Armazenamento – Especial Café*, Viçosa, v.1, n.7, p.37-43, 2003.
- [3] Asabe - American Society of Agricultural and Biological Engineers. Moisture Measurement - Forages: Standard S358.2 Dec1988, R2008. In: *American Society of Agricultural and Biological Engineers* (ed.). Standards, Engineering Practices, and Data. St. Joseph: Asabe, p.684-685, 2010.
- [4] Corrêa, J. L. G.; Batista, M.B.; Costa, A.R.S.; Belo, F.A.; Fioreze, R.,
- [5] Desidratação osmótica de tomate seguida de secagem. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, Campinas Grande, v. 25, n. 2, p. 315-328, 2007.
- [6] Henderson, S. M. Progress in developing the thin layer drying equation. *Transactions of the ASAE*, v.17, n.6, p.1167-1172, 1974.
- [7] Hofsky, V. A.; Gomes, J. P.; Barros, A. L.; Silva, F. L. H.; Almeida, F. A. C.
- [8] Cinética de secagem de abacaxi cv pérola em fatias. *Rev. Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campinas Grande, v.11, n.2, p.123-128, 2009.
- [9] Karathanos, V. T. (1999). Determination of water content of dried fruits by drying kinetics. *Journal of Food Engineering*, 39(4), 337-344.
- [10] Madamba, P. S.; Driscoll, R. H.; Buckle, K. A. Thin layer drying characteristics of garlic slices. *Journal of Food Engineering*, v.29, n.1, p.75-97, 1996.
- [11] Martins, M. A.; Mottoso, L. H. C.; Pessoa, J. D. C. Comportamento Térmico e Caracterização morfológica das Fibras de Mesocarpo e Caroço do Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.). *Ver. Bras. Frutic.*, Jaboticabal – SP, v. 31, n. 4, p. 1150-1157, 2009.
- [12] O'callaghan, J. R.; Menzies, D. J.; Bailey, P. H. Digital simulation of agricultural dryer performance. *Journal of*

*Agricultural Engineering Research*, v.16, n.3, p. 223-244. 1971.

- [13] Rodríguez-Zúñiga, U. F.; Farinas, C. S.; Bertucci NETO, V. ; Lemo, V.
- [14] Produção de Complexos Lignocelulíticos em Substratos Derivados de Resíduos Agroindustriais por Fermentação Semi-sólida. In: *Workshop de biocatálise e biotransformação*, 4., 2008, São Carlos. Livro de resumos... São Carlos, SP: Instituto de Química de São Carlos, 2008. p. 107. resumo expandido. Anais.
- [15] Sharaf-Eldeen, Y. I., Blaisdell, J. L., & Hamdy, M. Y. (1980). A model for ear
- [16] Corn drying. *Transactions of the Asae*, 23, 1261-1271.
- [17] Sousa, K. A.; Resende, O.; Chaves, T. H.; Costa, L. M. Cinética de secagem de
- [18] nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). *Rev. Ciência Agronômica*, Fortaleza, v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011.
- [19] Sharaf-Elden, Y.I.; Blaisdell, J. L.; Hamdy, M. Y. A model for ear corndrying.
- [20] *Transactions of the Asae*, v.5, n.4, p.1261-1265, 1980.
- [21] Wang, C. Y., & Singh, R. P. (1978). A single layer drying equation for rough rice. ASAE Paper No: 78-3001, ASAE, St. Joseph, MI.
- [22] Yagcioglu, A., Degirmencioglu, A., & Cagatay, F. (1999). Drying characteristics of laurel leaves under different drying conditions. In Proceedings of the 7th international congress on agricultural mechanization and energy (pp. 565-569), 26-27 May, Adana, Turkey.
- [23] Yaldiz, O., & Ertekin, C. (2001). Thin layer solar drying some diferente vegetables. *Drying Technology*, 19(3), 583-597.

# Capítulo 5

## *Aplicação de modelos de força de arraste em modelos de eficiência de precipitadores eletrostáticos*

*Alessandro Estarque de Oliveira*

*Vádila Giovana Guerra Béttega*

**Resumo:** Verificando-se que a Lei de Stokes não modela adequadamente a força de arraste para nanopartículas, o presente trabalho objetivou incorporar o modelo aperfeiçoado de Li e Wang em equações de eficiência de precipitadores eletrostáticos (Deutsch, Lin-Chen-Tsai, Zhibin-Guoquan, Nóbrega-Falaguasta-Coury). Curvas simuladas foram comparadas com dados experimentais obtidos em um precipitador placa-fio. O modelo de Li e Wang aprimorou a equação de Lin-Chen-Tsai na faixa de diâmetros abaixo de 50 nm, enquanto os demais modelos continuaram a superestimar os resultados.

## 1. INTRODUÇÃO

Precipitadores eletrostáticos são amplamente utilizados no controle da emissão de particulado à atmosfera (Parker, 2003). Contudo, modelos de eficiência existentes não descrevem adequadamente esta operação com nanopartículas, que têm sido associadas a doenças degenerativas, como mal de Alzheimer (Hinds, 1998; LIN *et al.*, 2012; Maher *et al.*, 2016). Portanto, este trabalho pretendeu aprimorar modelos de eficiência desta operação com um novo modelo de força de arraste. Assim, precipitadores eletrostáticos que mitiguem a emissão de nanopartículas ao meio ambiente poderão ser mais eficientemente projetados.

## 2. MODELOS DE FORÇA DE ARRASTE E DE EFICIÊNCIA DO PRECIPITADOR ELETROSTÁTICO

Segundo Hinds (1998), a Lei de Stokes resulta do balanço de momento para a força de arraste  $F_d$  de um fluido de viscosidade  $\mu$  sobre uma esfera rígida de raio  $R$  a partir de hipóteses como forças inerciais negligenciáveis em relação às forças viscosas e velocidade nula do fluido na superfície da esfera. Utilizando o fator de Cunningham,  $C$ , para considerar o efeito de escorregamento, resulta a Equação 1:

$$F_d = 6\pi \times \mu \times R \times V/C \quad (1)$$

Li e Wang (2003) deduziram um modelo generalizado considerando as colisões entre moléculas do gás em regime laminar e nanopartículas esféricas e a influência das interações de van der Waals na transferência de momento devido a estas colisões, resultando na Equação 2:

$$F_d = -\frac{8}{3} \times \frac{\alpha'}{(1+\alpha'^{1,143})^{0,875}} \cdot \sqrt{2\pi \times m_r \times k \times T} \times N \times R^2 \times \Omega_{avg}^{(1,1)*} \times V \quad (2)$$

sendo  $\alpha'$  um fator que contabiliza o efeito da partícula sobre a velocidade das moléculas do gás,  $m_r$  a massa reduzida,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $N$  a densidade do gás em número,  $V$  a velocidade relativa da partícula em relação ao gás e  $\Omega_{avg}^{(1,1)*}$  a integral de colisão reduzida efetiva. Explicações detalhadas do modelo podem ser encontradas em LI; Wang, 2003.

Ademais, a velocidade da partícula que resulta do balanço entre as forças elétrica e de arraste exercidas sobre ela é denominada velocidade de migração ( $w$ ), variável intrinsecamente relacionada à eficiência ( $\eta$ ) da precipitação eletrostática, como expresso no modelo de Deutsch (Hinds, 1998). Este é oriundo de um balanço de concentração do aerossol em um precipitador de área de coleta  $A$  a partir de hipóteses como mistura perfeita do particulado no gás de vazão volumétrica  $Q$  e distribuição uniforme do campo elétrico. Está expresso na Equação 3:

$$\eta = 1 - \exp(-w \times A/Q) \quad (3)$$

sendo a relação  $w \times A/Q$  comumente denominada Número de Deutsch ( $De$ ).

Zhibin e Guoquan (1994) propuseram um modelo a partir do balanço bidimensional de concentração de partículas em um precipitador eletrostático em regime turbulento, assumindo-se aerossol monodisperso, carregamento prévio e idêntico de partículas e negligenciando-se desvios de idealidade, como a reentrada de partículas. A expressão matemática correspondente é igual a:

$$\eta = 1 - \left(\frac{Pe}{4\pi \times De}\right)^{0.5} \times \int_0^1 \exp\left(-\frac{Pe}{4De} \times (\xi - De)^2\right) d\xi \quad (4)$$

em que  $\xi$  é a razão entre o comprimento perpendicular ao fluxo de gás  $y$  (cuja origem é o eixo de simetria longitudinal do precipitador) e o espaçamento entre placa e fio  $s$ .

A variável  $Pe$ , por sua vez, é o número de Péclet modificado, definido como:

$$Pe = w \times s / D \quad (5)$$

em que  $D$  o coeficiente de difusividade. Em seu trabalho, Nóbrega, Falaguasta e Coury (2004) optaram por utilizar a relação empírica:

$$D = 5 \times 10^{-8} / R \quad (6)$$

Os autores também propuseram uma modificação no desenvolvimento do modelo de Zhibin e Guoquan, utilizando a hipótese de não uniformidade da concentração de partículas, em que esta é menor no centro do duto e aumenta em direção às placas coletoras. A expressão resultante desta modelagem é dada por:

$$\eta = 1 - \frac{\sqrt{Pe/\pi}}{De^{1,5}} \times \int_0^1 \left( \xi \times \exp\left(-\frac{Pe}{4De} \times (\xi - De)^2\right) \right) d\xi \quad (7)$$

Em seu trabalho, Lin, Chen e Tsai (2012) reformularam o modelo de Deutsch para considerar o efeito do carregamento das partículas com a introdução do fator  $\alpha$  e dos parâmetros de ajuste experimentais  $a$ ,  $b$  e  $c$ , conforme Equação 4:

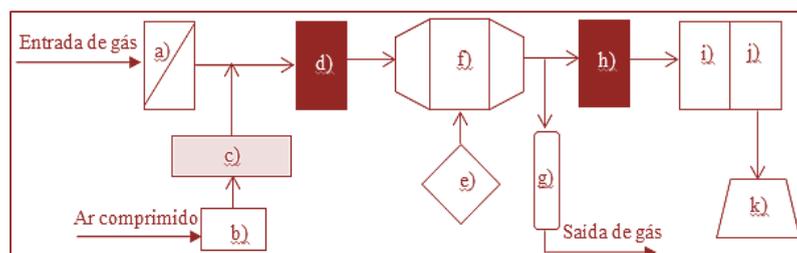
$$\eta = 1 - \exp(-a \times De^b) + c \times De - (1 - \alpha) \quad (8)$$

Na Equação (8), os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  são respectivamente iguais a 1,4018; 0,7601 e - 0,0059 para  $De < 10$  para partículas menores que 100 nm, por exemplo. O parâmetro  $\alpha$  corresponde ao fator de efeito de carregamento parcial de partículas, dependente do número total de cargas adquiridas pela partícula. Maiores detalhes podem ser vistos no trabalho original de Li e Wang (2003).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma representação do aparato experimental está exibida na Figura 1

Figura 1 – Esquema do aparato experimental: a) Filtros de ar; b) Gerador atomizador; c) Secador de difusão; d) Fonte de Kr-85; e) Fonte de alta tensão; f) Precipitador eletrostático; g) Rotâmetro; h) Fonte de Am-241; i) Classificador eletrostático; j) Contador de partículas; k) Computador



O precipitador eletrostático utilizado continha duas placas de cobre de 10,0 cm de altura e 30,0 cm de comprimento, com espaçamento entre si de 4,0 cm, além de 8 eletrodos de descarga de aço inox de 0,30 mm de diâmetro, distanciando-se 4,0 cm entre si e dispostos no eixo de simetria do duto. Nos experimentos, ar a 25°C e 0,92 atm e isento de impurezas era alimentado por um compressor. Um gerador atomizador de partículas (TSI, modelo 3079) injetava ar comprimido a 100 NL/h para atomizar uma solução aquosa de KCl. O particulado gerado atravessava um secador por difusão (TSI, modelo 3062) e era misturado à corrente principal. Uma fonte de alta tensão (Spellman, modelo SL 1200) gerava a corrente elétrica nos eletrodos de descarga. A aferição da concentração das partículas era realizada pelo Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (TSI, modelo 3936), composto por um Classificador Eletrostático (modelo 3080) acoplado a um Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA) e um Contador de Partículas Ultrafinas (UCPC, modelo 3776). Fontes radioativas (Kr-85 e Am-241) eram utilizadas para neutralizar a carga do particulado a fim de não comprometer as medições de concentração. Foram investigadas as velocidades do gás de 1,7; 3,3; e 9,9 cm/s, sendo a última um valor típico no uso industrial (PARKER, 2003) e as demais foram utilizadas para avaliar maiores tempos de residência. O campo elétrico aplicado era de 4,05 kV/cm. Para cada valor de velocidade, foi preparada uma solução de KCl de concentração diferente de forma a manter a granulometria do particulado, a saber: 0,5; 1,0; 3,0 g/L para 1,7; 3,3; 9,9 cm/s, respectivamente. A mediana, em nanômetros, da distribuição mássica do aerossol na entrada do precipitador era igual a  $115,30 \pm 2,01$  (1,7 cm/s);  $122,72 \pm 0,86$  (3,3 cm/s) e  $139,22 \pm 2,08$  (9,9 cm/s). O desvio padrão geométrico era igual a  $1,67 \pm 0,00$  (1,7 cm/s);  $1,63 \pm 0,00$  (3,3 cm/s) e  $1,57 \pm 0,00$  (9,9 cm/s). Também foi aferida a pressão manométrica no duto, a saber: 190; 270; 750 Pa para 1,7; 3,3; 9,9 cm/s, respectivamente. A umidade do ar também foi controlada e mantida abaixo de 20% para todos os testes, o que era importante devido à influência da umidade sobre a resistividade do particulado (PARKER, 2003).

Cada experimento foi realizado em triplicata. A eficiência de coleta fracionária experimental foi calculada a partir das concentrações mássicas de entrada ( $c_e$ ) e saída ( $c_s$ ) do precipitador para cada diâmetro, conforme Equação 5:

$$\eta_{exp}(\%) = \frac{c_e - c_s}{c_e} \times 100 \quad (5)$$

#### 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As Figuras 2 a 5 apresentam respectivamente os resultados de eficiência experimental para diferentes velocidades avaliadas e as eficiências previstas pelos modelos de Deutsch, Lin-Chen-Tsai, Zhibin-Guoquan e Nóbrega-Falaguasta-Coury considerando os modelos de força de arraste segundo a Lei de Stokes (linhas em preto) e o modelo de Li e Wang (em vermelho).

Verifica-se que o modelo de Lin-Chen-Tsai melhor representou os dados de eficiência em relação aos demais modelos, que superestimaram a eficiência na faixa abaixo de 50 nm, principalmente para 1,7 cm/s. Isto era esperado, visto que o modelo teórico de Deutsch, apesar de pioneiro na descrição matemática da operação, utiliza hipóteses que destoam da realidade observada, como a uniformidade do campo elétrico e distribuição uniforme de partículas. O modelo de Zhibin e Guoquan (1994) modela o comportamento do aerossol no interior do precipitador eletrostático considerando efeitos de mistura associados à turbulência da corrente gasosa, em regime turbulento, assumindo-se aerossol monodisperso, carregamento prévio e idêntico de partículas e negligenciando-se desvios de idealidade como a reentrada de partículas. Por sua vez, o modelo de Nóbrega, Falaguasta e Coury (2004) modifica o modelo anterior utilizando a hipótese de não uniformidade da concentração de partículas – em que esta é menor no centro do duto e aumenta em direção às placas coletoras – e considerando uma relação entre a difusividade turbulenta e o diâmetro de partícula (Equação 6). Conforme resultados obtidos nas Figuras 4 e 5, tais hipóteses não se adequavam às condições avaliadas. Já o modelo de Lin-Chen-Tsai é semi-empírico e considera o efeito do carregamento parcial das partículas, conforme apresentado anteriormente. Entretanto, o modelo de Lin-Chen-Tsai esboçou apenas qualitativamente o efeito do diâmetro, pois as curvas simuladas subestimaram os dados experimentais.

Figura 2 – Comparação dos dados experimentais com o modelo de eficiência de Deutsch utilizando-se a Lei de Stokes e o modelo de Li e Wang para 1,7 (a), 3,3 (b) e 9,9 cm/s (c)

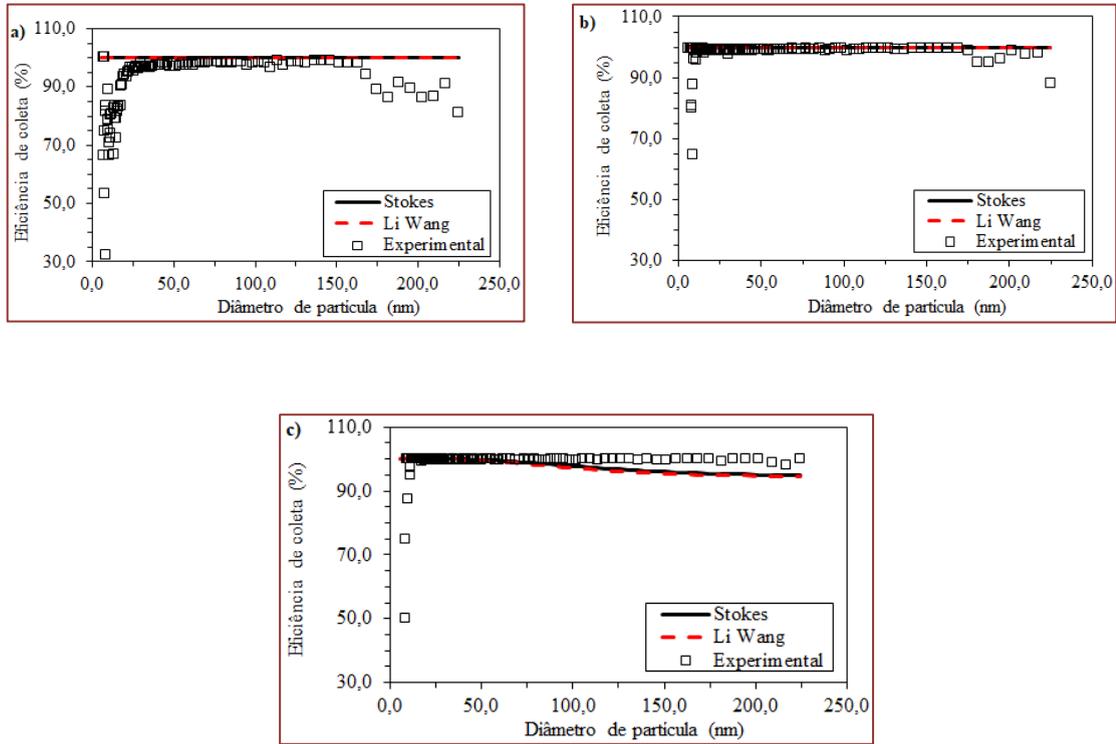


Figura 3 – Comparação dos dados experimentais com o modelo de eficiência de Li-Chen-Tsai utilizando-se a Lei de Stokes e o modelo de Li e Wang para 1,7 (a), 3,3 (b) e 9,9 cm/s (c)

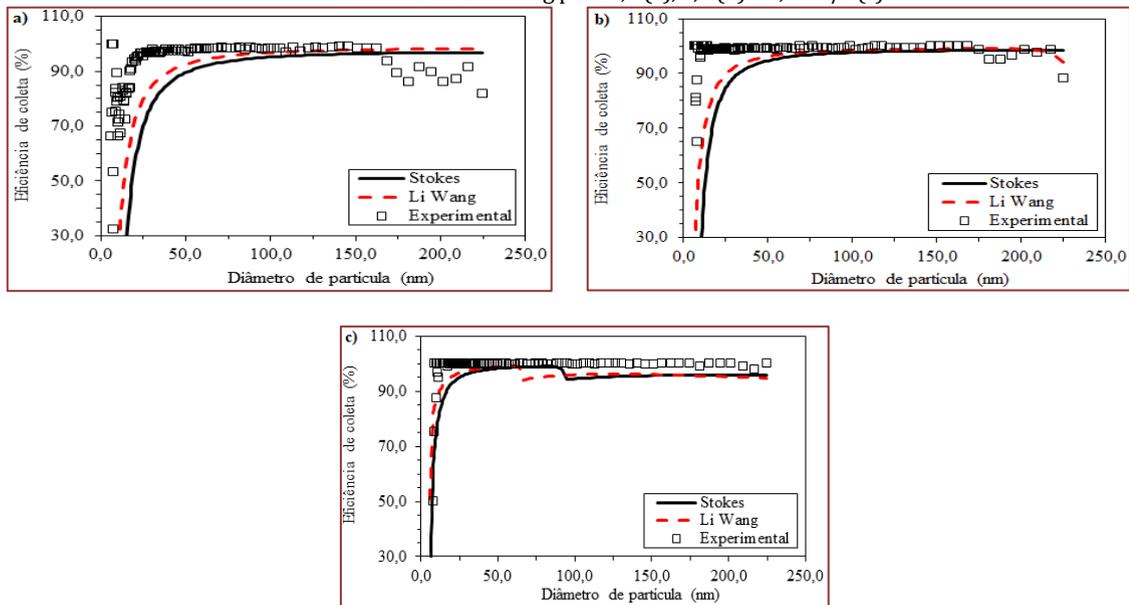


Figura 4 – Comparação dos dados experimentais com o modelo de eficiência de Zhibin-Guoquan utilizando-se a Lei de Stokes e o modelo de Li e Wang para 1,7 (a), 3,3 (b) e 9,9 cm/s (c).

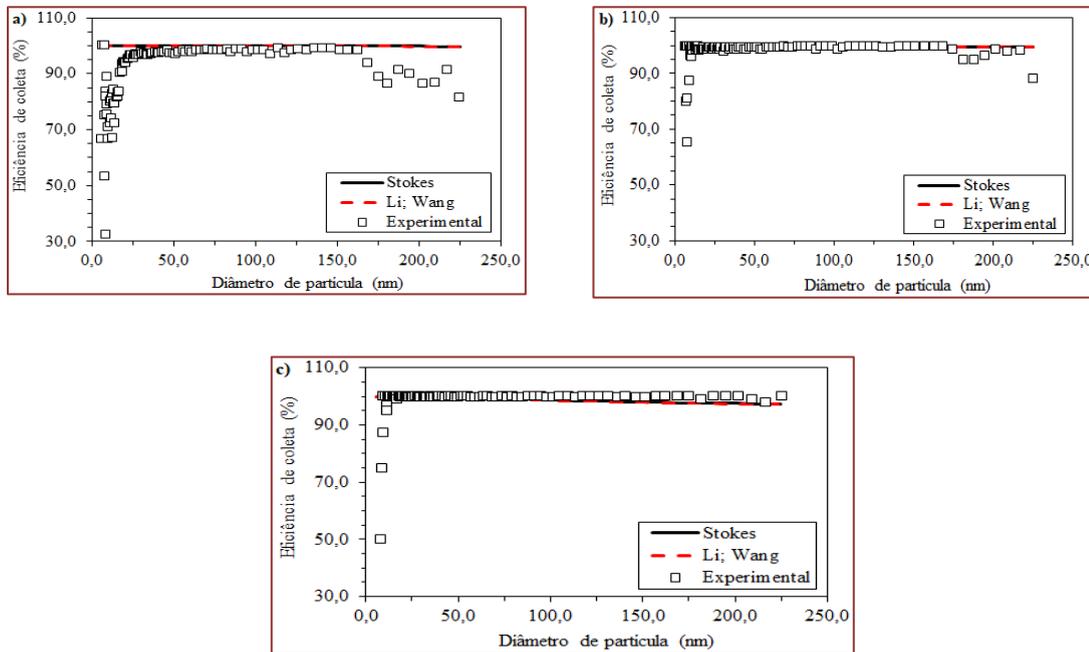
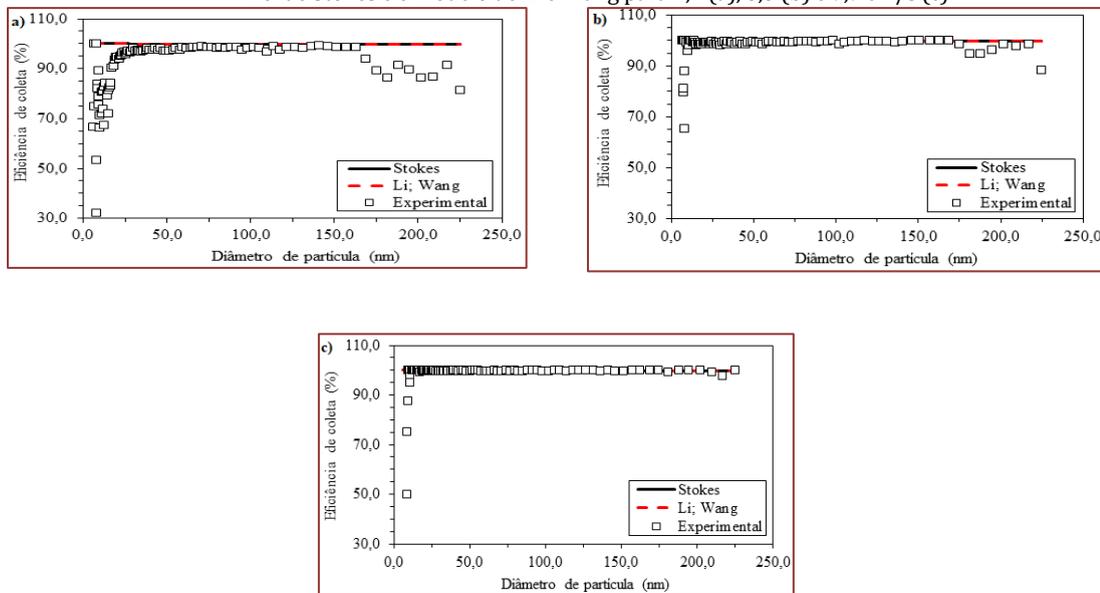


Figura 5 – Comparação dos dados experimentais com o modelo de eficiência de Nóbrega-Falaguasta-Coury utilizando-se a Lei de Stokes e o modelo de Li e Wang para 1,7 (a), 3,3 (b) e 9,9 cm/s (c).



Neste íterim, o modelo de Li e Wang diminuiu a diferença entre dados simulados e experimentais para este modelo de eficiência, descrevendo melhor a interação das moléculas e íons do gás com as partículas nesta faixa em que a hipótese de continuidade do meio perde sua eficácia. Por outro lado, o novo modelo de força de arraste não obteve o mesmo êxito para o modelo de Deutsch, cujas curvas nos gráficos superestimam de tal forma os dados experimentais (com valores de 100% em toda a faixa granulométrica sob velocidades de 1,7 e 3,3 cm/s) que não é possível verificar contribuições do modelo aperfeiçoado de força de arraste a este modelo de eficiência.

Ainda é possível notar que, para 9,9 cm/s, os modelos de eficiência subestimaram os dados experimentais a partir de 60 nm mesmo com o modelo de Li e Wang. Ademais, o modelo de Lin-Chen-Tsai apresentou um comportamento anômalo a partir de 60 nm, possivelmente devido à expressão matemática do modelo.

## 5. CONCLUSÕES

O modelo aperfeiçoado de força de arraste aprimorou o modelo de eficiência de Lin-Chen-Tsai na faixa abaixo de 50 nm, na qual o modelo não representa fielmente de forma quantitativa os dados experimentais. Ainda, os demais modelos de eficiência superestimaram os dados de eficiência, mesmo quando incrementado pelo modelo de Li e Wang.

## REFERÊNCIAS

- [1] Hinds W C. *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*, 2nd Ed. New York: John Wiley, 1998.
- [2] Li Z, Wang H. Drag Force, Diffusion Coefficient, and Electric Mobility of Small Particles. II. Application. *Physical Review*, ed. 68, 061207, 2003.
- [3] Lin G, Chen T, TSAI C. A Modified Deutsch-Anderson Equation for Predicting the Nanoparticle Collection Efficiency of Electrostatic Precipitators. *Aerosol Air Qual. Res.*, v. 12, p. 697–706, 2012.
- [4] Maher B A, Ahmed I A M, Karloukovski V, Maclaren D A, Foulds P G, Allosop D, Mann D M A, Jardón R T, Garciduenas L C. *Magnetite pollution nanoparticles in the human brain*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), 2016.
- [5] Nóbrega S W, Falaguasta M C R, Coury J R. A Study of a Wire-plate Electrostatic Precipitator Operating in the Removal of Polydispersed Particles. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 21, n. 02, p. 275 – 284, 2004.
- [6] Parker K. *Electrical operation of electrostatic precipitators*. London: The Institution of Electrical Engineers, 2003.
- [7] Zhibin Z, Guoquan Z. Investigations of the Collection Efficiency of an Electrostatic Precipitator with Turbulent Effects. *Aerosol Science and Technology*, vol. 20, p. 169 –176, 1994.

# Capítulo 6

## *Estudo experimental para avaliar a granulação de fertilizantes à base de Fosfogesso em um disco rotativo*

*José Luiz Vieira Neto*

*Ricardo Francisco Pires*

*Davi Leonardo de Souza*

**Resumo:** A granulação é uma etapa importante na indústria de fertilizantes. O fosfogesso é um resíduo gerado em abundância na síntese de fertilizantes fosfatados e que causa possíveis danos ambientais. Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito de duas variáveis importantes no processo de granulação em discos rotativos: inclinação e rotação do disco. Para isso foi elaborado um planejamento experimental com nove combinações variando o ângulo de inclinação e a rotação do disco, para uma concentração fixada em 0,20 dada pela relação massa de ligante / massa de fosfogesso. As três inclinações utilizadas foram 40°, 50° e 60° e as rotações de 22, 32 e 42 RPM. A partir do planejamento, pode-se determinar um modelo que representa a granulometria obtida em função da inclinação e rotação do disco. Verificou-se ainda que para maior inclinação a granulação é favorecida à baixas rotações, enquanto que, para menor inclinação ocorre o inverso, e que os melhores resultados foram obtidos à inclinação intermediária de 50°.

**Palavras-chave:** Granulador rotativo, fertilizantes, fosfogesso.

## 1. INTRODUÇÃO

Dados recentes divulgados pela ONU mostraram que no ano de 2013 a população mundial atingiu 7,2 bilhões de pessoas no mundo, sendo que hoje 54% dessas vivem em áreas urbanas (ONU, 2013). De acordo com as previsões da organização, no ano de 2025 pode-se chegar a 8,1 bilhões de pessoas e 9,6 bilhões em 2050. Assim surgem preocupações com relação à migração em massa, acesso à água potável e principalmente a disponibilidade de alimentos. Esses fatores são cruciais para o crescimento da população e a demanda cada dia maior de alimentos em menores porções de terra (ONU, 2014).

Este aumento na demanda de alimentos pode ser suprido pelo uso de fertilizantes disponíveis hoje no mercado mundial. Os mesmos ajudam no crescimento e disponibilidade de insumos as plantas para seu melhor e mais rápido desempenho no campo. Hoje, os fertilizantes são responsáveis por aproximadamente 60% da produção atual de alimentos. O Brasil ainda está distante da autossuficiência em fertilizantes, segundo Mario Alves Barbosa Neto, diretor-presidente da Vale Fertilizantes. Porém no ano de 2011 o cenário foi bem favorável mostrando um crescimento de 30% em relação ao ano anterior (ARAÚJO, 2010).

Uma das operações fundamentais dentro do acabamento na produção dos fertilizantes é a granulação, gerando produtos de boa qualidade e ricos em macronutrientes. Além disso, existem fatores que influenciam diretamente na qualidade do produto, tais como, dureza, porosidade, morfologia e tamanho dos grânulos e o ligante a ser utilizado (COUTO, 2000).

Dentro da granulação, tem-se a via úmida que se utiliza de equipamentos como granulador de tambor rotatório e granulador de disco rotatório. Nesses dispositivos, as partículas são submetidas a choques físicos promovidos pelo cascadeamento e interação química pela aspersão do ligante. Além disso, estes equipamentos têm ampla aplicação no ramo de fertilizantes que é um ponto forte da indústria química regional. Portanto, o desenvolvimento e a construção do granulador podem auxiliar na descoberta de novas aplicações em diferentes materiais granulados (GONÇALVES, 2011).

Por ser uma área de estudo muito ampla e não totalmente conhecida, o desenvolvimento ao longo dos anos do processo e do projeto dos equipamentos de granulação ainda não permitem um conhecimento claro deste fenômeno. O processo ainda é influenciado por diversas variáveis, podendo-se salientar: teor de umidade, velocidade de rotação do tambor, a distribuição do tamanho inicial das partículas, o tempo de residência, a relação sólido/ligante (BERNARDES, 2006).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo a construção de um granulador de disco rotativo em escala laboratorial, bem como, obter o seu modelo empírico por meio de correlações apropriadas.

Como objetivos específicos, foram obtidos os melhores parâmetros físicos e químicos utilizados no funcionamento do granulador e também fora realizado um estudo para verificar a variável de maior influência no processo em questão.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. CONSTRUÇÃO

A metodologia empregada na construção do granulador de disco rotatório foi subdividida em 3 partes. Primeiramente foi adquirido o prato do granulador, confeccionado em ferro fundido com diâmetro de 60 cm de diâmetro, 6 cm de altura e 4 mm de espessura, pesando aproximadamente 15 kg. Posteriormente foi feita a base do equipamento visando-se a estabilidade do mesmo em função do peso do disco, suporte para as demais peças e posição confortável do operador. Assim a base teve dimensões de 74 cm de comprimento, 45 de largura e 92 cm de altura.

Além disso, a base foi feita permitindo o movimento de angulação do disco, tornando assim possível qualquer ângulo de trabalho no intervalo de 0 a 90°. Por fim, foi adquirido um motor de esteira com características técnicas de 775 watts, 90 volts e rotação máxima de 4300 RPM. Uma ligação entre o motor e prato também foi feita, acoplando-se um redutor de velocidade controlado rotacionalmente, permitindo trabalhar dentro da faixa desejada no processo de granulação. A Figura 1 (a, b) mostram em duas vistas o granulador de disco rotativo instalado nas dependências do Laboratório Didático C1 do Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas (ICTE) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

Figura 1 – Granulador de disco rotativo usado nos experimentos: (a) vista frontal (b) vista lateral



## 2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A solução ligante utilizada era constituída de fécula de mandioca que era misturada juntamente com o fosfogesso (resíduo da produção de fertilizantes) alimentado ao disco no início do processo e de uma solução líquida à Concentração Molar de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio (NaOH) que era borrifada sobre os grãos durante o processo de granulação. A fim de testar as influências do ângulo de inclinação e da rotação do disco no processo, foi fixada uma quantidade de 200 g de fosfogesso nos testes experimentais. A fécula de mandioca também foi fixada a uma quantia de 40 g para dar uma concentração de 0,20 dada pela razão (massa de ligante / massa de fosfogesso). Os experimentos foram conduzidos com diferentes ângulos e rotações do disco, mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Diferentes formulações da solução ligante e ângulos do prato

Experimento	Inclinação do disco (°)	Rotação do disco (RPM)
1	60	22
2	60	32
3	60	42
4	50	22
5	50	32
6	50	42
7	40	22
8	40	32
9	40	42

O procedimento de granulação começa na pesagem dos reagentes. Com os reagentes pesados, misturava-se a fécula de mandioca no fosfogesso e regulava-se a inclinação do prato do granulador com a ajuda do aplicativo para smartphone *Clinometer* calibrado com ajuda de um transferidor. Em seguida, a mistura de fosfogesso e fécula de mandioca era disposta no granulador. O próximo passo era ligar o equipamento e ajustar a uma velocidade que visivelmente era feito o cascadeamento. Com o prato em movimento, começava-se a aspergir a solução de NaOH na mistura, utilizando uma espátula como raspador. Este teve a finalidade de impedir que o material se aglomerasse nas paredes do prato prejudicando o cascadeamento.

Após borrifar todo o volume da solução de NaOH, desligava-se o granulador e esperava-se cerca de 15 min para retirar os grãos de fertilizantes do prato. Este tempo era o suficiente para que os grãos secassem um pouco e pudessem ser retirados sem se desfazerem, e com auxílio de uma espátula retirava-se todo o material granulado do prato. Em seguida, o material granulado era levado para a estufa a temperatura de 72 °C. Por último, os grânulos já secos eram submetidos à análise granulométrica.

Esta etapa era realizada utilizando as peneiras de 2 mm e 5,6 mm. As peneiras eram montadas em ordem decrescente e, por último, o fundo do sistema. As massas de partículas que ficavam retidas em cada peneira e no fundo eram pesadas e serão mostradas nos resultados deste trabalho.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para analisar os valores obtidos para a granulometria foi realizado um planejamento fatorial  $3^2$  onde os dois fatores estudados foram: inclinação e rotação do disco, totalizando 9 experimentos. A Tabela 2 mostra os fatores e os níveis codificados para cada fator, juntamente com os resultados experimentais de porcentagem em peso dentro da faixa granulométrica de interesse na operação de granulação entre 2 mm a 5,6 mm. Estas respostas foram tratadas estatisticamente através do auxílio do software *Statistica*® 8.0, que permite obter uma equação por regressão linear que represente o efeito das variáveis significativas, bem como, obter uma superfície de resposta para analisar estas variáveis.

Através do planejamento fatorial foi possível analisar a influência dos fatores de forma linear e quadrática, bem como, suas interações. Dessa forma é possível encontrar um modelo que relaciona os fatores e interações que obtiveram menores erros e que foram significativas para o intervalo de confiança adotado (82%). Para a realização do modelo faz-se necessário analisar o nível de significância (p) e o coeficiente de correlação quadrática ( $R^2$ ). Neste estudo o valor de nível de significância (p) foi de 0,18, isto é, que a chance da diferença entre as médias ser devido ao acaso (e não um efeito dos tratamentos) era de 18%. Já o valor de coeficiente de correlação quadrática ( $R^2$ ) obtido foi de 0,92 para o modelo da Equação 1. Este valor  $R^2$  é uma medida de ajustamento do modelo estatístico linear generalizado (Regressão Linear) em relação aos valores observados, ou seja, que 92% da variável dependente consegue ser explicada pelos regressores presentes no modelo.

$$FG = 78,5356 - 1,1117*I - 4,6917*R - 15,0083*I^2 - 9,0525*I*R + 7,8917*R^2 \quad (1)$$

Em que:

I = Inclinação do disco

R = Rotação do disco

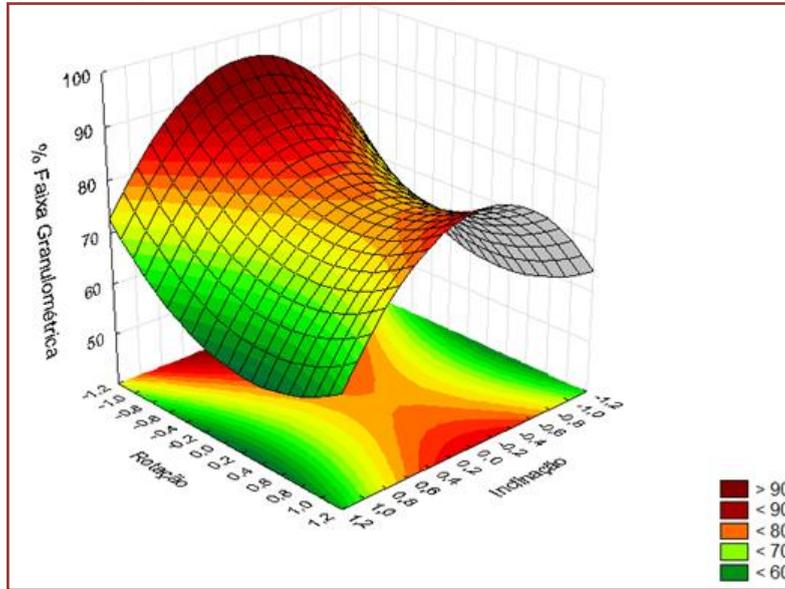
FG = Porcentagem em massa (%) dentro da Faixa Granulométrica (2 mm até 5,6 mm)

Tabela 2 – Resultados experimentais.

Fatores analisados		Variáveis codificadas		Resposta
Inclinação do disco (°)	Rotação do prato (RPM)	I: Inclinação codificada	R: Rotação codificada	% mássica dentro da Faixa Granulométrica
60	22	+1	-1	83,40
60	32	+1	0	70,07
60	42	+1	+1	49,56
50	22	0	-1	83,62
50	32	0	0	80,83
50	42	0	+1	86,94
40	22	-1	-1	76,32
40	32	-1	0	54,69
40	42	-1	+1	78,69

A fim de observar a influência das variáveis analisadas no presente trabalho, foi plotada a superfície de resposta respectiva ao modelo proposto e que se encontra na Figura 2.

Figura 2 – Superfície de resposta para o planejamento fatorial estudado



Através da Figura 2 pode-se perceber o efeito das variáveis inclinação e rotação do disco sobre a resposta de porcentagem em massa (%) dentro da Faixa Granulométrica de interesse (2 a 5,6 mm). Foi possível notar que existe um ponto de sela, e que os maiores valores de %Granulométrica desejada foram obtidos para valores intermediários de inclinação (isto é, disco inclinado em 50°) especialmente nas condições com menor e com maior valor de rotação (22 e 42 rpm).

Também foi possível observar que os valores extremos de inclinação do disco 40° e 60° dificultavam o processo de cascatamento durante a granulação (que ocorria a velocidade de queda dos grãos muito baixa ou muito alta, respectivamente) o que explica os valores obtidos fora da faixa granulométrica desejada nestas condições. Este fenômeno pode ser visualizado pelos baixos valores (%FG) na superfície de resposta.

#### 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi desenvolvido o aparato experimental, bem como, os testes que comprovassem a qualidade de seu funcionamento. O equipamento desenvolvido no presente trabalho obteve o resultado esperado. Dentre os parâmetros manipuláveis no processo de granulação, foram escolhidas a inclinação e a rotação do disco, sendo estes projetados de forma a se obter funcionamentos extremos, ou seja, inclinação de 0 a 90° e velocidades de rotação 22 RPM à aproximadamente 200 RPM.

Em relação ao procedimento experimental, alguns resultados não seguiram uma característica padrão, isso pode ter ocorrido devido a erros sistemáticos, como possível variação de velocidade de rotação do disco e também a não aspersão constante da solução de hidróxido de sódio. Esses erros são decorrentes em função de que o processo em questão é sensível a pequenas mudanças de operação do sistema e o resultado experimental é dependente da forma que cada operador segue um procedimento.

Neste trabalho foi possível desenvolver um planejamento fatorial  $3^2$  e obter um modelo que represente a granulometria obtida em função da inclinação e rotação do disco no processo. Com base no modelo foi obtida uma superfície de resposta em que a melhor resposta é para inclinação de 50° e para a menor e a maior rotação do disco (22 e 42 RPM) para uma concentração fixa de 0,20 (massa de fécula de mandioca / massa de fosfogesso). Verificou-se ainda que para maior inclinação a granulação é favorecida à baixas rotações, enquanto que, para menor inclinação ocorre o inverso.

Após todos os argumentos apresentados e discutidos, pode-se dizer que o trabalho alcançou seus objetivos obtendo um granulador com boa faixa de trabalho e passível de variação de parâmetros, bem como resultados satisfatórios para o processo de granulação de fosfogesso com fécula de mandioca como ligante.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro provido pela FAPEMIG (PCE-00154-16: Participação Coletiva em Eventos Técnico-Científicos) e a UFTM.

## REFERÊNCIAS

- [1] Araújo, Michele Morais. Relatório Técnico Complexo de Piaçaguera. Piaçaguera: Vale Fertilizantes, 2010.
- [2] Bernardes L. J. L. A Granulação de Materiais. Cerâmica Industrial. Piracicaba SP, Junho 2006.
- [3] Couto, A. G.; Ortega, G. G.; Petrovick, P. R. Granulação. Programa de Pós-graduação em Ciências Farmacêuticas, Faculdade de Farmácia, 2000.
- [4] Gonçalves, C. R. Granulação de Fertilizantes: Influência de Variáveis de Processos na Granulometria dos Grânulos. 2011. Trabalho de conclusão de curso, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- [5] Organização das Nações Unidas (ONU), Perspectivas de população mundial, 2013. Disponível em: <http://internacional.estadao.com.br/noticias/geral,onu-populacao-mundial-e-de-7-2-bilhoes-de-pessoas,1042156>. Acesso em: 07 jun. 2015.
- [6] Organização das Nações Unidas (ONU), World Urbanization Prospects. Relatório das nações 2014. Disponível em: <http://www.unric.org/pt/actualidade/31537-relatorio-da-onu-mostra-populacao-mundial-cada-vez-mais-urbanizada-mais-de-metade-vive-em-zonas-urbanizadas-ao-que-se-podem-juntar-25-mil-milhoes-em-2050>. Acesso: 07 jun. 2015.

# Capítulo 7

## *Estudo do efeito dos parâmetros operacionais para otimização do processo de eletrodeposição da liga Ni-W-Co*

*José Anderson Machado Oliveira*

*Anamélia de Medeiros Dantas Raulino*

*José Leonardo Costa Raulino*

*José Eudes Lima Santos*

*Ana Regina Nascimento Campos*

*Renato Alexandre Costa de Santana*

**Resumo:** O interesse na eletrodeposição de ligas metálicas justifica-se devido as excelentes propriedades características desses materiais, que possibilita sua aplicação em diferentes áreas tecnológicas e industriais. Ligas de metais do grupo do ferro (Ni, Co e Fe) com tungstênio exibem excelentes propriedades como, por exemplo, elevada resistência à corrosão, propriedades mecânicas, magnéticas e catalíticas para reações de evolução de hidrogênio, sendo, portanto, adequadas para diversas aplicações na engenharia. Neste trabalho estudou-se a eletrodeposição de uma liga ternária formada pelos metais níquel, cobalto e tungstênio. Utilizando um planejamento fatorial completo (central composite design - CCD) aliado à técnica de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), foi realizado um estudo sobre a influência dos parâmetros de operação densidade de corrente, temperatura e pH do banho, no intuito de avaliar as condições ótimas para obtenção da liga. Os resultados de composição química comprovaram a deposição da liga Ni-W-Co. O experimento 8, obtido nas condições operacionais otimizadas: 100 mA/cm<sup>2</sup>, 55 °C e pH 8, foi considerado o mais resistente à corrosão, pois apresentou a menor densidade de corrente de corrosão (1,48130 µA/cm<sup>2</sup>) e uma morfologia superficial homogênea e sem defeitos.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição, Ligas Metálicas, Corrosão.

## 1. INTRODUÇÃO

Revestimentos formados por ligas metálicas são uma excelente alternativa para substituição dos revestimentos tradicionais de cromo ou cádmio utilizados nas indústrias eletrolíticas. Entre essas ligas destacam-se os revestimentos de Ni-W que apresentam elevada dureza e resistência à corrosão, entre outras propriedades, em comparação aos revestimentos de níquel puro (ALJOHANI; HAYDEN, 2013). Os revestimentos de Ni-Co, devido a suas excelentes propriedades magnéticas, destacam-se na produção de materiais eletrônicos (ORIŇAKOVA et al., 2008). As ligas de Co-W por apresentarem excelentes propriedades catalíticas são também extensamente utilizadas na indústria, porém, devido sua menor proteção anticorrosiva em comparação com outras ligas binárias, o níquel tem sido acrescentado no banho eletrolítico para formar uma liga ternária de Ni-Co-W e, dessa forma, obter um material mais resistente à corrosão (FARZANEH; RAEISSI; GOLOZAR, 2010; ROSALBINO et al., 2014).

A eletrodeposição de tungstênio puro a partir de solução aquosa não tem sido conseguida com êxito (ALIMADADI et al., 2009). Esse impedimento pode ser explicado pela formação de uma camada de óxido sobre a superfície do cátodo impedindo a deposição adequada do tungstênio durante a eletrodeposição. Entretanto, a deposição do tungstênio na forma de ligas com metais do grupo do ferro em solução aquosa tem sido conseguida com êxito, por processo conhecido como codeposição induzida (TSYNTSARU et al., 2013; INDYKA et al., 2014). O interesse na deposição do tungstênio baseia-se nas suas excelentes propriedades, entre elas, destacam-se seu elevado ponto de fusão, elevada dureza, alta resistência à corrosão, ótimas propriedades magnéticas e catalíticas, entre outras (ELIAZ; SRIDHAR; GILEADI, 2005; ARGANARAZ et al., 2011; TSYNTSARU et al., 2013).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar e otimizar os parâmetros operacionais densidade de corrente, temperatura e pH do banho eletrolítico para obtenção da liga ternária formada pelos metais níquel, tungstênio e cobalto. A liga obtida foi caracterizada quanto a sua morfologia superficial, composição química e resistência à corrosão.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. ELETRODEPOSIÇÃO

Na preparação do banho eletrolítico utilizado no processo de eletrodeposição foram utilizados reagentes de alto grau de pureza analítica, dissolvidos em água destilada e deionizada. A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados na preparação do banho. O pH do banho foi ajustado utilizando ácido sulfúrico e/ou hidróxido de amônio.

Tabela 1: Composição química do banho eletrolítico.

Reagentes	Concentração (mol/L)
Sulfato de Níquel	0,1
Sulfato de Cobalto	0,1
Tungstato de Sódio	0,2
Citrato de Sódio	0,45
Dodecil Sulfato de Sódio	$5,89 \times 10^{-5}$

A eletrodeposição foi realizada sobre chapas de cobre com área superficial de aproximadamente 8 cm<sup>2</sup>. O eletrodo de trabalho passou por dois tratamentos antes do início da eletrodeposição, sendo um polimento mecânico com lixas de SiC em granulação decrescente de 400, 600 e 1200, em seguida, o eletrodo foi imerso em solução de NaOH (10%) para desengraxe da superfície, seguida por imersão em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1%) para remover qualquer resíduo de óxido remanescente e promover a ativação da superfície do eletrodo (SANTANA et al., 2007).

A eletrodeposição foi realizada sob controle galvanostático utilizando uma fonte externa da MINIPA (modelo MPL-1303M). Durante todo o processo de deposição o eletrodo foi submentido a uma rotação mecânica de 30 rpm, conferida por um eletrodo rotatório EG&G PARC 616. A temperatura do banho foi ajustada utilizando um termostato MTA Kutesz MD2. Em todos os experimentos foi utilizada uma carga de 300 C.

## 2.2. DESIGN EXPERIMENTAL

Na realização dos experimentos foi utilizado um planejamento experimental completo, central composite design (CCD). Associado ao planejamento experimental utilizou-se a técnica de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) com o objetivo de avaliar a influência simultânea das variáveis estudadas e, dessa forma, otimizar o processo de obtenção dos melhores eletrodepósitos (SANTANA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2015). A equação 1 expressa o número total de experimentos que devem ser realizados no planejamento experimental (CCD). O número de ensaios dependerá do número de fatores e, também, da quantidade de pontos centrais (HANG; QU; UKKUSURI, 2011; ZHONG et al., 2014).

$$N^{\circ}(\text{experimentos}) = 2^k + 2k + nc \quad [1]$$

Onde  $k$  representa os fatores (variáveis independentes) e  $nc$  o número de pontos centrais.

Os experimentos foram realizados em triplicata e em ordem aleatória para evitar ou minimizar erros sistemáticos. Para a análise dos resultados utilizou-se o software STATISTICA® na versão 8.0. A Tabela 2 apresenta os valores reais e codificados da matriz experimental utilizada neste trabalho, os valores foram definidos de acordo com a literatura (SANTANA et al., 2007; FARZANEH et al., 2010).

Tabela 2: Níveis reais e codificados do planejamento experimental (CCD).

Fatores	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	19,55	40	70	100	120,45
Temperatura (°C)	21,48	30	42,50	55	63,52
pH	3,98	5	6,5	8	9,02

## 2.3. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A análise de composição química dos depósitos obtidos foi feita pela técnica de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando um espectrômetro digital da SHIMADZU (modelo EDX-720). A morfologia dos eletrodepósitos foi avaliada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da TESCAN (modelo VEGA 3SBH) com Detector de EDS a seco da Oxford (modelo X-ACT IE150).

## 2.4. RESISTÊNCIA À CORROSÃO

A técnica de Polarização Potenciodinâmica (PP) foi utilizada para avaliar o comportamento corrosivo dos eletrodepósitos obtidos, utilizando um potenciostato/galvanostato PG STATE 30 da AUTOLAB. Para obtenção e tratamento dos dados utilizou-se o *software* NOVA na versão 1.9. Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram realizados em uma célula convencional composta pelo eletrodo de trabalho (cobre) revestido com o depósito obtido, apresentando uma área superficial exposta de aproximadamente 0,76 cm<sup>2</sup>, um eletrodo auxiliar de platina em formato de espiral e como referência utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). A velocidade de varredura para obtenção das curvas de PP foi de 1 mV.S<sup>-1</sup> em todos os experimentos. Os testes de corrosão foram realizados em solução de NaCl (3,5%) a temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação das interações entre as variáveis independentes e seus efeitos sobre as respostas foram analisadas com auxílio de um planejamento fatorial composto central, (CCD). Este tipo de planejamento utiliza pontos axiais ( $\alpha$ ) que são associados aos pontos centrais. Aliado ao planejamento experimental utilizou-se a técnica de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR); estas ferramentas possibilitam encontrar as condições ótimas de operação para obter depósitos de alta qualidade (DANTAS et al., 2013). A Tabela 3 apresenta a matriz experimental completa com as variáveis de entrada: densidade de corrente ( $j$ ), temperatura do banho (T) e pH; e os resultados (respostas): percentual em peso de níquel (wt% de Ni), percentual em peso de cobalto (wt% de Co), percentual em peso de tungstênio (wt% de W), potencial de

corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), utilizados na otimização do processo de eletrodeposição da liga Ni-W-Co.

Tabela 3: Matriz do planejamento experimental (central composite design).

Exp.	Níveis codificados e reais			Resultados				
	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	T(°C)	pH	Ni(wt%)	Co(wt%)	W(wt%)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (µA/cm <sup>2</sup> )
1	-1(40)	-1(30)	-1(5)	7,226	58,873	33,902	-807,30	5,72320
2	-1(40)	-1(30)	+1(8)	47,892	8,162	43,946	-675,88	1,71490
3	-1(40)	+1(55)	-1(5)	7,094	68,290	24,616	-806,66	9,85260
4	-1(40)	+1(55)	+1(8)	36,485	18,249	45,266	-821,91	11,6240
5	+1(100)	-1(30)	-1(5)	15,167	45,020	39,814	-825,69	7,24010
6	+1(100)	-1(30)	+1(8)	38,007	22,942	39,051	-741,10	4,17270
7	+1(100)	+1(55)	-1(5)	6,604	55,617	37,780	-844,48	47,9120
8	+1(100)	+1(55)	+1(8)	49,562	9,427	41,011	-650,41	1,48130
9	-α(19,55)	0(42,5)	0(6,5)	7,778	48,397	43,824	-906,59	10,1690
10	+α(120,45)	0(42,5)	0(6,5)	35,335	20,184	44,481	-839,75	9,82810
11	0(70)	-α(21,48)	0(6,5)	43,489	17,426	39,086	-686,72	2,78860
12	0(70)	+α(63,52)	0(6,5)	9,545	41,028	49,427	-915,24	19,7930
13	0(70)	0(42,5)	-α(3,98)	7,290	62,908	29,802	-855,40	12,0980
14	0(70)	0(42,5)	+α(9,02)	50,984	6,558	42,458	-666,91	3,72190
15	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	27,663	27,246	45,091	-791,49	1,79680
16	0(70)	0(42,5)	0(6,5)	30,280	23,556	46,164	-744,42	1,85090

O modelo matemático foi analisado pelo teste de variância (ANOVA) utilizando um nível de confiança de 95 % ( $P < 0,05$ ). Para validação e ajuste do modelo utilizou-se o teste de Fisher para análise de variância (ANOVA) e o coeficiente de regressão ( $R^2$ ). Assim, a influência das variáveis de entrada (densidade de corrente, temperatura do banho e pH) em função das variáveis de saída (composição química e resistência à corrosão), foram analisadas para estabelecer um modelo matemático de 2ª ordem representativo do sistema estudado (SANTANA et al., 2007; YINGNGAM; MONSCHEIN; BRANTNER, 2014; OLIVEIRA et al., 2015). Estas análises são apresentadas nas Tabelas 4 e 5. O coeficiente de regressão ( $R^2$ ) encontrado foi igual a 0,65969 e 0,60241 para o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), respectivamente.

Tabela 4: Resultados da ANOVA para potencial de corrosão.

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Densidade (mA/cm <sup>2</sup> )	17774,9	1	17774,9	4,16670	0,053401
(2) Temperatura (°C)	13493,6	1	13493,6	3,16310	0,089144
(3) pH	116061,2	1	116061,2	27,20652	0,000031
Interação (1 com 2)	4796,6	1	4796,6	1,12440	0,300477
Interação (1 com 3)	7976,7	1	7976,7	1,86987	0,185300
Interação (2 com 3)	771,9	1	771,9	0,18094	0,674701
Erro Residual	93850,5	22	4265,9		
Soma Total	275782,5	31			

Tabela 5: Resultados da ANOVA para densidade de corrente de corrosão.

Fontes	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática	F	P
(1) Densidade (mA/cm <sup>2</sup> )	78,619	1	78,6186	0,952506	0,339692
(2) Temperatura (°C)	564,006	1	564,0055	6,833224	0,015844
(3) pH	731,031	1	731,0309	8,856823	0,006971
Interação (1 com 2)	158,453	1	158,4533	1,919745	0,179772
Interação (1 com 3)	526,291	1	526,2906	6,376288	0,019277
Interação (2 com 3)	595,488	1	595,4881	7,214651	0,013495
Erro Residual	1815,852	22	82,5387		
Soma Total	4567,152	31			

Para estabelecer o modelo matemático foi considerado um valor de probabilidade de 95% de confiança como sendo satisfatório ( $P < 0,05$ ). Assim, a influência das variáveis de entrada sobre as respostas (potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão), foram expressas em função dos fatores independentes por um modelo matemático de 2ª ordem representado nas equações 2 e 3, onde  $x$  representa a densidade de corrente,  $y$  a temperatura e  $x*y$  é a interação entre as duas variáveis, com a variável pH constante.

$$E_{\text{corr}} = -764,21 + 25,51x - 11,58x^2 - 22,23y - 5,11y^2 + 17,31xy + 22,33*1,*x + 6,95*1,*y + 87,67 \quad [2]$$

$$I_{\text{corr}} = 8,23 + 1,70*x + 1,75*x^2 - 5,17*y + 1,74*y^2 + 3,15*1,*x - 5,74*x*y - 6,10*1,*y + 6,43 \quad [3]$$

De acordo com os resultados dos testes de corrosão (Tab. 3), observou-se que o experimento 8 apresentou a menor densidade de corrente de corrosão, sendo, portanto, o melhor nesse quesito, já o experimento 7 foi considerado o pior por apresentar o maior valor de  $I_{\text{corr}}$ . Dessa forma, estes experimentos foram selecionados para uma análise morfológica, para isto, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 1 e 2).

Figura 1: MEV da superfície da liga Ni-W-Co, a) 1000x e b) 3000x. Experimento 8 (densidade de corrente 100 mA/cm<sup>2</sup>, temperatura 55 °C e pH 8).

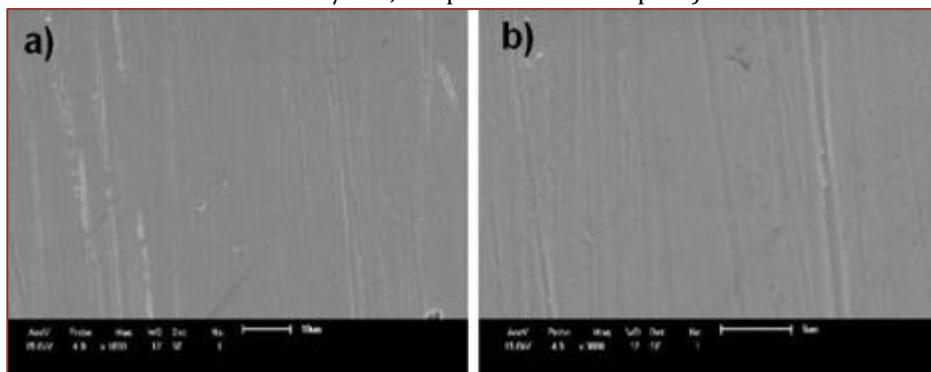
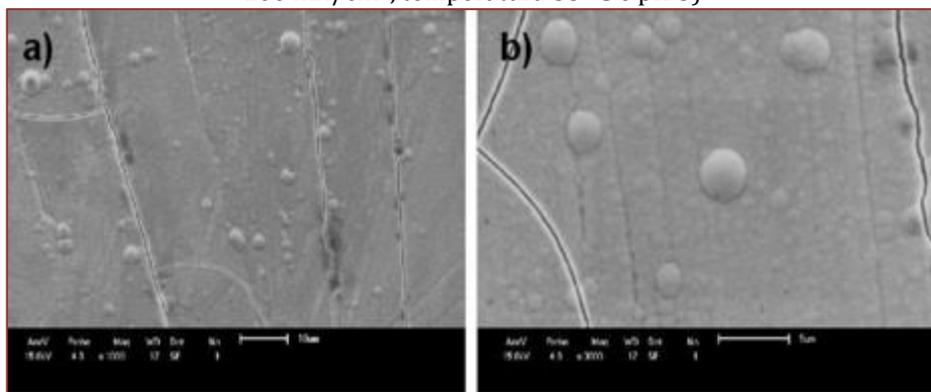


Figura 2: MEV da superfície da liga Ni-W-Co, a) 1000x e b) 3000x. Experimento 7 (densidade de corrente 100 mA/cm<sup>2</sup>, temperatura 55 °C e pH 5).



As imagens do experimento 8 (Fig. 1) mostram uma superfície consideravelmente lisa e sem a presença de trincas ou rachaduras, tal característica pode explicar o motivo pelo qual este foi o melhor experimento para densidade de corrente de corrosão. Uma análise detalhada das microscopias do experimento 7 (Fig. 2), mostra claramente a presença de trincas ou rachaduras, este fato pode explicar os piores resultados de  $i_{\text{corr}}$  apresentado por este experimento, pois o meio corrosivo pode ter acesso direto ao substrato se esses defeitos atingirem o mesmo. Nota-se, também, a presença de micronódulos neste experimento.

A literatura relata que revestimentos de Ni-Co-W obtidos em densidades de corrente inferiores a 50 mA/cm<sup>2</sup> apresentam uma morfologia esférica numa estrutura de colônia. Relatos afirmam que a adsorção de íons complexos ativos contendo tungstênio como espécies eletroquímicas ativas, contribuem diretamente para obtenção de morfologias variadas para revestimentos de Ni-Co-W (FARZANEH et al., 2011).

Outra contribuição importante da composição química dos depósitos, principalmente em relação à quantidade de tungstênio e cobalto na liga, refere-se à estrutura da mesma, pois, dependendo da proporção entre Co e W podem-se obter estruturas amorfas homogêneas ou heterogêneas apresentando diferentes estruturas de rede (GRABCHIKOV et al., 2009). O efeito das variáveis de entrada sobre a composição percentual em massa de níquel, cobalto e tungstênio nos depósitos é apresentado nas Figuras 3, 4 e 5, respectivamente. Observou-se nos testes estatísticos que o pH foi a variável mais significativa na composição percentual dos três metais, sendo portanto, a variável fixada para análise. A deposição de cobalto foi favorecida nos experimentos realizados em valores de pH baixo (5 ou inferior), já em valores de pH alto (6,5 ou superior) houve um favorecimento na deposição de níquel (Tab. 3).

Figura 3: Superfície de resposta do percentual em massa de níquel: densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs temperatura (°C).

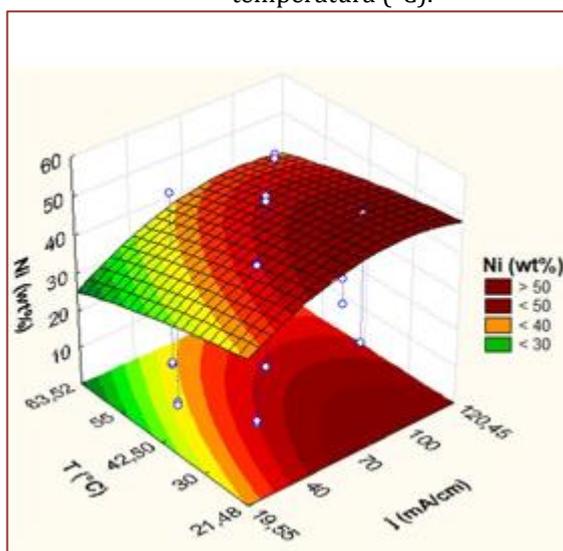


Figura 4: Superfície de resposta do percentual em massa de cobalto: densidade de corrente (mA/cm<sup>2</sup>) vs temperatura (°C).

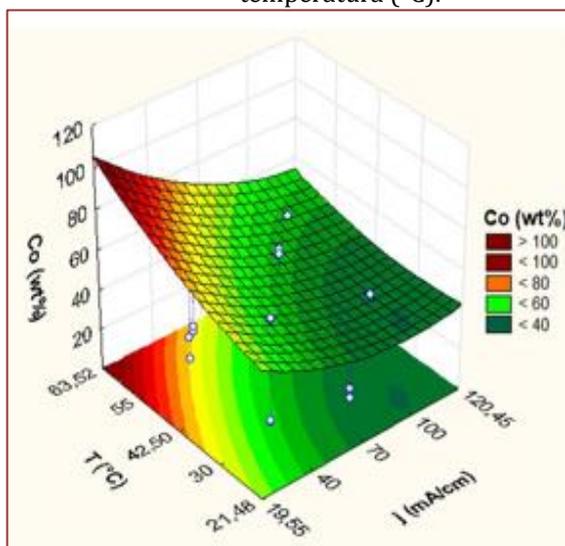
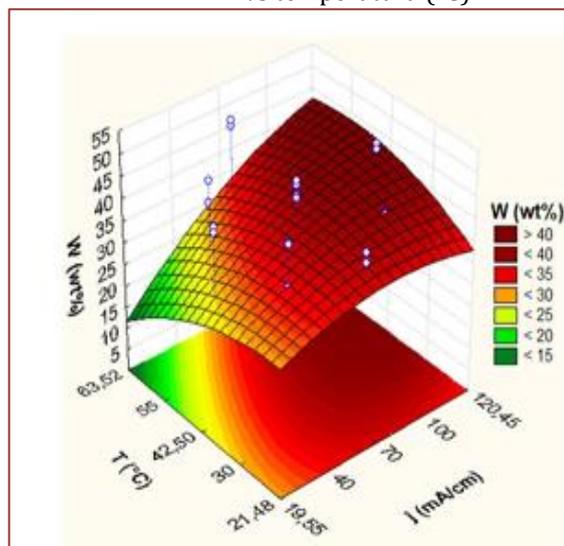


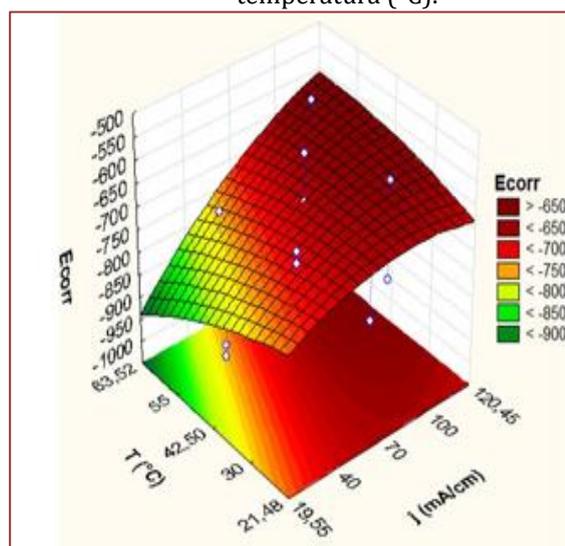
Figura 5: Superfície de resposta do percentual em massa de tungstênio: densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) vs temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).



O percentual de níquel aumenta com o aumento da densidade de corrente e com a diminuição da temperatura do banho. Já o percentual de cobalto aumenta com a diminuição da densidade de corrente e aumento da temperatura, ou seja, apresenta comportamento inverso ao observado para o níquel. Por fim, os maiores percentuais em massa de tungstênio foram obtidos na região central dos níveis estudados, tendo maior influencia em baixas temperaturas.

O efeito das variáveis de entrada sobre os resultados de corrosão (potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão) são apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

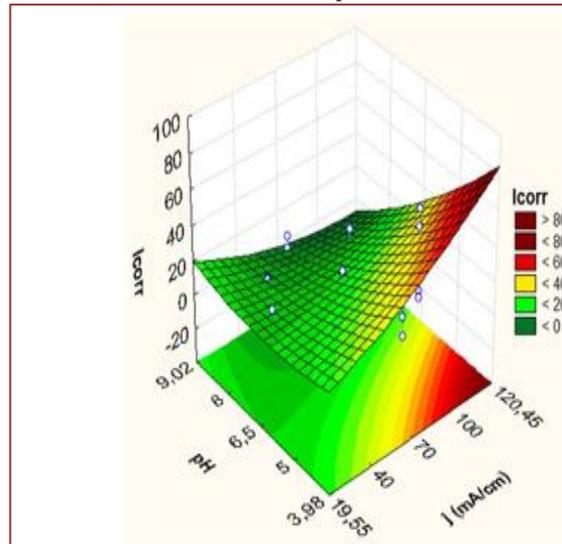
Figura 6: Superfície de resposta do potencial de corrosão: densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) vs temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).



Observa-se que os menores potenciais de corrosão foram obtidos com a diminuição da densidade de corrente e com o aumento da temperatura do banho. Já os maiores valores de  $E_{\text{corr}}$  (mais nobres) foram obtidos na região de alta densidade de corrente e em temperaturas elevadas. Note que o pH foi selecionado como variável fixa na análise tanto da composição percentual em massa quanto para o

potencial de corrosão, tal escolha deve-se aos resultados estatísticos obtidos do tratamento dos resustados, ANOVA (Tab. 4).

Figura 7: Superfície de resposta da densidade de corrente de corrosão: densidade de corrente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) vs pH.



De acordo com os resultados da ANOVA para os valores de densidade de corrente de corrosão (Tab. 5), observa-se que a temperatura do banho apresentou maior significância entre as variáveis estudadas, sendo, portanto, fixada para análise da superfície de resposta (Fig. 7). Nota-se que os menores valores de densidade de corrente de corrosão foram obtidos com o aumento do pH e diminuição da densidade de corrente de deposição, sendo os maiores valores de  $I_{corr}$  encontrados em altas densidade de corrente e em baixos valores de pH.

Considerando que os elementos cobalto e tungstênio interferem de maneira contrária na resistência à corrosão de ligas a base de níquel; e que o efeito da densidade de corrente de deposição sobre o tamanho de grãos e sobre a estrutura morfológica da superfície dos revestimentos de Ni-Co-W pode ser considerado negligenciável, pode-se esperar que a densidade de corrente de corrosão dos revestimentos sofra variação de acordo com a proporção dos elementos Co e W da liga (FARZANEH et al., 2011).

#### 4. CONCLUSÕES

Foram obtidos com sucesso revestimentos de Ni-W-Co seguindo os parâmetros operacionais utilizados neste trabalho. Observou-se que o pH influenciou diretamente na proporção percentual em massa de Ni, Co e W, sendo os maiores valores percentuais de Ni obtidos em pH auto e os maiores valores percentuais de Co obtidos em baixo pH. Os valores ótimos dos parâmetros operacionais obtidos para o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão foram: densidade de corrente de  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH 8 (Experimento 8).

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo apoio financeiro, ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) da UFCG/CES, onde os experimentos foram realizados. E ao laboratório de microscopia eletrônica do departamento de Engenharia Mecânica pelas medidas de MEV.

## REFERÊNCIAS

- [1] Alimadadi, H.; Ahmadi, M.; Aliofkhazraei, M.; Younesi, S. R. Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy. *Materials and Design*, v. 30, n. 4, p. 1356–1361, 2009.
- [2] Aljohani, T. A.; Hayden, B. E. A simultaneous screening of the corrosion resistance of Ni-W thin film alloys. *Electrochimica Acta*, v. 111, p. 930–936,
- [3] 2013.
- [4] Arganaraz, M. P. Q.; Ribotta, S. B.; Folquer, M. E.; GASSA, L. M.;
- [5] Benitez, G.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C. Ni-W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 5898–
- [6] 5903, 2011.
- [7] Dantas, A. M.; Santos, J. E. L.; Alves, J. J. N.; Campos, A. R. N.; Prasad, S. Otimização das condições de operação para eletrodeposição da liga Ni-W usando a metodologia de superfície de resposta. , v. 3, p. 148–154, 2013.
- [8] Eliaz, N.; Sridhar, T. M.; Gileadi, E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, v. 50, p. 2893–2904, 2005.
- [9] Farzaneh, M. A.; Raeissi, K.; Golozar, M. A. Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni-Co-W alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 489, p. 488–492, 2010.
- [10] Farzaneh, M. A.; Zamanzadghavidel, M. R.; Raeissi, K.; Golozar, M. A.; Saatchi, A.; Kabi, S. Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 13, p. 5919–5926, 2011.
- [11] Grabchikov, S. S.; Potuzhnaya, O. I.; Sosnovskaya, L. B.; Sheleg, M. U. Microstructure of amorphous electrodeposited Co-Ni-W films. *Russian Metallurgy (Metally)*, v. 2009, n. 2, p. 164–171, 2009.
- [12] Hang, Y.; QU, M.; Ukkusuri, S. Optimizing the design of a solar cooling system using central composite design techniques. *Energy and Buildings*, v. 43, n. 4, p. 988–994, 2011.
- [13] Indyka, P.; Beltowska-Lehman, E.; Tarkowski, L.; Bigos, A.; Garcialecina, E. Structure characterization of nanocrystalline Ni-W alloys obtained by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 590, p. 75–79, 2014.
- [14] Oliveira, A. L. M.; Costa, J. D.; Sousa, M. B. de; Alves, J. J. N.; Campos, A. R. N.; Santana, R. A. C.; Prasad, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 619, p. 697–703, 2015.
- [15] Oriňakova, R.; Oriňak, A.; Vering, G.; Talian, I.; Smith, R. M.; Arlinghaus, H. F. Influence of pH on the electrolytic deposition of Ni-Co films. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 3045–3050, 2008.
- [16] Rosalbino, F.; Maccio, D.; Saccone, A.; Scavino, G. Study of Co-W crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 0, p. 12448–12456, 2014.
- [17] Santana, R. A. C.; Campos, A. R. N.; Medeiros, E. A.; Oliveira, A. L. M.; Silva, L. M. F.; Prasad, S. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy. *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 9137–9144, 2007.
- [18] Tsyntsaru, N.; Cesiulis, H.; Donten, M.; Sort, J.; Pellicer, E.; Podlaha-Murphy, E. J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, v. 48, n. 6, p. 491–520, 2013.
- [19] Yingngam, B.; Monschein, M.; Brantner, A. Ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from *Cratogeomys formosum* ssp. *Formosum* leaves using central composite design and evaluation of its protective ability against H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced cell death. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, v. 7, n. Suppl 1, p. S497–S505, 2014.
- [20] Zhong, J.; Zhang, X.; Ren, Y.; Yang, J.; Tan, H.; Zhou, J. Optimization of *Bacillus subtilis* cell growth effecting jianpeptide production in fed batch fermentation using central composite design. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 17, n. 3, p. 132–136, 2014.

# Capítulo 8

## *Avaliação do efeito das variáveis densidade de corrente e temperatura nas propriedades da liga Zn-Ni-Fe obtida por eletrodeposição*

*José Anderson Machado Oliveira*

*José Eudes Lima Santos*

*Antonio Daniel Buriti de Macedo*

*Anamélia de Medeiros Dantas Raulino*

*Ana Regina Nascimento Campos*

*Renato Alexandre Costa de Santana*

**Resumo:** Revestimentos a base de zinco são utilizados em diversas aplicações tecnológicas e industriais. Ligas de zinco com metais do grupo 8B (Fe, Ni ou Co) têm sido utilizadas para amenizar problemas de corrosão em diferentes setores tecnológicos. Neste trabalho foi avaliado o efeito dos parâmetros operacionais densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico sobre as propriedades da liga ternária de Zn-Ni-Fe. Para otimização do processo de obtenção dos melhores revestimentos foi utilizado um planejamento fatorial completo ( $2^2$ ) associado à metodologia de superfície de resposta (MSR). Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto a sua composição química, morfologia superficial, eficiência de corrente e resistência à corrosão. A composição química dos revestimentos mostrou uma maior proporção de zinco em todos os experimentos confirmando o fenômeno de codeposição anômala descrito na literatura para ligas a base de zinco. A maior eficiência de corrente (86,39 %) foi observada no experimento 1, obtido utilizando a menor densidade de corrente ( $5 \text{ mA/cm}^2$ ) e a menor temperatura ( $30^\circ\text{C}$ ). O experimento 3, obtido nas seguintes condições operacionais: densidade de corrente de  $40 \text{ mA/cm}^2$ , temperatura de  $30^\circ\text{C}$  e pH 3,5, apresentou os melhores valores para resistência à polarização ( $3222 \text{ Ohm.cm}^2$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $1,098\text{E-}05 \text{ mA/cm}^2$ ), sendo, portanto, considerado o mais resistente à corrosão.

**Palavras-chave:** Liga de Zn-Ni-Fe, Eletrodeposição, Corrosão.

## 1. INTRODUÇÃO:

Revestimentos metálicos podem ser utilizados para diversas finalidades como, por exemplo, para melhorar as propriedades físicas e químicas de superfícies, melhorar propriedades catalíticas, melhorar o aspecto decorativo ou proteção contra processos corrosivos, entre outras finalidades. (SANTANA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2015).

Revestimentos de zinco, obtidos por eletrodeposição, são utilizados na indústria para proteção de aços e materiais ferrosos contra corrosão. No entanto, os revestimentos de zinco podem ser corroídos rapidamente, dependendo das condições onde o material estiver exposto, dessa forma, estudos têm sido realizados para desenvolver e melhorar as propriedades protetoras das camadas de zinco. Entre eles destacam-se o desenvolvimento de ligas de zinco com metais como ferro, níquel e cobalto que podem apresentar uma proteção superior contra corrosão (ABOU-KRISHA; ASSAF; EL-NABY, 2009; HEGDE; VENKATAKRISHNA; ELIAZ, 2010; ABOU-KRISHA, 2012; SRIRAMAN et al., 2013).

A literatura relata que a obtenção de ligas de zinco por eletrodeposição ocorre por um mecanismo de deposição anômala, pois, neste tipo de mecanismo, o metal menos nobre (zinco, neste caso) deposita-se preferencialmente em relação aos metais mais nobres (SOARES; SOUZA; KURI, 2006; ABOU-KRISHA et al., 2009; QIAO et al., 2013). Revestimentos de zinco têm sido utilizados nos setores automotivos e nas indústrias aeroespaciais, principalmente para substituição dos revestimentos de cádmio que apresentam elevada toxicidade. Ligas binárias de Ni-Zn apresentaram maior proteção anticorrosiva em comparação aos revestimentos de Zn puro, tal fato pode ser explicado pela formação de uma camada passiva rica em níquel que age como barreira protetora entre o material revestido e o meio corrosivo (SRIRAMAN et al., 2013; TOZAR; KARAHAN, 2013). Estudos relatam que revestimentos formados pela liga ternária de Zn-Ni-Fe apresenta propriedades superiores quando comparada com ligas binárias de Zn-Ni e Zn-Fe, principalmente em relação às propriedades anticorrosivas (ABOU-KRISHA et al., 2009; HEGDE et al., 2010).

Neste trabalho foram avaliados os efeitos dos parâmetros operacionais densidade de corrente e temperatura do banho eletrolítico, utilizando um planejamento fatorial completo ( $2^2$ ) associado à metodologia de superfície de resposta (MSR), para otimização do processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni-Fe obtida utilizando um banho com citrato de sódio como nova alternativa de agente complexante. Para definição dos melhores revestimentos, a liga obtida foi caracterizada quanto a sua resistência à corrosão, composição química e morfologia superficial.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS:

### 2.1 PREPARAÇÃO DO BANHO ELETROLÍTICO:

O banho eletrolítico utilizado na eletrodeposição da liga foi preparado com reagentes de grau analítico dissolvidos em água bidestilada. Os reagentes utilizados no banho e suas concentrações, estabelecidas de acordo com a literatura, são apresentados na Tabela 1. O pH foi ajustado para 3,5 utilizando ácido sulfúrico (50% v/v) (ABOU-KRISHA et al., 2009; ABOU-KRISHA, 2012).

Tabela 1. Composição química do banho eletrolítico.

Reagente	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )
Sulfato de zinco	0,1
Sulfato de níquel	0,06
Sulfato de ferro	0,03
Ácido bórico	0,2
Citrato de sódio	0,2

### 2.2 Eletrodeposição:

Os eletrodos de trabalho (substrato) utilizados foram chapas planas de cobre com área superficial de 8 cm<sup>2</sup>. Antes do início do processo de eletrodeposição, o eletrodo foi polido mecanicamente com lixas em granulação decrescente de 400, 600 e 1200, seguido de imersão em soluções de hidróxido de sódio (10% m/v), para desengraxe, e em ácido sulfúrico (1% v/v), para ativação da superfície do eletrodo. Em seguida, os eletrodos foram lavados com água destilada e imediatamente colocados no banho eletrolítico utilizado

na eletrodeposição. Após a deposição, as amostras foram lavadas com água destilada e secas (temperatura inferior a 50 °C). Para controle da corrente foi utilizada uma fonte de energia da MINIPA (modelo MPL-1303M). Uma malha cilíndrica oca de platina foi utilizada como contra eletrodo. Durante toda a eletrodeposição o eletrodo foi submentido a uma agitação mecânica de 30 rpm, conferida por um eletrodo rotatório (EG&G PARC 616). A temperatura do banho foi ajustada utilizando um termostato (MTA Kutesz MD2). Em todos os experimentos foi utilizada uma carga de 110 C.

### 2.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL:

Neste estudo foi utilizado um planejamento fatorial completo  $2^2$ , com dois pontos centrais (6 ensaios cada matriz) associado à metodologia de superfície de resposta (MSR) para otimização do processo de obtenção dos melhores revestimentos. Os parâmetros escolhidos foram: densidade de corrente e temperatura do banho. As variáveis foram avaliadas nos níveis inferior (-1), superior (+1) e central (0). As respostas utilizadas para quantificar os efeitos das variáveis foram: composição química e eficiência de corrente. A Tabela 2 apresenta os valores reais e codificados dos parâmetros operacionais utilizados no planejamento experimental. Os valores dos parâmetros foram definidos de acordo com a literatura (ABOU-KRISHA et al., 2009; RAHSEPAR; BAHROLOLOOM, 2009; HEGDE et al., 2010; ABOU-KRISHA, 2012). Os experimentos foram realizados em triplicata e em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos (OLIVEIRA et al., 2015) e um intervalo de confiança de 95% foi utilizado para calcular o erro experimental associado com as respostas individuais. A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando o software STATISTICA® versão 8.0.

Tabela 2. Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial  $2^2$ .

Variáveis	Nível -1	Nível 0	Nível +1
Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	5	22,5	40
Temperatura (°C)	30	45	60

### 2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MORFOLOGIA SUPERFICIAL:

A composição química dos revestimentos foi obtida por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva da SHIMADZU (modelo EDX-720). A morfologia superficial dos eletrodepósitos foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico da TESCAN (modelo VEGA 3SBH) com Detector de EDS a seco da Oxford (modelo X-ACT IE150).

### 2.5 EFICIÊNCIA DE CORRENTE (EC%):

O cálculo da eficiência de corrente (EC) foi realizado utilizando a equação 1:

$$EC = \frac{w}{EW * I * t} = \frac{w * F}{I * t} \sum \frac{ci * ni}{Mi} * 100 \quad (1)$$

Onde  $w$  é a massa medida do depósito (g),  $t$  o tempo utilizado na deposição (s),  $I$  a corrente total do processo (A),  $EW$  o peso equivalente da liga obtida (em gramas por equivalente),  $ci$  a fração em peso do elemento no depósito,  $ni$  o número de elétrons transferidos por cada átomo de metal da liga,  $Mi$  a massa atômica do elemento (g.mol<sup>-1</sup>) e  $F$  a constante de Faraday (96,485 C/mol) (SOARES et al., 2006; HEGDE et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2015).

### 2.6 ENSAIOS DE CORROSÃO:

Nos ensaios de corrosão foram utilizadas as técnicas de Polarização Potenciodinâmica (PP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). As medidas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato PG STATE 30 da AUTOLAB controlado pelos softwares GPES e FRA para as

análises de PP e EIE, respectivamente. Os ensaios foram realizados em um sistema composto pelo eletrodo de trabalho (cobre) revestido com a liga de Zn-Ni-Fe, com área superficial para análise de  $0,76 \text{ cm}^2$ , um eletrodo auxiliar de platina em formato de espiral e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, todos os potenciais foram referidos a esse eletrodo. O meio corrosivo utilizado nos ensaios foi uma solução de NaCl 3,5% (m/v) aerada, em temperatura ambiente de  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Antes das medidas todos os eletrodos foram colocados na solução de teste e o potencial de circuito aberto ( $E_{\text{PCA}}$ ) do cobre revestido com a liga Zn-Ni-Fe foi medido como uma função do tempo até valor constante. As medidas de PP foram realizadas da parte catódica para a anódica no intervalo de potencial de  $\pm 300 \text{ mV}$  em relação ao  $E_{\text{PCA}}$ . A velocidade de varredura para obtenção das curvas de PP foi de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Os ensaios de EIE foram realizados com um intervalo de frequência na ordem de  $10 \text{ kHz}$  a  $0,004 \text{ Hz}$  com uma amplitude de  $0,01\text{V}$  no potencial de circuito aberto ( $E_{\text{PCA}}$ ).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A eletrodeposição da liga Zn-Ni-Fe foi executada de acordo com as condições planejadas (Tabela 3) e indicam que todos os fatores foram variados simultaneamente. As respostas de composição química de zinco, níquel e ferro (percentual em massa do elemento, wt%) e eficiência de corrente (EC %) foram determinadas de acordo com o planejamento experimental.

Tabela 3. Matriz experimental com as variáveis e respostas do planejamento fatorial  $2^2$ .

Exp.	Densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Zn (wt.%)	Ni (wt.%)	Fe (wt.%)	EC (%)
1	-1(5)	-1(30)	95,0	4,0	1,0	86,39
2	-1(5)	+1(60)	94,0	5,0	1,0	18,92
3	+1(40)	-1(30)	82,0	6,0	12,0	69,44
4	+1(40)	+1(60)	82,0	12,0	6,0	78,01
5	0(22,5)	0(45)	88,0	7,0	5,0	77,99
6	0(22,5)	0(45)	87,0	7,0	6,0	77,30

A Figura 1 apresenta o efeito da densidade de corrente e da temperatura na composição química da liga. O aumento da densidade de corrente desfavoreceu a codeposição de zinco (Fig. 1a) em toda a faixa de temperatura estudada (30 a 60 °C), ou seja, nota-se que só a densidade de corrente influenciou na deposição do zinco. Na Figura 1b é visto que em altos valores de densidade de corrente (40 mA.cm<sup>-2</sup>) o aumento da temperatura favoreceu a codeposição do níquel. Para valores baixos de temperatura (30 °C) o incremento da densidade de corrente favorece a codeposição do ferro (Fig. 1c). Assim, em baixa densidade de corrente ocorre a deposição preferencial do metal menos nobre (codeposição anômala) e em alta densidade de corrente a dos metais mais nobres, neste caso, níquel e ferro.

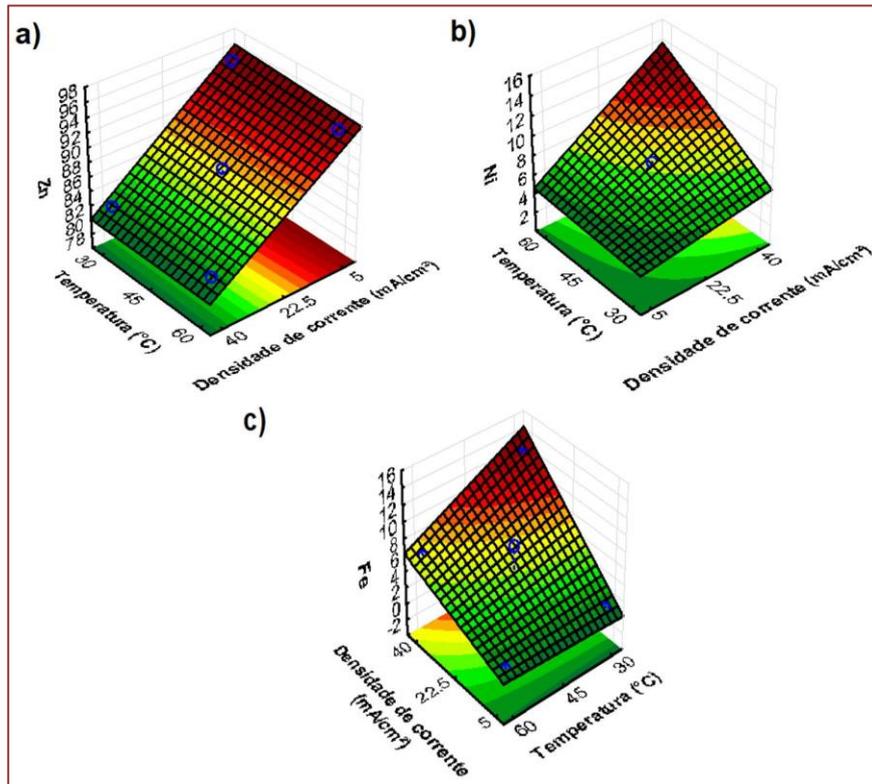
Ao estudar o efeito da temperatura no processo de eletrodeposição da liga Zn-Ni-Fe, Abou-Krishna et al., (2009) observaram que ao aumentar a temperatura, em uma faixa de valores semelhantes ao estudado neste trabalho, o conteúdo de zinco diminuiu, enquanto os conteúdos de ferro e níquel aumentaram. Os autores explicaram que a diminuição do conteúdo de zinco foi atribuída a evolução de hidrogênio na superfície do cátodo devido ao revestimento metálico depositado. Por outro lado, o aumento do conteúdo de ferro e níquel foi atribuído a uma diminuição no sobrepotencial de níquel e ferro em temperaturas elevadas. O efeito da redução do sobrepotencial de ferro com elevação da temperatura não foi observado neste estudo, mas é válido para explicar o comportamento de deposição de níquel com elevação da temperatura.

Hegde et. al., (2010) também observaram uma elevação na quantidade do metal do grupo do ferro (Fe e Ni) com o aumento na densidade de corrente do processo de eletrodeposição. Os autores concluíram que uma possível explicação para esse fenômeno está associado às mudanças de pH na região próxima à superfície do eletrodo, causada por mudanças na densidade aplicada, que podem modificar as estruturas dos complexos formados com os metais do grupo do ferro influenciando de forma significativa na composição do revestimento.

Resultados de composição química semelhantes foram relatados na literatura, onde obtiveram uma maior proporção de zinco em relação ao níquel e ferro, confirmando o fenômeno de codeposição anômala da liga

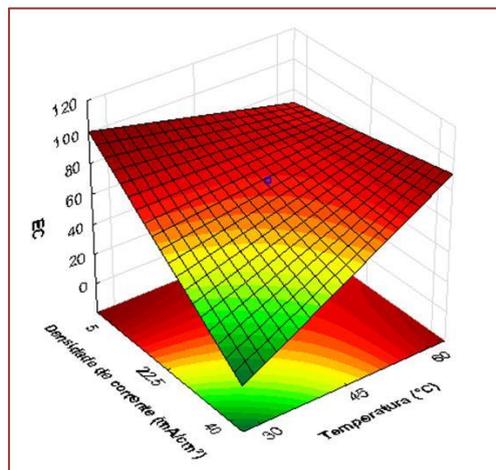
de Zn-Ni-Fe (OKI, 1996; SOARES et al., 2006; ABOU-KRISHA et al., 2009; HEGDE et al., 2010; ABOU-KRISHA, 2012).

Figura 1. Superfícies de resposta da composição química dos revestimentos da liga Zn-Ni-Fe em função da densidade de corrente e temperatura: a) Zn, b) Ni e c) Fe.



A Figura 2 mostra os efeitos da densidade de corrente e da temperatura sobre a eficiência de deposição.

Figura 2. Superfície de resposta mostrando o efeito da densidade de corrente e temperatura na eficiência de corrente (EC).

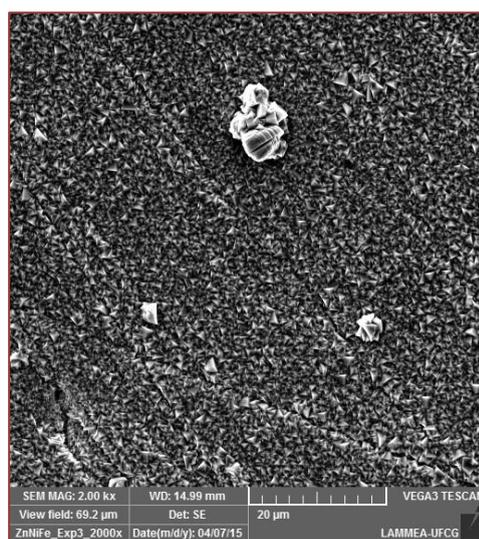


Pode ser visto na Figura 2 que existe um efeito de interação significativa entre os fatores densidade de corrente e temperatura. Em baixos valores de densidade de corrente, o aumento da temperatura conduz a uma leve diminuição da eficiência de deposição. Em altos valores de densidade de corrente, a tendência oposta é observada, pois a elevação da temperatura leva a um aumento da eficiência de deposição.

Abou-Krisha (2012) em seu estudo sobre o efeito do pH e densidade de corrente nas propriedades da liga Zn-Ni-Fe, também, observou comportamento semelhante, ou seja, os maiores valores de eficiência de corrente foram obtidos em baixos valores de densidade de corrente, enquanto em altos valores de densidade ocorreu uma diminuição da eficiência de deposição.

A Figura 3 apresenta as micrografias (MEV) da liga de Zn-Ni-Fe para o qual foram registrados os melhores resultados para resistência à corrosão (Exp. 3, Tab. 4).

Figura 3. MEV do melhor experimento para os ensaios de corrosão ( $R_p$  e  $I_{corr}$ ): Exp. 3 (40 mA/cm<sup>2</sup>, 30 °C, pH 3,5 e 30 rpm), ampliação de 2000 vezes.



A morfologia do depósito Zn<sub>82</sub>Ni<sub>6</sub>Fe<sub>12</sub> (Exp. 3) é caracterizada por cristais em forma piramidal triangular. Esta é uma morfologia típica de depósitos de ligas de Zn-Fe pulsadas (KONDO, 1990). Portanto, a deposição de níquel não influencia o processo de nucleação e crescimento dos núcleos que é controlada pela deposição de zinco e ferro. Não é possível observar a presença de falhas ou microfissuras que possam atingir a superfície do substrato (cobre).

A Figura 4 apresenta as curvas de PP dos revestimentos da liga Zn-Ni-Fe com maior (exp. 3) e menor (exp. 4) conteúdos de ferro, selecionados de acordo com os valores de resistência à polarização ( $R_p$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ). Estes valores foram extraídos das curvas de polarização utilizando a técnica de extrapolação das retas de Tafel e são apresentados na Tabela 4.

Figura 4. Curvas de PP da liga de Zn-Ni-Fe com diferentes conteúdos de níquel e ferro.

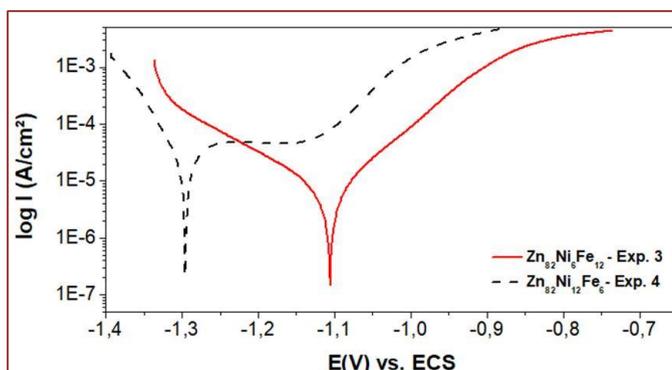
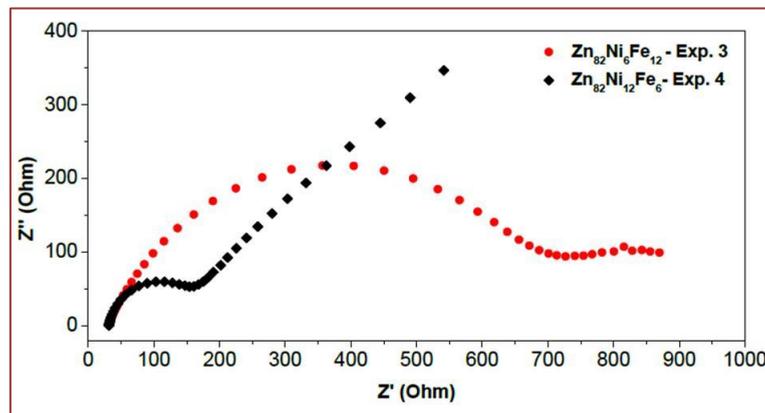


Tabela 4. Resultados dos ensaios de corrosão da liga de Zn-Ni-Fe.

Exp.	$R_p$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
1	678	2.273E-05
2	818,1	1.260E-05
3	3222	1.098E-05
4	263,2	8.319E-05
5	778	3.300E-05
6	622,5	4.747E-05

Observa-se, nas curvas de polarização (Fig. 4) um deslocamento no potencial de corrosão em direção a valores mais nobres com o aumento do conteúdo de ferro. Observa-se, também, uma região passiva no ramo anódica na curva de polarização do revestimento  $Zn_{82}Ni_{12}Fe_6$  na faixa de potencial de, aproximadamente, -1,25V a -1,15V seguida do aumento íngreme da corrente anódica que pode ser atribuído ao comportamento ativo da liga, ou seja, dissolução dos metais. Já o revestimento  $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$  não apresentou uma região passiva no ramo anódico na faixa de potenciais de varredura. Os resultados dos parâmetros de corrosão ( $R_p$  e  $I_{corr}$ ) confirmam o melhor desempenho do revestimento  $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$  contra a corrosão. Resultados de ensaios de corrosão semelhantes foram observados na literatura para ligas de Zn-Ni-Fe obtidas em condições operacionais semelhantes (ABOU-KRISHA et al., 2009; HEGDE et al., 2010; ABOU-KRISHA, 2012).

Para complementar os resultados observados nos experimentos de polarização foram realizados ensaios de EIE no potencial de circuito aberto (Figura 5).

Figura 5. Diagramas de Nyquist da liga de Zn-Ni-Fe no potencial de circuito aberto ( $E_{PCA}$ ).

Observa-se nos diagramas (Fig. 5) que o revestimento com maior conteúdo de ferro,  $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$  (Exp. 3), tem um diâmetro máximo do arco capacitivo maior em comparação ao revestimento com menor conteúdo de ferro,  $Zn_{82}Ni_{12}Fe_6$  (Exp. 4), isso significa que a resistência à corrosão do filme  $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$  é maior que a do revestimento  $Zn_{82}Ni_{12}Fe_6$ . Portanto, esse resultado é coerente ao observado nas curvas de polarização potenciodinâmica.

O diagrama do revestimento  $Zn_{82}Ni_6Fe_{12}$  (Exp. 3) apresenta um arco capacitivo que pode ser atribuído a um único processo de transferência de carga e a formação de um segundo arco menor sugerindo a possível formação de um segundo processo, não evidente, na região de baixas frequências. Já no diagrama do revestimento  $Zn_{82}Ni_{12}Fe_6$  (Exp. 4) em altas frequências o gráfico de impedância de Nyquist se reduz a um semicírculo e em baixas frequências um comportamento semelhante à impedância de Warburg se desenvolve. Comportamento semelhante foi observado por Baugh (BAUGH, 1979) ao estudar a corrosão de zinco puro em NaCl (1 mol.L<sup>-1</sup>) em pH 3,8.

#### 4. CONCLUSÃO:

Os revestimentos obtidos, seguindo os parâmetros operacionais utilizados neste trabalho, foram aderentes ao substrato e apresentaram coloração cinza escuro. Os resultados de composição química foram influenciados pela densidade de corrente, sendo observados traços de ferro ( $\pm 1$  wt.% de Fe) nos experimentos realizados na menor densidade de corrente ( $5 \text{ mA/cm}^2$ ), ou seja, o aumento da densidade de corrente favoreceu a codeposição do ferro. O maior conteúdo de zinco nos revestimentos para todos os valores de densidade de corrente e temperatura estudados confirmam a codeposição do tipo anômala.

A morfologia superficial observada para o melhor experimento (Exp. 3) foi característica de ligas onde o zinco apresenta maior proporção, sendo caracterizada por cristais em forma piramidal triangular. O experimento 3, obtido nas seguintes condições operacionais: densidade de corrente de  $40 \text{ mA/cm}^2$ , temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH 3,5, apresentou os melhores valores para resistência à polarização ( $3222 \text{ Ohm.cm}^2$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $1,098\text{E-}05 \text{ A/cm}^2$ ), sendo, portanto, o revestimento considerado mais resistente à corrosão.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro. Ao laboratório de eletroquímica e corrosão (LEC/UFCG/CES) e ao laboratório de microscopia eletrônica do departamento de engenharia mecânica (UFCG) pelas análises de MEV.

#### REFERÊNCIAS:

- [1] ABOU-KRISHA, M. M. Effect of pH and current density on the electrodeposition of Zn-Ni-Fe alloys from a sulfate bath. *Journal of Coatings Technology Research*, v. 9, n. 6, p. 775–783, 2012.
- [2] ABOU-KRISHA, M. M.; ASSAF, F. H.; EL-NABY, S. A. Electrodeposition and characterization of zinc-nickel-iron alloy from sulfate bath: Influence of plating bath temperature. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 13, n. 6, p. 879–885, 2009.
- [3] SANTANA, R. A. C.; CAMPOS, A. R. N.; PRASAD, S.; LEITE, V. D. Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 360–365, 2007.
- [4] BAUGH, L. M. Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral acid media pure zinc in solutions of various sodium salts. *Electrochimica Acta*, v. 24, n. 6, p. 657–667, 1979.
- [5] HEGDE, A. C.; VENKATAKRISHNA, K.; ELIAZ, N. Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 7, p. 2031–2041, 2010.
- [6] KONDO, K. Morphology and Microstructure of Pulse Electrodeposited by SEM. *ISIJ International*, v. 30, n. 6, p. 464–468, 1990.
- [7] YOUNAN, M. M.; FADALI, O. A.; ALY, I. H. M.; OKI, T. Polarization Phenomena During Zn-Ni-Fe alloy Electrodeposition in Acidic Chloride Bath. *Materials Transactions*, v. 37, n. 12, p. 1763–1767, 1996.
- [8] OLIVEIRA, A. L. M.; COSTA, J. D.; SOUSA, M. B. DE; ALVES, J. J. N.; CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 619, p. 697–703, 2015.
- [9] QIAO, X.; LI, H.; ZHAO, W.; LI, D. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. *Electrochimica Acta*, v. 89, p. 771–777, 2013.
- [10] RAHSEPAR, M.; BAHROLOLOOM, M. E. Study of surface roughness and corrosion performance of Ni/Zn-Fe and Zn-Fe/Ni compositionally modulated multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, n. 5, p. 580–585, 2009.
- [11] SOARES, M. E.; SOUZA, C. A. C.; KURI, S. E. Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 6, p. 2953–2959, 2006.
- [12] SRIRAMAN, K. R.; BRAHIMI, S.; SZPUNAR, J. A.; OSBORNE, J. H.; YUE, S. Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn – Ni Zn and Cd coatings. *Electrochimica Acta*, v. 105, p. 314–323, 2013.
- [13] TOZAR, A.; KARAHAN, I. H. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn-Ni alloy coatings. *Applied Surface Science*, v. 318, p. 15–23, 2013.

# Capítulo 9

## *Otimização do pré tratamento ácido da palha da cana-de-açúcar e hidrólise enzimática para futura produção de etanol de segunda geração*

*Vagner Marcelo Gomes*

*Melina Savioli Lopes*

*Rogério Adelino Sousa*

*Emília Savioli Lopes*

*Laura Plazas Tovar*

*Jaqueline Costa Martins*

**Resumo:** O objetivo do presente trabalho foi otimizar o pré-tratamento ácido da palha da cana-de-açúcar utilizando-se o planejamento experimental, posteriormente, na condição otimizada foi realizado uma hidrólise enzimática e verificado a conversão da celulose da biomassa em glicose. Para tal, o planejamento experimental utilizado foi um Delineamento Composto Central rotacional (DCCR)  $2^2$  com a adição de quatro pontos axiais e três repetições no ponto central. Os fatores avaliados na otimização foram: a concentração da solução de ácido sulfúrico (0,10 - 2,90 % m/v) e o tempo de pré-tratamento realizado em autoclave vertical a 120 °C e 1 Kgf/cm<sup>2</sup> por 14-55 minutos. As variáveis respostas definidas para a otimização foram: a massa de glicose liberada em função da massa de palha de cana-de-açúcar inicial do pré-tratamento, e a concentração de sólidos solúveis liberados medidos em graus Brix (°B). Os resultados mostraram que a condição otimizada para a liberação de glicose e também sólidos solúveis, foi a condição de ácido sulfúrico a 2,0% m/v de concentração com o tempo de 40 minutos em autoclave, onde foi obtida uma concentração de 0,194 g glicose/g de palha de cana-de-açúcar e 3,2 °B. Na hidrólise enzimática realizada com a enzima comercial Celluclast® 1,5L com carga de 15 FPU/g de biomassa, foi verificado uma digestibilidade de 68,71 % da celulose da palha da cana-de-açúcar utilizada, enquanto que 35,59 % da celulose total da biomassa foi convertida em glicose.

## 1. INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação global em relação à preservação do meio ambiente, aliada a limitação da oferta dos tradicionais combustíveis fósseis e do preço do petróleo, os governos tiveram a necessidade de elaborar políticas que contemplassem o investimento em combustíveis renováveis e sustentáveis (Tovar et al., 2017). Segundo Santos et al., 2012, a queima de combustíveis fósseis representa aproximadamente 82 % das emissões dos gases causadores do efeito estufa. O uso de biocombustíveis reduz a emissão de gases causadores do efeito estufa, além de ser uma alternativa economicamente viável aos combustíveis fósseis (Canilha, 2010).

Atualmente, o etanol é produzido utilizando-se matérias-primas sacaríneas ou amiláceas, como a cana-de-açúcar e o milho, respectivamente. Entretanto, a comunidade científica tem se empenhado em pesquisas com o intuito de desenvolver processos e baratear custos que visam o aproveitamento de resíduos lignocelulósicos de origem agrícolas, como palha e bagaço da cana-de-açúcar, palha de trigo, resíduos de milho, resíduos florestais, além do capim elefante. A palha da cana-de-açúcar é uma fonte de biomassa que apresenta um grande potencial de aplicação para a produção de etanol de segunda geração devido sua composição lignocelulósica com cerca de 40-44 % de celulose, 30-32 % de hemiceluloses, 22-25 % de lignina. Estima-se que de uma tonelada de palha de cana-de-açúcar com 40 % de celulose seja possível obter até 237 L de etanol (Santos et al., 2012).

## 2. MÉTODOS

Inicialmente a palha da cana-de-açúcar utilizada nestes experimentos foi coletada em um canalial da região de São João da Boa Vista – SP. Na caracterização química da palha da cana-de-açúcar, o teor de lignina foi determinado conforme Gouveia et al., 2009. Demais componentes foram determinados com base nos protocolos padronizados da National Renewable Energy Laboratory (NREL): cinzas (Sluiter et al., 2005a), extrativos (Sluiter et al., 2005b) e carboidratos estruturais (Sluiter et al., 2008).

O pré tratamento ácido da palha da cana-de-açúcar foi realizado com ácido sulfúrico diluído e em autoclave vertical a 120 °C e 1 Kgf/cm<sup>2</sup>, onde o tempo de pré tratamento e as faixas de concentrações definidas para o planejamento experimental, foram dispostas na Tabela 1. A carga de sólidos utilizada de palha de cana-de-açúcar foi de 5 % m/v.

Tabela 1 – Variáveis reais do planejamento experimental

Fatores	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
[H2SO4] (%)	0,10	0,50	1,50	2,50	2,90
Tempo (min)	14,00	20,00	35,00	50,00	56,00

Ao término do pré-tratamento, a fração sólida foi filtrada a vácuo e lavada com 60 mL de água destilada. Na fração líquida foi determinada a concentração de glicose pelo método do DNS descrito por Miller (1959) e a concentração de sólidos solúveis em °Brix utilizando-se um refratômetro de Abbe. Após a realização dos onze experimentos da matriz do planejamento experimental DCCR 2<sup>2</sup> com 4 pontos axiais e três repetições centrais (Tabela 2), os resultados foram avaliados estatisticamente em um intervalo de 95 % de confiança e foram construídas superfícies de respostas para as duas variáveis do planejamento experimental: massa de glicose liberada por massa de palha de cana-de-açúcar alimentada no pré tratamento, e massa de sólidos solúveis liberadas no pré-tratamento em °Brix.

Tabela 2 – Matriz do planejamento experimental

Experimentos	Variáveis codificadas	
	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (%)	Tempo (min)
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9 (C)*	0	0
10 (C)*	0	0
11 (C)*	0	0

C\*: Pontos centrais do planejamento experimental.

Na condição otimizada, o sólido filtrado foi lavado abundantemente com água destilada, intumescido em solução tampão citrato a 0,05 mol/L e pH 4,8 na temperatura de 4 °C durante 36 h. Após, na hidrólise enzimática foi adicionada 15 FPU/g de biomassa da enzima Celluclast® 1,5L, mantidas sob agitação constante a 150 rpm e temperatura de 50 °C durante 72 h em um shaker orbital. Os açúcares e os inibidores liberados após a hidrólise foram quantificados conforme o protocolo padrão da NREL (Sluiter et al., 2005c).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na caracterização química da palha da cana-de-açúcar utilizada neste trabalho encontram-se na Tabela 3, onde também foi realizado um comparativo com a palha de cana-de-açúcar proveniente de outras regiões do Brasil, e que foram encontradas por outros autores. Observou-se que os polímeros capazes de liberar açúcares fermentescíveis após as devidas hidrólises, compõem mais de 60% da massa bruta da matéria-prima. É possível verificar que o teor de celulose encontrado nesse trabalho (36,71 %) também foi praticamente encontrado por Pratto et al., 2014, que trabalhou com uma matéria-prima oriunda da região de Catanduva – SP. O teor de hemiceluloses encontrado nesse trabalho (24,85 %), foi menor que o observado por outros autores, enquanto que Moutta et al., 2013a, que trabalhou com palha de cana-de-açúcar da região de São Paulo – SP, obteve o maior índice encontrado (31,38 %) de hemiceluloses. O teor de lignina encontrado nesse trabalho (24,64 %), está dentro da faixa de concentração prevista por Santos et al., 2012 de 22-25 %. O teor de cinzas encontrado nesse trabalho (9,56 %), foi maior que o observado por outros autores, enquanto que Moutta et al., 2013b, que trabalhou com palha de cana-de-açúcar da região de Jataí – GO, obteve o menor índice encontrado (2,67 %) de cinzas. O teor de extrativos encontrados nesse trabalho (4,24 %), é um valor intermediário entre aqueles que foram encontrados por Moutta et al., 2013b e Pratto et al., 2014. A concentração dos componentes químicos estruturais de vegetais, sofrem variações de acordo com a região de plantio, clima, umidade, limitação de água e nutrientes pelo solo, idade do vegetal, entre outros (Lynd et al., 1969). A determinação dos teores de celulose e hemiceluloses que compõem a palha da cana-de-açúcar utilizada foram importantes para o cálculo do rendimento de açúcares fermentescíveis liberados após a etapa da hidrólise enzimática.

Tabela 3 – Comparativo da composição da palha da cana-de-açúcar in natura

Autores	Celulose %	Hemiceluloses %	Lignina %	Cinzas %	Extrativos %
Este trabalho	36,71 ± 3,16	24,85 ± 1,62	24,64 ± 0,84	9,56 ± 2,14	4,24 ± 1,75
SANTOS et al., (2012)	40 – 44	30 - 32	22 - 25	-	-
MOUTTA et al., (2013a)	29,39 ± 8,20	31,38 ± 2,88	26,00 ± 0,60	4,83 ± 0,10	12,65 ± 0,09
MOUTTA et al., (2013b)	29,25 ± 1,08	30,34 ± 3,43	29,90 ± 0,28	2,67 ± 0,14	8,41 ± 2,15
PRATO et al., (2014)	36,70	29,88	19,74	6,15	6,24

± Desvio padrão

Foi avaliado em cada condição do planejamento experimental a concentração de sólidos solúveis liberados durante o pré-tratamento e também a massa de glicose liberada por massa de palha de cana-de-açúcar. Os resultados obtidos, demonstrados na Tabela 4, revelam que na concentração de 2,5 % de ácido sulfúrico em um tempo de 20 minutos em autoclave, foram liberados 3,9 °B de sólidos solúveis em solução. Durante o pré-tratamento com ácido diluído é obtido uma fração líquida rica em hemiceluloses removidas da matriz celulósica da biomassa, e uma fração sólida constituída por lignina, além da celulose que será quebrada em glicose na etapa de hidrólise. A menor concentração de sólidos solúveis foi obtida na condição de 0,10 % de ácido sulfúrico em um tempo de 35 minutos em autoclave, o que revela a necessidade no aumento da concentração do ácido para promover a solubilização das hemiceluloses e garantir o tratamento adequado da palha da cana-de-açúcar para a etapa de hidrólise. Observa-se também que a maior concentração de glicose foram obtidas nas condições centrais do planejamento experimental, onde utilizou-se sulfúrico a 1,50% com 35 minutos de autoclave (ensaios 9, 10 e 11).

Tabela 4 – Variáveis respostas do DCCR

Experimento	°B	g glicose / g palha
1	1,7	0,099
2	3,9	0,207
3	1,9	0,145
4	3,5	0,24
5	0,6	0,062
6	2,9	0,214
7	2,8	0,128
8	2,8	0,198
9 (C)*	2,9	0,224
10 (C)*	3	0,221
11 (C)*	2,9	0,223

C\*: Pontos centrais do planejamento experimental.

Realizando-se as análises estatísticas para os resultados das variáveis respos apresentados na Tabela 4, verificou-se que a condição otimizada para a liberação de glicose e também sólidos solúveis, foi a condição de ácido sulfúrico a 2,0 % m/v de concentração com o tempo de 40 minutos em autoclave, onde foi obtida uma concentração de 0,194 g glicose/g de palha de cana-de-açúcar e 3,2 °B. As análises estatísticas realizadas demonstraram que a concentração de ácido sulfúrico (linear e quadrático) e tempo de autoclave (linear e quadrático) foram estatisticamente significativos (pela análise do p-valor) em um intervalo de confiança de 95 % para a variável resposta massa de glicose por massa de palha de cana-de-açúcar; enquanto que para a variável concentração de sólidos solúveis, apenas a concentração de ácido sulfúrico (linear e quadrático) foram estatisticamente significativos. Além disso, a análise da ANOVA (análise de variância) demonstrou que o modelo previsto é estatisticamente significativo com R<sup>2</sup> de

96,77 % para a variável resposta massa de glicose por massa de palha de cana-de-açúcar (Tabela 5), e 92,59 % para a variável concentração de sólidos solúveis (Tabela 6).

Tabela 5 – ANOVA da variável massa de glicose por massa de palha de cana-de-açúcar

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor
Regressão	0,0346	4	0,0087	47,18	0,0001
Resíduos	0,0011	6	0,0002		
Falta de ajuste	0,0011				
Erro puro	0,0000				
Total	0,0357	10			
R <sup>2</sup> = 96,90%; F <sub>0,95;4,6</sub> = 4,53					

Tabela 6 – ANOVA da variável sólidos solúveis

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	p-valor
Regressão	7,6911	2	3,8456	50,38	0,00005
Resíduos	0,6107	8	0,0763		
Falta de ajuste	0,604				
Erro puro	0,0067				
Total	8,3018	10			
R <sup>2</sup> = 92,64%; F <sub>0,95;2,8</sub> = 4,46					

Pela análise das ANOVA, observou-se também que o F calculado para as duas variáveis respostas são maiores que o F tabelado, confirmando em ambos os casos a significância dos modelos matemáticos propostos. Com isso, foram obtidas as superfícies de respostas e suas respectivas equações que representam o modelo proposto.

Na Figura 1 estão representadas as superfícies de respostas encontradas para as variáveis do planejamento experimental. Para a variável massa de glicose por massa de palha de cana-de-açúcar (Figura 1a) foi obtida a Equação 1, enquanto que para a variável resposta sólidos solúveis (Figura 1b) foi obtida a equação 2. Observando-se ambas superfícies de resposta, infere-se que a condição experimental otimizada é dada pela concentração de ácido sulfúrico a 2 % com um pré tratamento de 40 minutos.

$$\text{Glicose(g/L)} = 0,223 + 0,052 \cdot C - 0,037 \cdot C^2 + 0,022 \cdot t - 0,024 \cdot t^2 \quad (1)$$

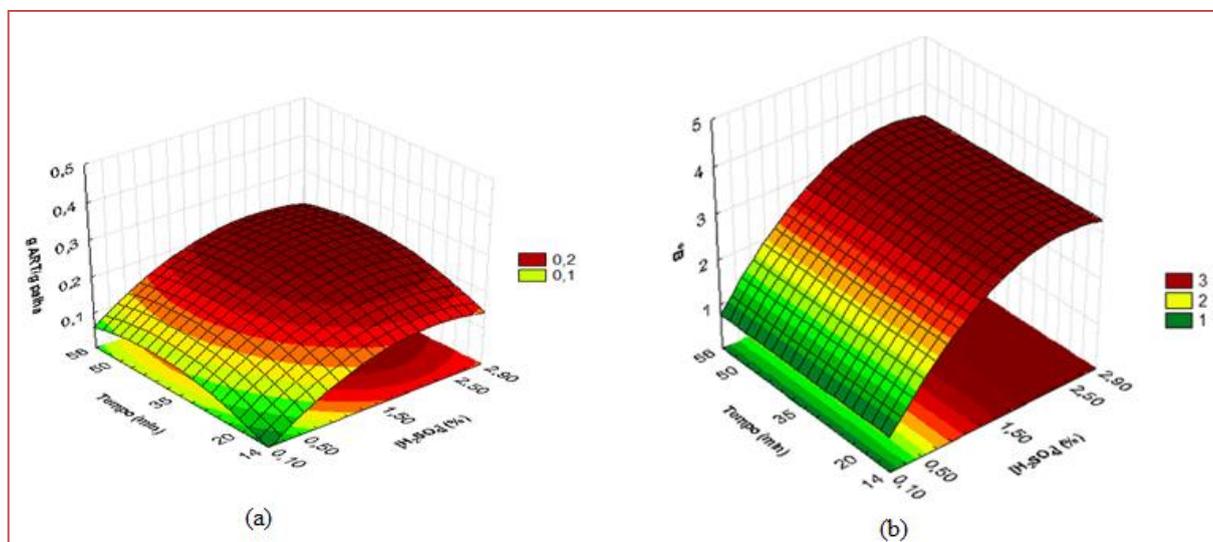
$$\text{°B} = 2,892 + 0,882 \cdot C - 0,488 \cdot C^2 \quad (2)$$

Onde:

C: concentração de ácido sulfúrico, em % em massa

t: tempo, em minutos

Figura 1 – Superfície de resposta para as variáveis respostas: (a) variável massa de glicose por massa de palha de cana-de-açúcar. (b) variável sólidos solúveis



Para avaliar a eficácia do modelo proposto pelo planejamento experimental, realizou-se um pré-tratamento na condição ótima fornecida pela superfície de contorno: ácido sulfúrico a 2 % e tempo de 40 min. Nesta condição observou-se a liberação de 0,194 g glicose/g palha, sendo uma concentração equivalente a 97% do esperado (0,2 g glicose/ g palha) de acordo com a superfície de contorno gerada pelo modelo. Para a variável resposta: concentração de sólidos solúveis ( $^{\circ}$ B) do licor do pré-tratamento, foi obtido uma concentração de 3,2  $^{\circ}$ B, sendo também um resultado satisfatório, pois a concentração estimada pelo modelo é 3  $^{\circ}$ B. Avaliou-se também, e de forma isolada, a influência do tempo de pré-tratamento nas duas variáveis respostas deste trabalho. Para a realização deste teste, fixou-se a concentração da solução de ácido sulfúrico em 2 % (m/V), que é a concentração ótima verificada nos dois planejamentos experimentais, e variou-se o tempo de pré-tratamento no intervalo de -1 até +1 do planejamento experimental, ou seja, testou-se os tempos: 20, 35 e 50 minutos de pré-tratamento. Este teste foi feito pelo fato de a variável tempo ter sido estatisticamente significativa apenas na variável resposta massa de glicose por grama de palha de cana de açúcar, e não sendo significativa para a liberação de sólidos solúveis em  $^{\circ}$ B. Os resultados obtidos (Tabela 7) ratificam que a liberação de sólidos solúveis em  $^{\circ}$ B não sofre influência do tempo de pré-tratamento, devido à baixa variação de concentração observada. Porém, para a variável massa de glicose por grama de palha de cana de açúcar, observou-se uma amplitude de variação de apenas 0,005 g glicose/ g palha, o que demonstra que apenas a concentração da solução de ácido sulfúrico tem influência nas variáveis repostas avaliadas neste trabalho.

Com isso, observa-se que no tempo de 20 minutos a reação já havia atingido o estado estacionário, o que justifica a baixa variação observada nas variáveis respostas, mesmo alternando-se o tempo reacional.

Tabela 7 – Influência do tempo no planejamento experimental

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] %	Tempo (min)	g glicose/g palha	$^{\circ}$ B
2	50	0,273	3,5
	35	0,275	3,3
	20	0,270	3,5

A palha da cana-de-açúcar pré-tratada na condição ótima fornecida pelos planejamentos experimentais (concentração de ácido sulfúrico a 2% m/v por 40 minutos em autoclave), foi submetida à hidrólise enzimática utilizando-se a enzima comercial Celluclast® 1,5 L, com a carga enzimática de 15 FPU/g de biomassa. Os resultados de concentrações de açúcares redutores obtidos após 72 h de hidrólise encontram-se na Tabela 8. É possível observar que houve a hidrólise de aproximadamente 14 g/L de glicose da celulose contida na estrutura da biomassa. Obteve-se também 4,67 g do polímero celobiose, que consiste na união de duas moléculas de glicose. A grande quantidade de celobiose não convertida em

glicose obtida nesse ensaio pode ser atribuída à baixa concentração de B-glicosidases na enzima Celluclast® 1,5 L. Ressalta-se que para haver a hidrólise completa da celulose da biomassa, é necessário a ação sinérgica de endoglucanases, exoglucanases além de B-glicosidases.

Nos resultados da Tabela 8, também é possível observar a identificação de uma pequena quantidade de arabinose (0,080 g/L), o açúcar xilose não foi identificado. Foram identificados os ácidos fórmico (0,173 g/L) e levulínico (0,027 g/L), que são obtidos pela decomposição das hemiceluloses e celulose, respectivamente. Ácido acético não foi identificado. A baixa concentração de inibidores é importante para que não caia o rendimento da conversão de celulose em glicose, além de não intoxicar os microorganismos fermentadores durante a etapa de fermentação.

Tabela 8 – Concentração de açúcares e inibidores após hidrólise enzimática

Enzima	Celobiose (g/L)	Glicose (g/L)	Arabinose (g/L)	Ácido Fórmico (g/L)	Ácido Levulínico (g/L)
Celluclast®	4,670	13,998	0,080	0,173	0,027

A digestibilidade percentual da celulose da biomassa após a hidrólise enzimática foi calculada utilizando-se a Equação 3, onde foi verificado que 68,71 % da celulose inicial da palha da cana-de-açúcar foi transformada em outros componentes.

$$D = \frac{GLC}{1,11 * F_{cellwo} * I_{wo}} * 100 \quad (3)$$

Onde:

GLC: Concentração de glicose após hidrólise enzimática em g/L.

F<sub>cellwo</sub>: Fração de celulose contida na biomassa (proveniente da análise de caracterização da matéria-prima).

I<sub>wo</sub>: Concentração inicial de substrato na hidrólise em g/L.

A partir do resultado da digestibilidade da celulose, foi calculado o rendimento global de conversão de celulose em glicose utilizando-se a Equação 4. Para tal, foi necessário conhecer a fração de palha de cana-de-açúcar recuperado após o pré-tratamento, que é a carga de sólidos que inicia a hidrólise enzimática. Deste modo, o sólido residual de uma amostra pré-tratada na condição ótima dos planejamentos experimentais foi filtrado à vácuo em um papel de filtro previamente seco e de massa conhecida, lavado abundantemente com água destilada, seco em estufa a 105 °C por 24 h e por fim, pesado novamente para o cálculo da porcentagem de sólidos remanescentes. Neste experimento, foi recuperado 51,8 % da palha da cana-de-açúcar após pré-tratamento. Com isso, o rendimento global de conversão de celulose em glicose foi de 35,59 %.

$$Y_{GLC} = D * F_{sol\_rec} \quad (4)$$

Onde:

D: Digestibilidade percentual da celulose calculada anteriormente pela equação 3.

F<sub>sol\_rec</sub>: Fração de sólidos recuperados após pré-tratamento.

No trabalho de Schultz et al., 2014, realizaram um planejamento experimental semelhante ao deste trabalho, porém para a otimização do pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar com uma carga de sólidos de 1:10. Após realizar uma hidrólise enzimática em todos os sólidos pré-tratados, fixando uma carga enzimática de Cellic® CTec3 (Novozymes) em 15 FPU/g de biomassa, a 50 °C durante 48 h, foi

verificado que a condição ótima de pré-tratamento para o bagaço da cana-de-açúcar foi a condição onde utilizou-se ácido sulfúrico a 1,5 % com um tempo de autoclave de 56 min. Nesta condição, a conversão máxima de celulose em glicose obtida após 48 h de hidrólise foi de 42,1 %. Moutta et al., 2013a, realizaram um pré-tratamento hidrotérmico em palha de cana-de-açúcar com uma carga de sólidos de 1:10. Após, realizou uma hidrólise enzimática também com Celluclast® 1,5 L suplementada com a enzima Novozym 188  $\beta$ -glucosidase. Foi verificado após 24 h de hidrólise a liberação de 17,20 g/L de glicose com um rendimento global de 84,40 %.

Provavelmente, o maior rendimento verificado por Moutta et al., 2013a, foi devido a adição da enzima Novozym 188  $\beta$ -glucosidase que têm a função de quebrar a celobiose em glicose.

#### 4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, a palha da cana-de-açúcar utilizada nos experimentos pode ser caracterizada quantitativamente, onde foram constatadas variações na sua composição química que podem ser justificadas pela variação da região de plantio da cana-de-açúcar, do clima, da umidade local, limitação de água e nutrientes do solo, idade do vegetal, entre outros.

Os resultados obtidos na etapa do pré-tratamento foram satisfatórios, onde a condição otimizada encontrada para a liberação de glicose e também sólidos solúveis, foi a condição onde utilizou-se ácido sulfúrico a 2,0 % m/v de concentração com o tempo de 40 minutos em autoclave, onde obteve-se uma concentração de 0,194 g glicose/g de palha de cana-de-açúcar e 3,2 °B.

Na hidrólise enzimática realizada com a enzima comercial Celluclast® 1,5L com carga de 15 FPU/g de biomassa, foi verificado uma digestibilidade de 68,71 % da celulose da palha da cana-de-açúcar utilizada, enquanto que 35,59 % da celulose total da biomassa foram convertidas em glicose. Altas concentrações de glicose são desejadas para que durante a fermentação com *Saccharomyces cerevisiae* seja produzido etanol. Foi observado também que maiores concentrações de glicose poderiam ter sido alcançadas nestes experimentos, com a adição de enzimas com atividades  $\beta$ -glicosídicas, onde a grande quantidade de celobiose produzida (4,67 g/L) também seria convertida em glicose.

Deste modo, foi demonstrado que a palha da cana-de-açúcar é uma biomassa com grande potencial para a produção de etanol de segunda geração e sua utilização para este fim permite a ampliação da produção de etanol por hectare de plantio sem a necessidade de aumento da área de cultivo.

#### REFERÊNCIAS

- [1] CANILHA, L. Sacarificação da biomassa lignocelulósica através de pré hidrolise acida seguida por hidrolise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. *Revista Analytica*, n. 44, p. 48-53, 2010.
- [2] GOUVEIA, E. R., NASCIMENTO, R. T. do., SOUTO-MAIOR, A. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. *Química Nova*, v. 32, n.6, p.1500-1503, 2009.
- [3] LYND, L. R., ELANDER, R. T., WYMAN, C. E. Likely features and costs of mature biomass ethanol technology. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 57, n.58, p.741– 761, 1996.
- [4] MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.
- [5] MOUTTA, R. O. et al. Comparative response and structural characterization of sugarcane bagasse, straw and bagasse-straw 1:1 mixtures subjected to hydrothermal pretreatment and enzymatic conversion. *Microbial & Biochemical Technology*, v. 5, S12:005, 2013a.
- [6] MOUTTA, R. O.; LEITÃO, V. S. F.; BON, E. B. da S. Enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse and straw mixtures pretreated with diluted acid. *Biocatalysis and Biotransformation*, v. 32, n.1, p. 93-100, 2013b.
- [7] PRATTO, B. et al. Estudo cinético da etapa de hidrólise enzimática da palha da cana-de-açúcar: efeito da velocidade de agitação e da concentração de substrato. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014, Florianópolis. *Anais...Florianópolis*, Blucher, 2014.
- [8] SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, v. 35, p. 1004-1010, 2012.
- [9] SCHULTZ, E. L. et al. Otimização do pré-tratamento ácido do bagaço de cana-de-açúcar para a obtenção de açúcares fermentescíveis. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014, Florianópolis. *Anais...Florianópolis*, Blucher, 2014.

- [10] SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D. Determination of Ash in Biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-8, 2005a.
- [11] SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D. Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-12, 2005c.
- [12] SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-16, 2008.
- [13] SLUITER, A., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D. Determination of Extractives in Biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-12, 2005b.
- [14] TOVAR, L. P. et al. Prediction of overall glucose yield in hydrolysis of pretreated sugarcane bagasse using a single artificial neural network: good insight for process development. *Journal of Chemical and Biotechnology*, doi:10.1002/jctb.5456, 2017.

# Capítulo 10

## *Síntese de celulases por *Aspergillus sp.* FSDE16 e Hidrólise Enzimática do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado*

*Amanda Letícia de Carvalho Cardoso*

*Felipe Augusto Santos*

*Sharline Florentino de Melo Santos*

**Resumo:** Os materiais lignocelulósicos vêm sendo objeto de estudo como fonte renovável de energia. O bagaço de cana-de-açúcar é um dos resíduos agroindustriais disponíveis em maior quantidade. As celulases hidrolisam a celulose presente na biomassa lignocelulósica à açúcares fermentescíveis para produção de etanol de segunda geração. O pré-tratamento desta biomassa facilita a hidrólise enzimática. O objetivo deste trabalho foi avaliar a hidrólise enzimática do bagaço de cana pré-tratado quimicamente utilizando enzimas produzidas pelo fungo FSDE16 no cultivo em estado sólido. Foi realizado o cultivo com 60% de farelo de trigo com 40% de bagaço de cana, enriquecido com sulfato de amônio 1% (m/m<sub>H2O</sub>), concentração de inóculo de 10<sup>6</sup> esporos/g, durante 5 dias à 33°C. Em seguida, foi realizado o estudo da melhor temperatura de secagem do fermentado: 50, 60, 70, 80 e 90°C. Após, foi realizado o pré-tratamento do bagaço de cana com NaOH 3% (m/v) na razão 1:20 sólido/líquido à 121°C por 90 minutos. Então, foi realizada a hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado, razão 1:20 sólido/líquido, à 50°C, pH 4,8, 150 rpm, o fermentado sólido como carga enzimática, variando a proporção pré-tratado/fermentado em 1:1, 1:2 e 2:1. O melhor resultado de atividade enzimática foi para a temperatura de secagem de 60°C, com um valor de 1,81 FPU/g. Para a desativação do microrganismo o melhor resultado da temperatura foi 90°C. Para a hidrólise enzimática, nos três casos o comportamento da curva de concentração de ART foi semelhante, obtendo-se o pico máximo em 8 horas com um valor de aproximadamente 5,0 g/L.

**Palavras-chave:** Bagaço de cana-de-açúcar, Hidrólise enzimática, Cultivo em estado sólido.

## 1. INTRODUÇÃO

Muitos pesquisadores através de grandes esforços vêm desenvolvendo métodos a fim de encontrar rotas tecnológicas para reutilização de resíduos agroindustriais através da conversão destes em produtos de interesse (GASPAROTTO et al., 2014). Dentre estes resíduos destaca-se o bagaço de cana-de-açúcar por estar disponível em grande quantidade nas usinas sucroalcooleiras (CATELAN e PINOTTI, 2019). Os resíduos agroindustriais são basicamente compostos lignocelulósicos, sendo constituídos majoritariamente de celulose, hemicelulose e lignina (FREIRE et al., 2014).

O etanol de segunda geração ou bioetanol, surgiu como uma alternativa de fonte renovável em substituição aos combustíveis fósseis, pois enquanto o etanol de primeira geração provém de compostos amiláceos ou sacarose da cana-de-açúcar, o bioetanol pode ser gerado através de açúcares fermentescíveis presentes nestes resíduos agroindustriais. Para que isto aconteça, o material precisa passar pelo processo de hidrólise para que ocorra a quebra da celulose em açúcares fermentescíveis, como a glicose (SALOMÃO, 2017).

Em geral, os materiais lignocelulósicos apresentam uma estrutura complexa e compacta sendo necessário submeter esta biomassa a pré-tratamentos físicos e químicos antes da sua hidrólise para produção do etanol. Esta etapa é responsável pela remoção da lignina e hemicelulose, redução da cristalinidade da celulose e aumento da porosidade do material, de maneira a tornar a celulose susceptível à hidrólise (RABELO, 2010).

A hidrólise enzimática é a rota biológica mais utilizada para hidrolisar a celulose à glicose. É uma reação heterogênea, catalisada por enzimas, possui alta especificidade, gera menos inibidores do que a hidrólise ácida, além de gerar produtos menos degradantes ao meio ambiente (NUNES et al., 2013). As celulasas são enzimas eficientes na degradação da celulose, sendo as mais comuns neste tipo de processo. Estas enzimas podem ser produzidas por diversos microrganismos, mas os fungos apresentam maiores rendimentos para a produção de celulasas (CATELAN e PINOTTI, 2019).

Uma das formas de se obter estas enzimas a baixo custo é através do cultivo em estado sólido (CES). O CES trata-se do crescimento de microrganismos em substratos sólidos na ausência de água livre, sendo de maior vantagem que a fermentação submersa devido à capacidade de simular o habitat natural de fungos (RODRÍGUES-ZÚÑIGA et al., 2011).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado quimicamente com solução de NaOH 3% (m/v) utilizando enzimas produzidas pelo fungo *Aspergillus* sp. FSDE16 por cultivo em estado sólido utilizando farelo de trigo e bagaço de cana *in natura* como substratos.

## 2. METODOLOGIA

**Produção de celulasas:** Foi utilizado o fungo *Aspergillus* sp. FSDE 16. Este fungo foi isolado do solo de descanso da Usina Japungu Agroindustrial, localizada no município de Santa Rita, estado da Paraíba. O mesmo foi previamente selecionado como produtor de celulasas pela medida do halo de degradação em meio contendo carboximetilcelulose (CMC) como fonte de carbono (CARVALHO-GONÇALVES, 2017).

Para o inóculo, foi feito o repique dos fungos em placas de Petri contendo meio BDA (Batata, Dextrose, Ágar). Este procedimento foi realizado em uma câmara de segurança biológica. Antes do repique, foram esterilizados o meio BDA e placas de Petri em autoclave à 120°C por 15 min. Foi feito o repique do microrganismo e as placas foram incubadas durante 7 dias à 33°C.

Após o crescimento, foi feita a suspensão dos esporos em água destilada esterilizada. Para obtenção do volume de suspensão com a concentração de  $10^6$  esporos/g, primeiramente foi feita a contagem de esporos em câmara de Neubauer no microscópio eletrônico, obtida pela Equação 1. Posteriormente o volume de inóculo foi obtido pela Equação 2.

$$\text{Concentração (esporo/mL)} = \Sigma * 5.10^4 * \text{fator de diluição} \quad (1)$$

Onde:

$\Sigma$ : número de esporos na câmara de Neubauer (quatro extremidades e o centro)

$$\text{Volume (inóculo)} = \frac{\text{concentração (esporo/grama)} * \text{massa do meio (g)}}{\text{concentração (esporo/mL)}} \quad (2)$$

O fungo foi cultivado em meio contendo 60% de farelo de trigo com 40% de bagaço de cana como substratos. Antes de iniciar o cultivo, foi feito o ajuste da umidade do meio para 70% utilizando solução de sulfato de amônia 1% (m/m<sub>H2O</sub>). A quantidade de água foi obtida através da Equação 3.

$$m_{H_2O} = \text{massa do resíduo} * \frac{\text{umidade desejada} - \text{umidade do resíduo}}{1 - \text{umidade desejada}} \quad (3)$$

Foram pesados 60 gramas do farelo de trigo umedecido e 40 gramas de bagaço de cana umedecido, em seguida foram colocados em erlenmeyer de 1000 mL, o procedimento foi repetido preenchendo-se mais três erlenmeyers. Os erlenmeyers foram fechados e colocados em autoclave durante 15 minutos à 121°C para esterilização do meio. Em seguida, foi feita a inoculação com o volume de inóculo calculado anteriormente, o meio foi bem homogeneizado e os erlenmeyers foram incubados durante 5 dias sob à temperatura de 33°C. Após o período de incubação, todo o substrato fermentado foi armazenado sob refrigeração para posteriores análises de atividade enzimática e desenvolvimento da hidrólise do bagaço de cana com as enzimas obtidas neste cultivo.

Determinação da atividade enzimática: Para a análise de celulase total (FPase), foi obtido o extrato enzimático utilizando-se como solvente água destilada na proporção de 20 mL/g de fermentado. Adicionou-se a água em aproximadamente 1 grama de amostra, a mistura foi homogeneizada e aguardou-se 30 minutos. Após, foi feita a filtração da mistura com papel de filtro, e posteriormente iniciou-se a análise de atividade.

Foi seguida a metodologia proposta por GHOSE (1987) com adaptações. Preparou-se tiras de papel de filtro, cortadas nas medidas de 1cm x 6 cm. Em tubos de ensaio, foram colocadas as tiras de papel enroladas em forma espiral, em seguida adicionou-se 1,0 mL de solução tampão citrato de sódio 50mM, pH 4,8. Posteriormente, foram adicionados aos tubos 0,5 mL do sobrenadante do extrato enzimático, agitou-se levemente em vortex, e os mesmos foram incubados em banho-maria à 50°C durante 60 minutos para ocorrer a reação. Após esse tempo, a estante com os tubos foi colocada em banho de gelo.

Preparou-se o branco das amostras. Em tubos de ensaio, foram adicionados 1,0 mL de tampão citrato de sódio e em seguida adicionou-se 0,5 mL do sobrenadante do extrato enzimático, a mistura foi homogeneizada em vortex. Preparou-se também o branco do espectrofotômetro, adicionando-se 0,5 mL de tampão citrato de sódio e 0,5 mL de solução de ácido dinitrosalicílico (DNS) em um tubo de ensaio.

Em seguida, transferiu-se 0,5 mL da mistura reacional para tubos contendo 0,5 mL de DNS, a mistura foi homogeneizada em vortex. O mesmo procedimento foi feito para o branco das amostras. Em seguida incubou-se em banho-maria à 100°C durante 5 minutos, e logo depois a estante com os tubos foi colocada em banho de gelo. Após isso, adicionou-se 6,5 mL de água destilada em todos os tubos para diluição, e foi realizada a leitura no espectrofotômetro em absorbância 540 nm. Para determinação da concentração de açúcares redutores foi construída uma curva padrão (MILLER, 1959; GHOSE, 1986). O valor da atividade enzimática pode ser calculado através da Equação 4.

$$FPase = \frac{(A-B) \times f \times d \times 1,5 \times R}{(0,18 \times 60 \times 0,5)} \quad (4)$$

Onde: FPase = quantidade de celulase total (U/g);

A = absorvância da amostra;

B = absorvância do branco da amostra;

f = fator de conversão da curva de calibração (mg/mL);

d = diluição da amostra;

1,5 = volume total do meio de reação (mL);

0,18 = fator de conversão de miligramas para  $\mu$ mol de glicose;

60 = tempo de reação (min);

0,5 = volume da enzima no meio de reação (mL);

R = razão volume de solvente por grama de meio cultivado (mL/g).

Avaliação da secagem do fermentado e manutenção da atividade enzimática: Foram avaliadas temperaturas de secagem do fermentado de 50°C, 60°C, 70°C, 80°C e 90°C, nas quais as enzimas pudessem permanecer ativas, porém o microrganismo fosse inativado. Em placas de Petri pesou-se cerca de 5 g do fermentado, em seguida colocou-se em estufa sob a temperatura a ser analisada. Após 20 h, foi retirado da estufa uma amostra de aproximadamente 0,5 g para avaliar se o microrganismo permanecia ativo, e em seguida todo o resto foi armazenado sob refrigeração para posterior análise da atividade enzimática.

Para avaliar se o microrganismo estava desativado foi feito o plaqueamento em placas de Petri contendo meio BDA, utilizando-se a diluição com água destilada da amostra do fermentado seco na razão de 1:10 sólido/líquido, então utilizou-se 1 mL dessa diluição para realizar o plaqueamento. Em seguida, as placas foram incubadas à 30°C durante 5 dias para verificar se havia crescimento. Após verificar a melhor temperatura, todo o fermentado foi seco em estufa e armazenado sob refrigeração para posteriormente ser utilizado em hidrólise.

Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar: Foram pesados 60 gramas de bagaço de cana, e de acordo com a razão sólido/líquido de 1:20 colocou-se em erlenmeyer contendo 1200mL de solução de NaOH 3% (m/v) e fechados. Posteriormente, foram colocados em autoclave na temperatura de 120°C durante 90 minutos. Após isso, os erlenmeyers foram retirados e resfriou-se em água. Em seguida, foi feita a lavagem do bagaço de cana em água corrente utilizando filtro de pano até atingir pH em torno de 6, e então o bagaço foi seco em estufa sob temperatura de 60°C. Após 24 horas, retirou-se da estufa e o bagaço de cana-de-açúcar foi triturado em liquidificador doméstico e armazenado em recipiente fechado sob temperatura ambiente.

Hidrólise enzimática: Foram pesados 3,0 gramas de sólido de acordo com cada proporção de bagaço pré-tratado e fermentado seco, que foram: 1:1 pré-tratado/fermentado, 2:1 pré-tratado/fermentado e 1:2 pré-tratado/fermentado. Em seguida, considerando a razão sólido/líquido de 1:20, foram colocados em erlenmeyers contendo 60 mL de solução tampão citrato de sódio 50mM em pH 4,8. Após, foram colocados em incubadora shaker com velocidade de rotação de 150 rpm durante 48 horas sob a temperatura de 50°C. Foram retiradas amostras nos tempos de 0h, 1/2h, 1h, 2h, 4h, 6h, 8h, 24h e 48h para análise de açúcares redutores totais.

Análise de Açúcares Redutores Totais (ART): Para esta análise, colocou-se em tubos de ensaio foram adicionados 0,5 mL do sobrenadante da amostra com 0,5 mL de DNS, realizado em duplicata, e agitou-se em vortex. Foi preparado também o branco do espectrofotômetro, adicionando-se 0,5 mL de água destilada com 0,5 mL de DNS.

Em seguida, os tubos foram incubados em banho-maria à 100°C durante 5 minutos. Após esse tempo, a bandeja com os tubos foi colocada em banho com água gelada.

Posteriormente, adicionou-se 4 mL de água destilada para diluição, e foi realizada a leitura no espectrofotômetro em absorvância 540 nm. Para determinação da concentração de açúcares redutores totais foi construída uma curva padrão (MILLER, 1959). O valor da concentração pode ser determinado a partir da Equação 5.

$$\text{Conc.} = A \times d \times 4 \times f \quad (5)$$

Onde:

Conc. = concentração de açúcares redutores totais (mg/mL);

A = absorvância da amostra;

f = fator de conversão da curva de calibração (mg/mL);

d = diluição da amostra;

4 = diluição da inversão da sacarose.

### 3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

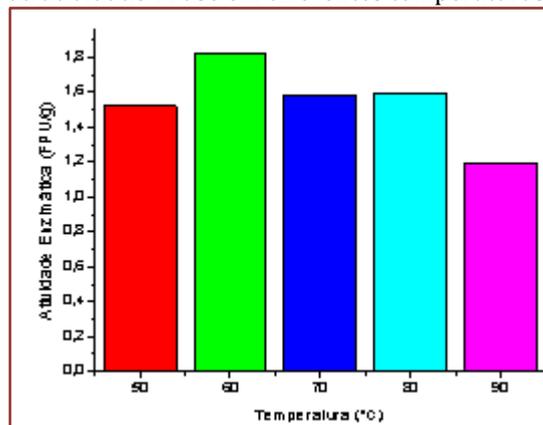
O fungo *Aspergillus* sp. FSDE16 apresentou bom crescimento em meio contendo farelo de trigo com bagaço de cana. Também apresentou bom valor quanto à síntese de celulases, foi obtido um valor de atividade enzimática de FPase de 1,5039 FPU/g em 120 horas de cultivo, e em termos de produtividade 0,30 FPU/g.dia.

Nos estudos de ALMEIDA (2012), realizou-se a produção de enzimas através do cultivo do fungo *T. reesei* RUT-30 em meio sólido sendo 25% de bagaço de cana e 75% de farelo de trigo, umidade de 70%, temperatura de incubação de 28°C, foi obtido um valor de atividade de 1,342 FPU/g em 7 dias de cultivo, este valor pode ser considerado próximo com o do presente trabalho, porém em termos de produtividade obteve-se 0,19 FPU/g.dia, enquanto que o valor do presente trabalho é maior.

DARONCH et al. (2015) realizou cultivo em estado sólido do *Penicillium* sp. utilizando casca de soja como substrato, umidade de 70%, concentração de inóculo de  $10^5$  esporos/g, temperatura de incubação de 30°C e obteve seu melhor resultado de atividade enzimática de 1,185 FPU/g com 7 dias de cultivo, este valor é um pouco inferior ao valor obtido no presente trabalho.

Para a secagem do fermentado, os resultados de atividade enzimática de FPase estão na Figura 1, onde é possível se observar o seu comportamento.

Figura 1. Comportamento da atividade FPase em diferentes temperaturas de secagem do fermentado



Observando a Figura 1, percebe-se que a melhor temperatura de secagem em relação à manutenção da atividade enzimática foi 60°C, a partir de 70°C nota-se que a atividade começa a cair tendo o seu menor valor à 90°C. Porém, mesmo com a secagem a 90°C foi possível manter 66% da atividade de FPase. Isto pode ter ocorrido devido ao fato de que existem condições ótimas de temperatura para a atividade das enzimas.

SANTOS et al. (2014) em seus estudos produziram enzimas por *Rhizopus* sp. através do cultivo em estado sólido, e obtiveram um melhor resultado de estabilidade da atividade enzimática de FPase na temperatura de 60°C, acima desta temperatura a queda de atividade foi acentuada, as enzimas perderam cerca de 50% da sua atividade.

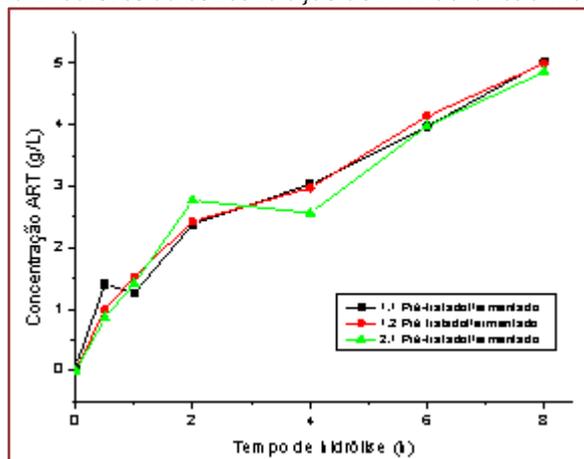
PEREIRA (2013) em seu trabalho ao analisar a temperatura ótima para atividade de FPase de enzimas secretadas pelo fungo *A.niger* IFBMD01, verificou que o melhor valor foi à 60°C, sendo observado um declínio na atividade a partir de 70°C.

DELABONA et al. (2012) ao analisarem a influência da temperatura na atividade enzimática de FPase, utilizaram enzimas produzidas pelo fungo *A.fumigatus* P40M2 por cultivo em estado sólido, e obtiveram como melhor faixa de temperatura de 45°C a 60°C, após essa temperatura observou-se uma queda de atividade enzimática.

Em relação à avaliação da desativação do fungo *Aspergillus* sp. FSDE16 nas temperaturas de secagem do fermentado, o microrganismo apresentou crescimento nas temperaturas de 50°C à 70°C, só apresentou pouco crescimento à 80°C e nenhum crescimento à 90°C. Como visto na Figura 1, em 90°C houve considerável queda atividade enzimática, baseado nestes resultados, optou-se por usar o fermentado seco à 60°C como carga enzimática para hidrólise com o pressuposto de que em 8 horas de ensaio não haveria muito crescimento do fungo. FERREIRA et al. (2011) avaliaram a termo resistência de fungos isolados de néctares de maracujá e abacaxi e obtiveram resultados que mostraram que acima de 85°C os microrganismos foram desativados, pois alguns fungos são extremamente termo resistentes e necessitam de temperaturas altas para sua desativação microbiana.

Os resultados na Figura 2 mostram o comportamento da liberação de açúcares redutores totais na hidrólise do bagaço de cana ao longo do tempo.

Figura 2. Valores da concentração de ART durante a hidrólise



Nos três casos pode ser observado comportamento semelhante das curvas de concentração de ART. Inicialmente a concentração de açúcares redutores totais foi aumentando indicando que houve liberação destes durante a hidrólise, até atingir seu pico máximo em 8h.

Para as três proporções estudadas, que foram 1:1 pré-tratado/ fermentado, 1:2 pré-tratado/fermentado e 2:1 pré-tratado/fermentado, os valores de concentração de ART obtidos foram 5,01 g/L, 4,99 g/L e 4,35 g/L, respectivamente. Observa-se que nos dois primeiros casos os valores de concentração foram muito próximos, enquanto no terceiro caso o valor obtido foi um pouco inferior, mostrando que dobrar a quantidade de pré-tratado em relação ao fermentado influencia negativamente na hidrólise.

No trabalho de RODRIGUES (2016), para o bagaço pré-tratado com hidróxido de sódio 2% (m/v) com mesma condição de agitação e temperatura próxima de 47°C, pH próximo de 5,0, carga enzimática de extrato bruto produzida pelos fungos filamentosos *A.fumigatus* e *A.niger* e concentração próxima de bagaço pré-tratado de 2,2%, o melhor resultado de hidrólise em concentração de ART foi no tempo de 12 horas com um valor de 6,30 g/L, enquanto que no presente trabalho foi de aproximadamente 5,0 g/L em 8 horas, os valores podem ser considerados próximos.

PRATTO (2015) em seus estudos realizou hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar pré-tratada com NaOH 4% (m/v), pH 5,0, velocidade de agitação de 200 rpm, 10% sólidos (m/v), temperatura de 50°C e carga enzimática de 10 FPU/g do complexo enzimático CellicCTec2, em 8 horas de hidrólise obteve um resultado de concentração de ART de aproximadamente 17 g/L, sendo este valor cerca de três vezes maior com os resultados obtidos no presente trabalho. É importante salientar que o complexo enzimático CellicCTec são enzimas comerciais que passam por tratamento de purificação e concentração, enquanto as utilizadas neste trabalho são extratos enzimáticos brutos provenientes de um cultivo de microrganismos.

MENDES et al. (2015) realizaram hidrólise enzimática do bagaço de cana pré-tratado com ácido sulfúrico 1,5% (v/v) combinado com solução de NaOH 4% (m/v), pH 5,0, concentração de sólidos de 10 g/L, temperatura de 50°C, velocidade de agitação de 200 rpm durante 24 horas, 2 mL de extrato bruto produzido por *Cellulomonas* sp., e obteve-se o melhor resultado de concentração de ART 0,96 g/L em 24 horas.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O fungo FSDE16 apresentou bom crescimento em meio sólido contendo farelo de trigo com bagaço de cana sendo possível obter enzimas para realização da hidrólise. Também foi obtido através da avaliação da secagem do fermentado a melhor temperatura para desativação do microrganismo e manutenção da atividade enzimática de FPase.

Foi possível avaliar a utilização do resíduo fermentado seco como carga enzimática para hidrólise enzimática do bagaço pré-tratado, bem como diferentes proporções. Para quantidades menores de fermentado o declínio de concentração ao longo do tempo na curva de ART foi menor. Também foi possível observar que através dos resultados de hidrólise observou-se que para o tempo estudado os resultados de concentração de ART foram coerentes quando comparados com os da literatura.

Como sugestões para futuros trabalhos, seria interessante estudar a temperatura de 60°C para realizar a hidrólise, bem como avaliar outras proporções de pré-tratado/fermentado.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Almeida, M. C. O. Indução de celulasas e xilanasas por *Trichoderma reesei* e *Penicillium variable* em cultivo em estado sólido a partir de substratos lignocelulósicos. 2012. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- [2] Carvalho-Gonçalves, L. C. T. Bioprospecção de fungos celulolíticos provenientes da agroindústria para produção de bioetanol. 2017. 199 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.
- [3] Catelan, T. C.; Pinotti, L. M. Avanço das pesquisas envolvendo *Aspergillus niger* e bagaço de cana-de-açúcar como fonte de carbono visando à produção de celulasas: Uma análise bibliométrica. Revista Matéria, v.24, n.2, 2019.
- [4] Daronch et al. Produção de celulase por *Penicillium* sp. utilizando resíduo agroindustrial em fermentação em estado sólido. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 11, 2015, Campinas. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Blucher Proceedings, 2014.
- [5] Delabona et al. Effect of initial moisture content on two Amazon rainforest *Aspergillus* strains cultivated on agro-industrial residues: Biomass-degrading enzymes production and characterization. Industrial Crops and Products, v.42, p.236-242, 2012.
- [6] Ferreira et al. Termorresistência de fungos filamentosos isolados de néctares de frutas envasados assepticamente. Brazilian Journal of Food Technology, v.14, n.3, p.164-171, 2011.
- [7] freire et al. Produção de enzimas lignocelulolíticas por fermentação em estado sólido de resíduos agroindustriais sob ação de fungo basidiomiceto. Congresso Brasileiro De Engenharia Química, 20, 2014, Florianópolis. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Blucher Proceedings, 2014.

- [8] Gasparotto et al. Produção de enzimas celulolíticas de *Trichoderma reesei* por fermentação em estado sólido e sua aplicação na hidrólise enzimática de biomassa. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014, Florianópolis. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Blucher Proceedings, 2014.
- [9] Ghose, T. K. Measurement of celulase activities. J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem, v.59, p.257-268, 1987.
- [10] Mandels, M.; Weber, J. Production of cellulases. Advances Chemical Ser, 95, p. 391-414, 1969.
- [11] Mendes et al. Caracterização de extrato enzimático produzido por *Cellulomonas* sp. e sua aplicação na hidrólise de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado. Simpósio Nacional de Bioprocessos, 20, 2015, Fortaleza. Anais do Simpósio Nacional de Bioprocessos, 2014.
- [12] Miller, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. Analytical Chemistry, v.31, n. 3, p. 426-428, 1959.
- [13] Nunes et al. Resíduos agroindustriais: potencial de produção de etanol de segunda geração no Brasil. Revista Liberato, v.14, n.22, p.113-238, 2013.
- [14] Pereira, D. E. P. Análise de celulases e xilanases por fungo isolado a partir do Bioma Cerrado. 2013. 84 f. Dissertação (Mestrado em Biologia) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.
- [15] Pratto, B. Hidrólise enzimática da palha de cana-de-açúcar: Estudo cinético e modelagem matemática semi-mecânica. 2015. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
- [16] Rabelo, S. C. Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração. 2010. 414 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- [17] Rodrigues, P. de O. Ação sinérgica de celulases e hemicelulases fúngicas na hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar após pré-tratamento alcalino. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.
- [18] Rodrigues-Zúñiga et al. Produção de celulases por *Aspergillus niger* por fermentação em estado sólido. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.46, n.8, p.912-919, 2011.
- [19] Santos et al. Produção de celulases estáveis a temperatura e pH a partir da fermentação em estado sólido da palma forrageira. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014, Florianópolis. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Blucher Proceedings, 2014.
- [20] Salomão, G. S. B. Análise da produção de celulases por fungos utilizando bagaço de cana como substrato. 2017. 82 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2017.

# Capítulo 11

## *Remoção de $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$ por adsorção em biomassa residual de bagaço de cana de açúcar*

*Verônica Evangelista de Lima*

*Amanda Gabriela Moreira Gouveia*

*Maria Lidiane da Conceição Silva*

*Antônio Augusto Pereira de Sousa*

**Resumo:** Diante da constatação de que uma variedade de metais pesados compõe os efluentes gerados em laboratórios de pesquisa e ensino de química, foi avaliado o uso de biomassas regionais com vistas à obtenção de um processo viável e de baixo custo operacional para remoção por adsorção de metais pesados em efluentes laboratoriais. A metodologia proposta incluiu a determinação das curvas cinéticas e de equilíbrio de adsorção para os metais  $Zn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em valores de pH na faixa ácida e básica, usando bagaço de cana de açúcar como adsorvente. O bagaço de cana-de-açúcar apresentou moderada capacidade de remoção para o zinco (60%) e baixa capacidade para o Chumbo (II) (30%), em pH 5. Na faixa de pH básico, observou-se a ocorrência de precipitação de hidróxidos metálicos com interferência significativa no processo de adsorção. Dos estudos realizados, pode-se concluir que o adsorvente de bagaço de cana de açúcar por ser um resíduo natural, abundante na região, e de baixo custo, apresenta boas perspectivas para utilização em processos de remoção de metais pesados de efluentes. É necessário, porém, investigar outros fatores que influenciam o processo de adsorção tais como a interferência de outros metais, agentes complexantes e agentes salinos bem como, os testes preliminares em escala piloto, contribuindo para a formulação de uma proposta adequada para tratamento de efluentes químicos.

**Palavras-chave:** Adsorção, Metais pesados, Bioadsorvente, Efluentes químicos.

## 1 INTRODUÇÃO

Os laboratórios químicos das Instituições de Ensino Superior do Brasil, nas suas atividades de ensino, pesquisa e extensão geram resíduos químicos com características complexas e de composição diversificada. Porém, quase sempre são manuseados inadequadamente, sendo despejados nos esgotos, armazenados em áreas inseguras ou simplesmente descartados como resíduo comum (CAVALCANTI, 2009; LIRA, 2014).

O descarte direto de efluente contendo metais pesados vem trazendo consequências sérias de contaminação do meio ambiente, com risco à saúde humana e a manutenção dos ecossistemas (DUFFUS, 2002). No meio aquático tais cátions podem ser encontrados sob diferentes formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando ou retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; retidos no sedimento; ou incorporados à biota (MANAHAN, 2013).

Mesmo procedendo com a minimização de resíduos e estímulo à reciclagem, há necessidade de tratamento adequado dos efluentes, utilizando um método que seja ao mesmo tempo versátil e de baixo custo. Atualmente diversos métodos vêm sendo utilizados para a remoção de metais, dos quais podemos destacar: osmose reversa, troca iônica, precipitação química e adsorção. Este último tem se destacado, pois é de fácil manipulação, baixo custo e com uma grande variedade de possíveis adsorventes (NADAROGLU et al., 2010). A adsorção apresenta ainda as vantagens de baixa geração de resíduos, possibilidade de recuperação dos metais removidos dos efluentes e possibilidade de reutilização do adsorvente.

O campo para pesquisa envolvendo o processo de adsorção, usando biomassas como adsorventes, para remoção tanto de metais pesados como de derivados de petróleo, é muito vasto e ainda pouco explorado. Biomassas como cascas de arroz, bagaço de cana de açúcar, casca de tangerina, casca de coco, casa de abacaxi, têm sido investigadas como adsorventes, e apresentado uma boa eficiência na adsorção de diversos íons metálicos. (AHMARUZZAMAN, 2011). Logo, os estudos da adsorção destes contaminantes utilizando biomassas mostram-se necessários e promissores.

Nesse trabalho foi utilizada a biomassa de bagaço de cana de açúcar (*Saccharum officinarum*) com o objetivo de produzir um bioadsorvente para remoção de metais pesados em efluentes líquidos. O Brasil produz anualmente cerca de 330 milhões de toneladas de cana de açúcar, sendo o maior produtor mundial (CPT, 2019). Os produtos de maior valor obtidos a partir da cana de açúcar são o açúcar e o álcool. O bagaço da cana de açúcar é um resíduo gerado em grande quantidade, sendo usado na alimentação de animais e na geração de energia por queima em caldeiras. A possibilidade de obtenção de adsorventes alternativos com biomassas residuais tais como o bagaço de cana de açúcar conduz à descoberta de novos horizontes comerciais para materiais tidos como inservíveis e de baixo valor agregado, geralmente causadores de grandes impactos ambientais quando descartados.

O estudo comparativo dos parâmetros de adsorção do  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em biomassa adsorvente de bagaço de cana de açúcar visa à obtenção de elementos elucidativos para a adequação de um sistema satisfatório em termos econômicos e de eficiência no processo de remoção de metais pesados em efluentes.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 PREPARO DO ADSORVENTE DE BAGAÇO DE CANA

Inicialmente o bagaço da cana-de-açúcar na sua forma natural, proveniente de uma moagem de cana-de-açúcar foi lavado em água corrente até a eliminação do odor característico de fermentação, como também os açúcares fermentescíveis. Passou por um processo de secagem com um período de 48 horas a temperatura de 50°C em uma estufa. Posteriormente, separaram-se as partes macias do bagaço e triturou-se o material. Por fim, fez-se a separação em peneiras, utilizando para os experimentos a fração correspondente a uma granulometria média de 1,69 mm.

### 2.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES REAGENTES

A solução estoque de PAR ( $C_{11}H_8N_3NaO_2H_2O$ ) **4-(2-piridilazo) resorcinol**, foi preparada dissolvendo a massa do reagente em água destilada de acordo com os cálculos estequiométrico para cada metal e o volume desejado, a solução foi armazenada num frasco envolvido em papel alumínio.

A complexação do metal chumbo com o PAR foi realizada em pH próximo de 9,0, para garantir esta faixa de pH foi utilizado uma solução de tampão de bórax (tetraborato de sódio-  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) a 0,05mol/L.

Para compor as amostras de contaminante, foi preparada uma solução estoque de nitrato de chumbo e nitrato de zinco na concentração de 1000 ppm, pela dissolução em água de quantidade suficiente do reagente. Posteriormente uma alíquota deste padrão foi diluída a várias concentrações menores, para o estudo do equilíbrio de adsorção.

### 3 DESENVOLVIMENTO

#### 3.1 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para verificação da cinética de adsorção, variou-se o tempo de contato das biomassas, de 5 a 60 minutos com intervalo de 5min entre as medidas, com uma solução nítrica com concentração de 1000 ppm do metal em estudo. Foram utilizados 0,6g da biomassa com 26mL das soluções, para cada ensaio. Os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora, mantendo-se a rotação constante durante o experimento (120RPM). Para evitar perdas por respingos, os erlenmeyers permaneceram cobertos durante todo o período de agitação. Após o tempo, as amostras foram filtradas, retirou-se 1mL da amostra e diluídas em água destilada, para a determinação da concentração do metal remanescente. As medidas de absorbância das soluções finais foram determinadas utilizando o método espectrofotométrico. Em cada cinética foi ajustado um pH fixo para as amostras, e assim, determinou-se a influência desse parâmetro na adsorção do metal. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Para ajuste matemático dos resultados, foram utilizados os modelos de Lagergren e de Ho e Mckay (2000). A equação de pseudo-primeira-ordem sugerida inicialmente por Lagergren baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e é expressa como segue:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira-ordem não se ajusta bem em todo o intervalo do tempo de contato e geralmente é aplicável durante a fase inicial do processo de adsorção. Já o modelo de pseudo-segunda-ordem é útil para prever o comportamento sobre uma vasta extensão da adsorção e assume que a adsorção química é a etapa dominante do processo, na qual envolvem forças de valência, através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (LOPES, et.al. 2003).

O modelo de pseudo-segunda-ordem pode ser expresso pela equação (2):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Nessas equações,  $q_e$  e  $q_t$  representam as quantidades do soluto adsorvidas no adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. Gráficos de  $\ln (q_e - q_t) \times t$  produzem retas, cujos coeficientes angulares são iguais a  $K_1$  e os coeficientes lineares iguais a  $\ln q_e$ . E os gráficos de  $t/q_t \times t$  produzem retas, cujos coeficientes angulares são iguais a  $1/q_e$  e os coeficientes lineares iguais a  $1/(K_2 q_e^2)$ .

#### 3.2 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Nesse estudo foram utilizadas 0,6000 g das biomassas com 26 ml de uma solução contendo o metal, variando as concentrações de 100 ppm até 1000 ppm. Os recipientes foram colocados na mesa agitadora durante 60 minutos com uma rotação de 120 RPM. Após o término do período, os recipientes foram retirados da mesa e as amostras filtradas. Por fim, foi determinada a concentração do metal utilizado o método espectrofotométrico. Para ajuste matemático dos resultados, foi proposto o modelo de Langmuir (Equação 3), considerado como o mais eficaz para a representação de sistemas em que há uma interação forte entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente.

Esse modelo considera que há um número fixo de sítios no sólido; todos os sítios são igualmente energéticos, portanto possuem a mesma entalpia de adsorção; cada sítio retém somente uma molécula do adsorbato (monocamada); as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si e que no equilíbrio a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bc}{1 + bc} \quad (3)$$

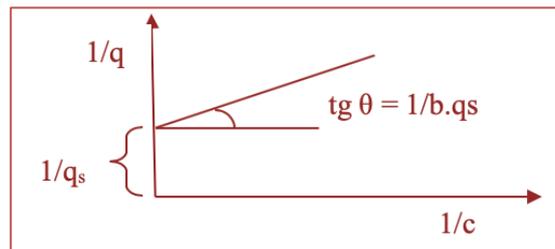
Em que,  $q/q_s$  = taxa de adsorção;  $q_s$  é a máxima capacidade de adsorção;  $b$  é o parâmetro da equação de Langmuir e  $c$  é a concentração do adsorbato na fase líquida.

Os valores de  $b$  e  $q_s$  do modelo de Langmuir são determinados através da reorganização da equação 3 para a forma linear:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{b \cdot q_s} \times \frac{1}{c} \quad (4)$$

Evidencia-se que o gráfico de  $1/q$  contra  $1/c$  será uma linha reta cuja inclinação e interseção fornecem os valores de  $b$  e  $q_s$  (Figura 1).

Figura 1 – Equação de Langmuir linearizada segundo a equação 4.



Embora desenvolvido originalmente para a quimissorção, o modelo de Langmuir tem sido largamente utilizado para a adsorção física em sólidos microporosos, particularmente em fase gasosa. A heterogeneidade energética das superfícies reais pode conduzir a discrepâncias entre a teoria e os resultados experimentais, levando à determinação de parâmetros sem significado físico.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de chumbo e zinco foram medidas por espectroscopia UV/VIS. Para as medições da concentração de Chumbo II, o comprimento de onda fixado foi 547 nm; já para a medições do Zinco II, o comprimento de onda fixado foi de 525 nm.

##### 4.1 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CHUMBO (II) EM BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

Foram realizados ensaios nas faixas de pH (2,0-3,0-5,0-8,0) para remoção de  $Pb^{2+}$  em solução aquosa por adsorção na biomassa. Os resultados foram organizados em termos da percentagem de adsorção. As curvas da cinética de adsorção foram submetidas ao ajuste do modelo de pseudo segunda ordem de Ho e McKay. As Figuras de 2 a 5 ilustram o comportamento de adsorção do metal nos valores de pH estudados.

Figura 2 - Adsorção de  $Pb^{2+}$  no bagaço de cana-de-açúcar com solução metálica em pH = 2.

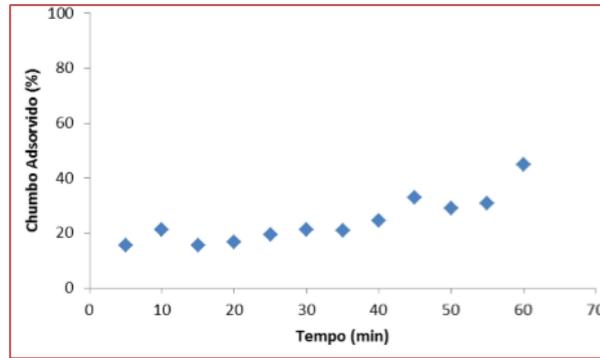


Figura 3 - Adsorção de  $Pb^{2+}$  no bagaço de cana-de-açúcar com solução metálica em pH = 3.

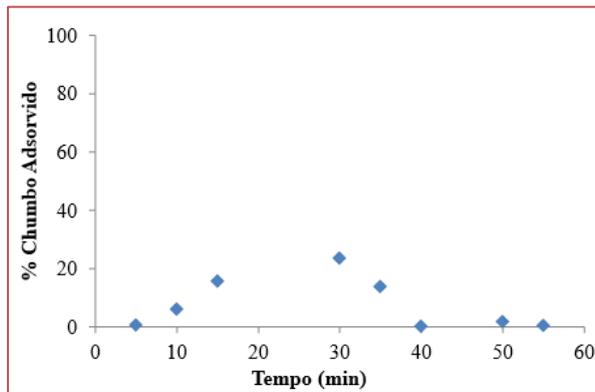


Figura 4 - Adsorção de  $Pb^{2+}$  no bagaço de cana-de-açúcar, com solução metálica em pH = 5.

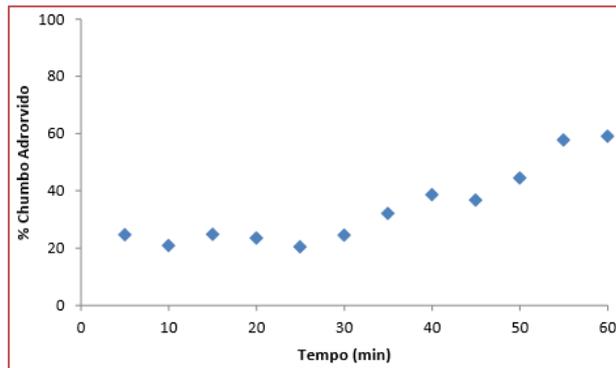
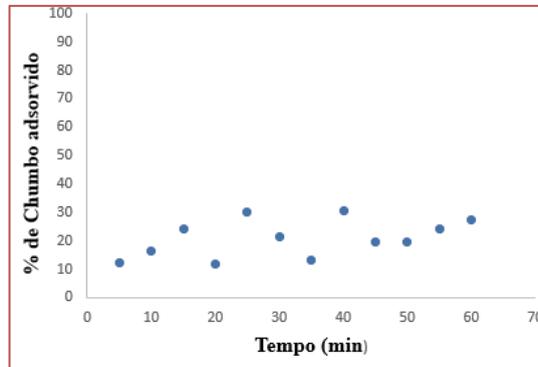


Figura 5 - Adsorção de  $Pb^{2+}$  no bagaço de cana-de-açúcar, com solução metálica em pH = 8.



Observou-se que os percentuais de adsorção do chumbo (II) para a biomassa bagaço de cana-de-açúcar foram baixos. O percentual médio de adsorção, não recebeu influência significativa da faixa de pH estudada, mantendo-se em torno de 30% nos primeiros 30 minutos do processo e apresentado melhor percentual no pH 5 para o tempo de contato 55 e 60 minutos. Os resultados obtidos para adsorção do chumbo em bagaço de cana não se adequam ao modelo de ajuste propostos

#### 4.2 ESTUDOS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As curvas de equilíbrio descrevem a relação da concentração na fase fluida em equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa. Nas Figuras 6 a 9 estão representadas a curva obtida experimentalmente e a curva do ajuste ao modelo de Langmuir.

Verifica-se a partir das isotermas de adsorção para o Chumbo em solução sintética que o processo de remoção dos mesmos ocorre segundo um processo favorável, isso quer dizer que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Figura 6 - Isoterma de adsorção do Chumbo II em bagaço de cana de açúcar em pH 2.

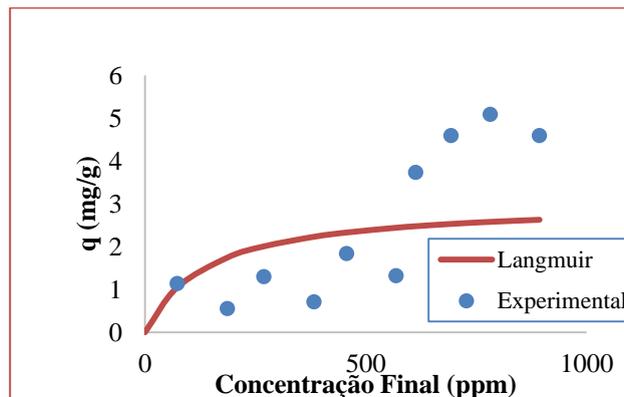


Figura 7 - Isoterma de adsorção do Chumbo II em bagaço de cana de açúcar em pH 3.

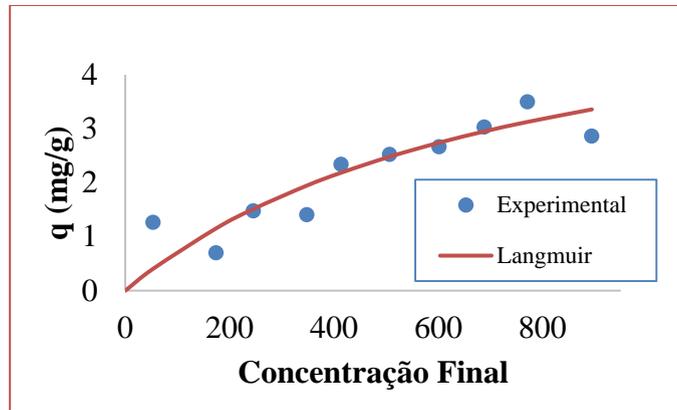


Figura 8 - Isoterma de adsorção do Chumbo II em bagaço de cana de açúcar em pH 5 e ajuste pelo modelo da isoterma de Langmuir.

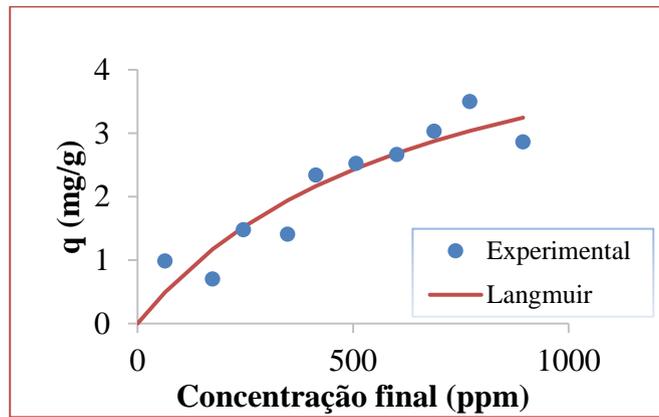
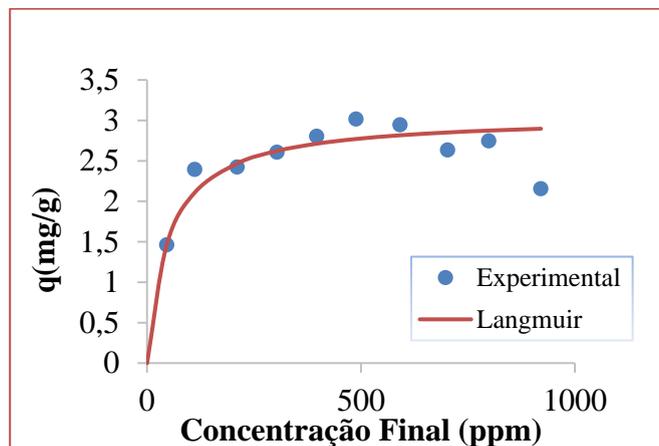


Figura 9 - Isoterma de adsorção do Chumbo II em bagaço de cana de açúcar em pH 8 e ajuste pelo modelo da isoterma de Langmuir.



Os resultados foram avaliados segundo o modelo de Langmuir e os valores obtidos para os parâmetros de equilíbrio, determinados pela linearização do gráfico  $1/C_f \times 1/q$ , estão apresentados na Tabela 1.

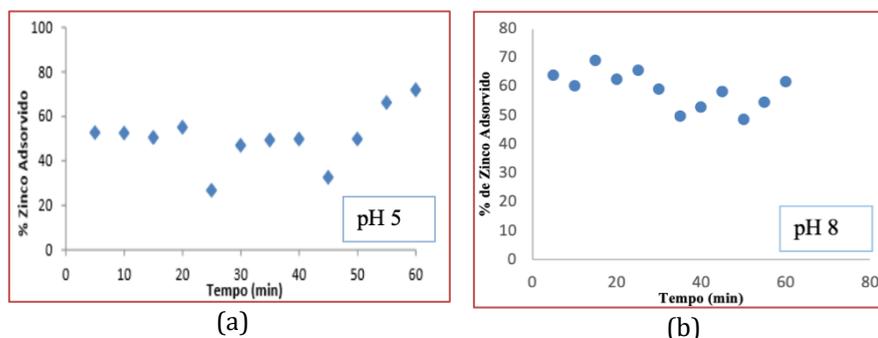
Tabela 1: Parâmetros de ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir para a adsorção Chumbo (II) em bagaço de cana de açúcar.

pH	b	$q_s$ (mg/g)	$R^2$
2	$7,257 \times 10^{-3}$	3,034	0,443
3	$1,304 \times 10^{-3}$	6,238	0,947
5	$1,494 \times 10^{-3}$	5,672	0,954
8	$2,004 \times 10^{-2}$	3,054	0,967

Conforme se observa na representação gráfica e nos valores da Tabela 1, os dados de equilíbrio não se ajustaram totalmente ao modelo da isoterma de Langmuir. Este era um resultado esperado porque o modelo de Langmuir se fundamenta na adsorção sobre uma superfície com sítios ativos idênticos e energeticamente uniformes, características dificilmente encontradas nas biomassas naturais. Processos não controlados, paralelos ao processo de adsorção, não podem ser negligenciados. Sendo o adsorvente uma biomassa natural, não é possível controlar a uniformidade dos poros e estabilidade das partículas, de modo que fenômenos de absorção e difusão no macroporo também podem ocorrer, dificultando o ajuste dos modelos de adsorção.

#### 4.3 ESTUDOS DA ADSORÇÃO DE ZINCO II EM BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR

Os resultados da cinética de adsorção para o zinco em bagaço de cana nos pH 5 e 8 estão apresentados na Figura 10, em termos do percentual de remoção.

Figura 10 - Adsorção de  $Zn^{2+}$  no bagaço de cana-de-açúcar, em a) pH = 5; b) pH 8.

No pH 5 observa-se uma adsorção do zinco em bagaço de cana em torno de 58%, sendo que para o tempo de 55 e 60 minutos essa capacidade aumenta para em média 75%. No pH 8 a capacidade de adsorção do bagaço de cana para o zinco é em média de 53%.

#### 4.4 ESTUDOS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As curvas de equilíbrio obtidas são mostradas nas Figuras 11 e 12. Devido a irregularidade dos microporos da biomassa, o ajuste aos modelos matemáticos não foi satisfatório para o equilíbrio de adsorção do zinco em bagaço de cana.

Figura 11 - Isoterma de adsorção do Zinco II em bagaço de cana de açúcar em pH 5.

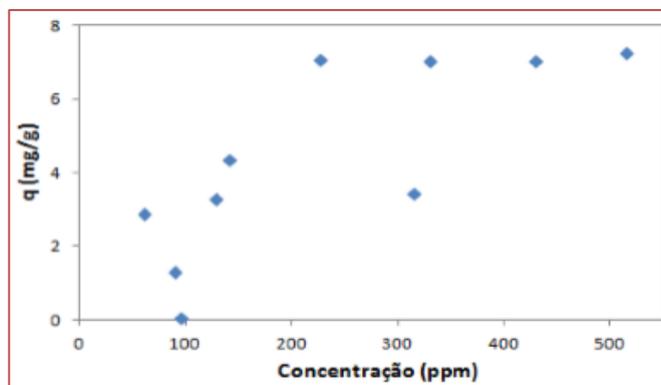
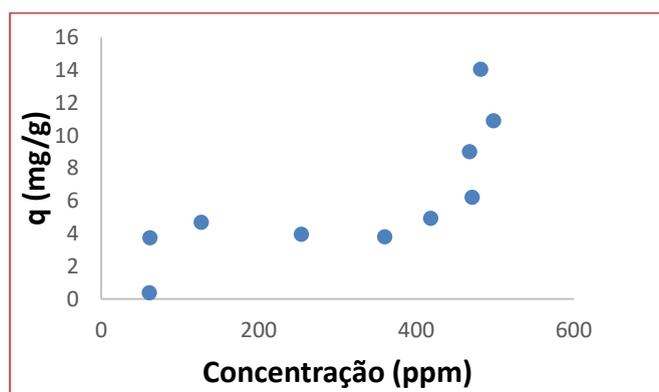


Figura 12 - Isoterma de adsorção do Zinco II em bagaço de cana de açúcar em pH 8.



Na Figura 11, observa-se que, a isoterma cresce continuamente, até que a biomassa fique saturada, e alcance a estabilidade de adsorção, configurando a capacidade máxima no equilíbrio ( $q_s$ ). Nesse caso, é previsto que em concentrações maiores não haveria aumento da capacidade adsorptiva, pois o equilíbrio do sistema foi atingido, tendo como capacidade máxima adsorptiva, aproximadamente 7mg do metal por cada grama do adsorvente.

Na Figura 12 é observado um comportamento diverso, com um perfil de equilíbrio semelhante a isoterma do tipo II, da classificação de BET, descrita para sistemas nos quais a quantidade adsorvida tende a um valor infinito, relativo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, de ocorrência prevista para sólidos não porosos ou macroporosos, o que entende-se que além de ser adsorvido nos poros da biomassa, o metal também foi retido entre as partículas granulométricas.

Deve-se ressaltar também a formação de hidróxi-complexos metálicos em pH básico, evento que pode ter ocasionado precipitação na solução no pH 8, representando um obstáculo a mais para a modelagem do equilíbrio.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na proposta de remoção dos metais pesados Zinco (II) e Chumbo (II) por adsorção em biomassa de bagaço de cana de açúcar, o desempenho do adsorvente foi mediano. O percentual médio de adsorção do Chumbo é de 30% nos primeiros 30 minutos do processo, para o Zinco obteve-se um percentual de adsorção em torno de 58%. No pH 5 a biomassa mostrou um melhor poder de adsorção para ambos os metais. Devido a irregularidade dos microporos da biomassa, o ajuste aos modelos matemáticos não foi totalmente satisfatório nem para o equilíbrio de adsorção do zinco nem para a cinéticas dos dois metais.

Nos estudos cinéticos da adsorção um fator que se destacou foi rapidez com que o contaminante é adsorvido pela biomassa. Devido essa rapidez de adsorção, tem-se uma dificuldade no acompanhamento e na modelagem matemática do fenômeno, entretanto esse fator acarreta uma vantagem adicional para o uso da biomassa. A fácil adsorção do metal através do bagaço da cana de açúcar diminui o tempo do

processo, reduz os custos operacionais de implantação e dimensionamento, potencializando as aplicações em grande escala.

Para a descontaminação dos efluentes dos laboratórios de ensino experimental de química é bastante promissor que as variações de pH na faixa ácida não tenham influência significativa sobre o desempenho do processo de adsorção, visto que foi constatado a acidez dos efluentes gerados nessas unidades.

Os resultados obtidos até o momento apontam para a versatilidade e possibilidade da utilização das biomassas naturais, com ênfase o bagaço da cana de açúcar, para a utilização de tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, motivadas pela eficiência e baixo custo desse tipo de adsorvente.

## REFERÊNCIAS

- [1] AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011) 36–59; journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cis](http://www.elsevier.com/locate/cis)
- [2] CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de efluentes industriais. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2009.
- [3] CPT - Centro de Produções Técnicas. Produção de cana-de-açúcar: uma alternativa econômica para a sua fazenda. Disponível em: <https://www.cpt.com.br/cursos-agroindustria/artigos/producao-de-cana-de-acucar-uma-alternativa-economica-para-a-sua-fazenda>. Acessado em: julho, 2019.
- [4] DUFFUS, J.H. Heavy metals - A meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*. v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.
- [5] LIRA, T. K. B. Gerenciamento de resíduos em laboratórios de ensino de química e proposta de tratamento de efluentes por adsorção. Campina Grande, PB: UEPB, 2014. Apresentado como trabalho de conclusão de curso de Química Industrial, Universidade Estadual da Paraíba.
- [6] LOPES, E.C.N.; ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R.; An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, p.542-547, 2003.
- [7] MANAHAN, S.E. Química ambiental. 9 ed, Porto Alegre: Bookman, 2013.
- [8] MANAHAN, S.E. Toxicological Chemistry and Biochemistry. 3 ed. Michigan – USA: Lewis Publishers, 2003.
- [9] NADAROGLU, H; KALKAN, E; DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, v.251, p.90–95, 2010
- [10] HO. Y.S., NG J.C.Y., MCKAY, G.. Kinetics of pollutant sorption by Biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 29(2), 189–232 (2000)

# Capítulo 12

## *Benzilpenicilina: Atividade frente ao MPES e caracterização da molécula*

*Joana Júlia dos Santos Moraes*

*Erick Lorrán de Araújo Lopes*

*Marcelo Henrique Vilhena da Silva*

**Resumo:** Diante da situação de multirresistência apresentadas por inúmeros micro-organismos, o mercado farmacêutico vem estabelecendo novas estratégias, as quais visam acompanhar o processo de multirresistência pelos antibacterianos, visto que, essa é uma das grandes preocupações da sociedade atual. Assim, sobre a perspectiva dos estudos feitos acerca da revolução feita através das descobertas dos primeiros antibacterianos, este trabalho relata os resultados de um levantamento sobre a molécula orgânica Benzilpenicilina, foram catalogados questões como a aplicabilidade histórica e atual da molécula; seu estudo farmacológico, eficácia da substância como medicamento, as atividades obtidas através da sua modelagem molecular e sua atividade frente ao Mapa de Potencial Eletroestático.

**Palavras-chave:** Benzilpenicilina, Modelagem Molecular, Mapa de Potencial Eletroestático.

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o eventual processo de criação das espécies e o surgimento da humanidade, tem-se o conhecimento empírico da associação de micro-organismos no processo de proliferação de doenças, logo, com o crescimento do mundo técnico-científico, as pesquisas e trabalhos desenvolvidos vieram revolucionar a visão da atualidade, dentre elas, as pesquisas feitas por Alexander Fleming, a qual representou um marco na produção científica. Ao descobrir a Penicilina, Fleming abriu novos caminhos e promoveu o desenvolvimento de novas pesquisas sobre fármacos, pois, com a grande velocidade no advento de novos micro-organismos resistentes, tornou-se essencial a busca por inovações medicinais.

Frente a essas descobertas, temos a modelagem molecular como um fator importante, pois, surge como um instrumento para a investigação das estruturas e das propriedades moleculares pelo uso da química computacional e técnicas de visualização gráfica, visando fornecer uma representação tridimensional, sob um dado conjunto de circunstâncias (IUPAC, 1997). Deste modo, considerando os estudos já existentes acerca da substância orgânica Benzilpenicilina, foi feito um estudo levantando sua história e aplicabilidade, através do uso de Mapa de Potencial Eletrostático.

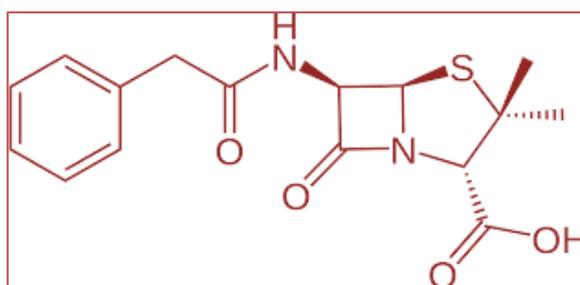
## 2 BENZILPENICILINA: HISTÓRICO, ESTRUTURA-ATIVIDADE E CARACTERÍSTICA MOLECULAR.

Historicamente as questões sanitárias e de saúde pública não eram feitas de forma correta, no entanto, as ações tomadas por médicos buscando minimizar o surgimento de novas doenças infecciosas, principalmente quando tratava-se do período pós-operatório, assim, tendo conhecimento de alguns fungos tinham o “poder” de antibiose (VUILLEMIN, 1889) situação em que uma substância age contra um microrganismo sem prejudicar o corpo humano, assim o fungo *Penicillium* apresentou-se como um instrumento de redução da atividade bacteriana e foi descoberto por Alexander Fleming em 1928, a Benzilpenicilina ou Penicilina G foi primeiramente colocada como agente antibiótico e somente em 1940 que ela foi colocada como agente terapêutico (PATRICK, 2009).

Com as transformações técnico-científicas, o estudo da molécula de Penicilina foi sendo modificada, visto que os microrganismo estavam apresentando uma resistência ao antibióticos, deste modo, a partir do fungo foram criadas novas moléculas de penicilinas, tendo como instrumento inicial as moléculas naturais que conforme os estudos, foram derivando-se em novos antibióticos sintetizados e mesmo que as formas derivadas da molécula através do processo de fermentação tenham nomenclatura diferenciadas, as mesmas recebem a nomenclatura de benzilpenicilina, como por exemplo: Cristalina, procaína e benzatina (Cavallo et al., 2004).

As penicilinas são produzidas pelo *Penicillium chrysogenum* e são antibióticos  $\beta$ -lactâmicos, anti-parietal e apresentando baixa toxicidade (Koyama et al., 2012; Suarez e Gudiol, 2009), sua estrutura é composta por um anel tiazolidínico ligado ao anel  $\beta$ -lactâmico e por uma cadeia lateral. As mudanças na cadeia lateral é que são responsáveis pelas atividades e diferenças no espectro da ação nas penicilinas, as moléculas de penicilinas possuem especificidades farmacológicas distintas, apesar de apresentarem espectro de ação semelhante.

Figura 1- Estrutura molecular da Benzilpenicilina



A penicilina é ativa contra várias infecções, sendo ativas contra vários bacilos e cocos Gram- positivos e Gram-negativos, entretanto essas benzilpenicilinas são suscetíveis a ação das beta- lactamases e pela sua rápida eliminação pelo organismo, por a família dos beta-lactamases não ser homogênea e apesar de possuírem o mesmo anel beta-lactamase, a sua química não é igual.

O anel beta-lactamase é responsável por toda a interação da molécula, como também está ligado diretamente a baixa toxicidade, pois é atuante na parede celular e não está presente no organismo humano, e é o principal mecanismo de resistência contra as bactérias (Suarez e Gudiol, 2009). É constituído por três átomos de carbono e um de nitrogênio, onde pode conter outros radicais substituintes que podem torna-lo ativo.

Figura 2- Representação do anel beta-lactâmico presente em todo o grupo.

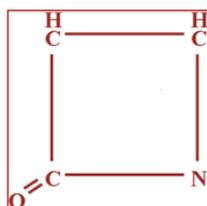
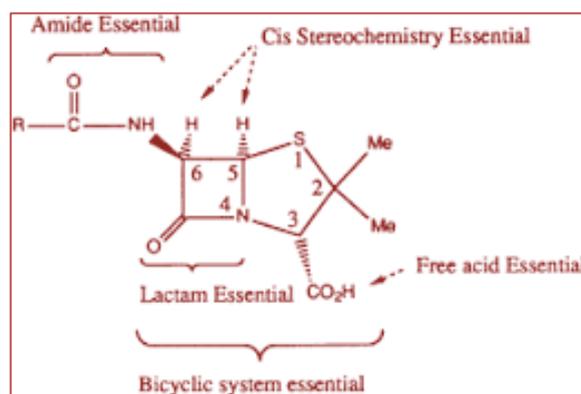


Figura 3- Estrutura geral das penicilinas as relações estrutura-atividade. As estruturas em destaque são muito importantes para a atividade biológica.



Os estudos da benzilpenicilina no campo da modelagem molecular, estão ligados a utilização dos softwares que utilizam a Química quântica como instrumento para calcular e visualizar as interações e a molécula em si, como por exemplo entender a instabilidade da molécula em meio ácido, bem como, possibilitam compreender características geométricas e essenciais para a atividade biológica como antibiótico (PATRICK, 2009). Através dos dados utilizados frente a modelagem molecular é provável distinguir todo o mecanismo que a molécula apresenta e todas as suas atividades que são obtidas por meio dos MEPs onde apresenta a interação da energia e da disposição de eletrônica e apresentando as cargas potenciais atômicas. Os métodos de modelagem molecular utilizados são clássicos, incluindo os métodos de mecânica molecular e dinâmica molecular, os métodos quânticos dependem do que pretende ser avaliado (Revista Eletrônica de Farmácia Vol 7 (1), 1-23, 2010).

Nesse íterim, a razão para a produção desse trabalho é a de suscitar a atenção para o tema da modelagem molecular e de evidenciar a sua importância, visto que abre o caminho para novas descobertas e pesquisas não somente na área da Química quântica, como também, para a medicina moderna e no campo educacional, assim, o trabalho tem como objetivo demonstrar a atividade quântica atuante sobre a molécula benzilpenicilina e o seu comportamento diante das relações de energia a qual ela será colocada.

### 3 METODOLOGIA

Os procedimentos de desenhos tridimensional (3D), otimização da geometria da molécula, análise conformacional e cálculos de propriedades foram realizados através do programa Avogadro, utilizando método semi-empírico, o qual é útil para desenvolver séries moleculares, obter a geometria ideal por meio de métodos mecânicos voltados a simulação química (GOMES e FILHO, 2012) e com o auxílio do Molekel, que é um programa de visualização interativa para dados de estrutura molecular e construtor de gráficos de grande qualidade para pesquisas educacionais, a molécula de benzilpenicilina foi colocada frente a atividade do MEPs, para demonstrar o seu comportamento.

### 3.1 MAPA DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO

O MEPs pode ser compreendido como a relação entre a energia e a distribuição de carga de uma molécula e um íon de carga positiva. Logo, um potencial eletrostático definido por x,y e z é resultante da energia encontrada pelo potencial eletrostático entre uma carga hipotética (+1) e a molécula usada. Supondo que as cargas sejam atraídas pela molécula utilizada, o potencial será negativo, se a carga for repelida, o potencial será positivo. Os MEPs fornecem prognósticos importantes da reatividade química e apresentando semelhanças entre pontos estacionários e inibidores. Apresenta um caráter muito importante, pois fornece dados das energias presentes em uma molécula, concedendo regiões em que reúnem altas densidade eletrônicas (carga parcial negativa  $\delta^-$ ), assim também, como evidência a localização do deslocamento das nuvens eletrônicas (carga parcial positiva  $\delta^+$ ). Mediante ao MEPs é possível encontrar os sítios significativos e como procede uma dada reação e a produção de um grupo molecular (RAMACHANDRAN, K. I.; DEPPA, G.; NAMBORI, K, 2008).

O MEP é considerado um grande narrador na área de produção de fármacos, por determinar fármacos para atividade biológica, por caracterizar a medida da densidade eletrônica.

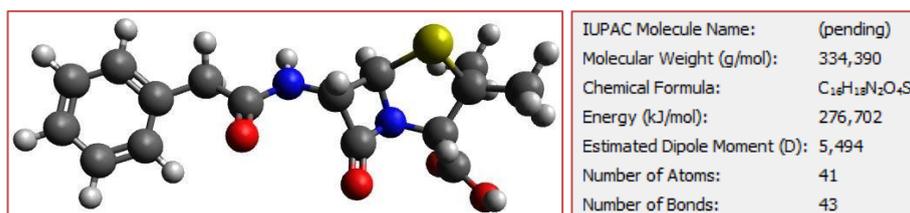
As interações intermoleculares são representadas pelo espaço de potencial eletrostático oposto, sendo evidenciadas por cores, onde, as áreas que apresentam coloração vermelha e amarelo, descrevem potenciais eletrostáticos negativos, as áreas que apresentam coloração azul e verde descrevem potenciais positivos, deste modo, não é possível relação entre áreas com potenciais de mesma carga (ORTOLAN, A. O, 2014).

A densidade eletrônica de uma molécula é representada pelo arranjo pela viabilidade por meio da nuvem eletrônica, onde o seu deslocamento depende da afinidade entre a atômica das cargas eletrônicas. Portanto, o efeito indutivo aliado a atômica das cargas eletrônicas, deste modo, átomos eletrônicos unidos ao anel benzênico exerceram a função de retiradas de elétrons pela nuvem eletrônica.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

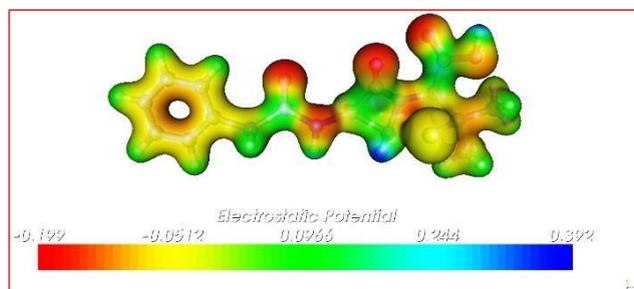
Foram calculados diversos parâmetros físico-químicos no software Avogadro em relação a molécula benzilpenicilina, realizados pelo programa Gaussian, em seguida foi empregado os cálculos de Mapa Potencial Eletrostático (MEPs) usando as palavras-chaves gfoldprint, pop=full, e com o auxílio do programa Molekel 5.4.

Figura 4- Molécula pronta para rodar a atividade no MEPs



Fonte: Software Avogadro/ Os autores (2019)

Figura 5- Mapa da Benzilpenicilina frente ao MEPs.



Fonte: Os autores / 2019.

O MEPs descreve a disposição das cargas em envoltório de toda a molécula benzilpenicilina e é essencial para entender quais são as regiões de ataque nucleofílico e eletrofílico. A relação entre as moléculas é possível nas áreas em que o potencial eletrostático é oposto. Na figura é perceptível na superfície, a presença de valores diferentes de potencial eletrostático, sendo representados por diferentes cores, as regiões  $V(r)$  são as que estão associadas ao átomo do Oxigênio e indica a área de eletronegatividade e estão evidenciadas pela cor vermelha e por esta razão é negativa, as áreas em azul caracterizam a região em que a molécula tem a presença do Nitrogênio, ou seja, a região de eletropositividade. Deste modo, o valor negativo é associado ao Oxigênio o qual apresenta uma provável atividade de interação proteica com um valor em torno de -0,199 u.a, enquanto os outros valores de  $V(r)$  negativos encontrados na molécula são respectivamente, -0,199 u.a e -0,0512 u.a em torno de átomos eletronegativos, bem como, encontrou-se o valor máximo de 0,392 u.a no átomo de hidrogênio nas áreas positivas de  $V(r)$  indicando o provável local envolvido em ataques nucleofílicos.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As utilizações de cálculos teóricos nos ajudam a entender e a interpretar os processos químicos que acontecem na análise do mapa de potencial eletrostático, no qual é possível destacar átomos da molécula Benzilpenicilina que tem maior capacidade em realizar ataques nucleofílicos e eletrofílicos. Deste modo, a pesquisa demonstra a importância da utilização dos softwares para novas pesquisas nos ramos de química computacional e química farmacêutica para o desenvolvimento de novas descobertas, bem como, a importância da inserção de softwares no ensino de química e ciências para a implementação da química no fazer social.

## REFERÊNCIAS

- [1] PERINE, Flávio Maurício. Análise teórica do Potencial antibacteriano de peptídeos oriundo da clivagem in silico da eritropoetina humana. Espírito Santo, 2013.
- [2] AZEVEDO, Silvia Marisa Moreira. Farmacologia dos Antibióticos Beta-lactâmicos. Universidade Fernando Pessoa: Faculdade de Ciências da Saúde. 2014.
- [3] SANTANA, C Rodrigo. PENICILINAS. Curso Básico de Antimicrobianos. Divisão MI- CM- FMRP-USP.2010.
- [4] CORRÊA, B. A. M. Modelagem molecular, docking e estudos teóricos do espectro eletrônico de absorção de derivados da benzofenona. 2010. 111 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- [5] Ortolan, A. O.; Apostila de Práticas de Química Computacional. 2014. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). PUTAROV, N. B.; GALENDE, S. B. Estudo da Relação Estrutura Química e Atividade Farmacológica dos Antibióticos. Revista Uningá . v. 30, p. 187-202, 2011.
- [6] Ramachandran, K. I.; Deepa, G.; Namboori, K. Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications (ed.); Springer: Berlin Heidelberg, Germany, 2008.
- [7] Tasi, G., Palinko, I., Nyerges, L., Fejes, P., & Forster, H. (1993). Calculation of electrostatic potential maps and atomic charges for large molecules. Journal of Chemical Information and Modeling, 33, 296–299. doi:10.1021/ci00013a003
- [8] VIEIRA, Marcelo Fernandes. Separação de Ampicilina produzida enzimaticamente por reação entre ester metílico de fenilglicina e ácido 6-aminopenicilânico. 2003. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [9] SAÚDE. Superinteressante: A penicilina. Disponível em: <https://super.abril.com.br/saude/a-penicilina>. Acesso em: 29 mar 2019.
- [10] SANTANA, C Rodrigo. PENICILINAS. Curso Básico de Antimicrobianos. Divisão MI-CM- FMRP-USP.2010.

# Capítulo 13

## *Estudo in silico de um complexo contendo cádmio contra a doença de Parkinson através de docagem molecular*

*Ruan Sousa Bastos*

*Joabe Lima Araujo*

*Marcelo Borges de Sousa*

*Jefferson Santos Oliveira*

*Jefferson Almeida Rocha*

*Benedicto Augusto Vieira Lima*

**Resumo:** O mal de Parkinson é a segunda maior doença neurodegenerativa, afetando mais de 10 milhões de pessoas em todo o mundo e presente em 1% das pessoas mais velhas que 60 anos, seus efeitos são o andar lento, desequilíbrio, bradicinesia, tremores e rigidez muscular. A degeneração provoca a morte celular em uma região do cérebro, causando o distúrbio direto na dopamina, responsável pelo controle do movimento, isso faz com que indivíduos com baixa dopamina sejam mais propícios a doença de Parkinson, sua cura até então não foi descoberta. No presente momento descobriram-se 19 mutações gênicas da doença de Parkinson, sendo apenas 11 formas genéricas PARK identificadas. No processo de docagem são realizadas várias simulações entre um ligante e o sítio ativo do receptor, de forma a obter várias conformações diferentes visando uma possível melhoria na interação. Este trabalho teve como intuito o estudo das interações do complexo dimérico di- $\mu$ -cloro-bis[cloro(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)cádmio(II)] de fórmula  $[\text{CdCl}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2)]_2$  com a molécula do mal de Parkinson de gene PARK2 E3 UBIQUITIN-PROTEIN LIGASE PARKIN. Utilizou-se o software gráfico GaussView 5 para desenho da estrutura do complexo, a otimização molecular foi obtida através dos cálculos computacionais do Gaussian 9w, o método utilizado foi o de Density Functional Theory (DFT), com o funcional híbrido B3LYP e conjunto de base genérico, sendo a base 6-311++G\*\* para os átomos de C, H, N e Cl e a base LanL2DZ para o átomo de cádmio. O alvo da proteína de Parkinson PARK2 (4BM9) foi coletado no banco de dados PDB. A docagem molecular foi feita com o auxílio do pacote de softwares AutoDockTools, preparando o ligante e a macromolécula para a interação, com o propósito de analisar a menor energia de ligação e sua taxa de inibição obtida, o software LigPlot+ foi utilizado para gerar um diagrama em 2D a interação ligante-proteína demonstrando as ligações de hidrogênio. A interação da molécula do complexo de cádmio ocorreu em 7 pontos diferentes da enzima PARK2, no ponto de maior energia ocorreram 36 conformações, obtendo como resultado uma energia de ligação de  $-7.12 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , sua taxa de constante de inibição apresenta  $6.04 \mu\text{M}$ . Não houve, entretanto, formação de pontes de hidrogênio entre o receptor-ligante, contudo foi gerado 12 interações hidrofóbicas com os resíduos aminoácidos ALA379, ARG271, ARG392, ASP394, GLU382, ILE239, LEU266, THR240, TYR391, VAL290, VAL380, VAL393. Conclui-se que existe uma necessidade do estudo do PARK2 para a busca de novos medicamentos inibidores da doença de Parkinson, este trabalho evidencia resultados satisfatórios da interação da estrutura do di- $\mu$ -cloro-bis[cloro(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)cádmio(II)] com esta enzima, possibilitando a progressão do estudo in vitro.

**Palavras-chave:** Docagem molecular, cádmio, Doença de Parkinson.

## 1 INTRODUÇÃO

O mal de Parkinson é a segunda maior doença neurodegenerativa que prejudica o sistema nervoso central, afetando mais de 10 milhões de pessoas atualmente em todo o mundo (SHEEHAN & YUE, 2018) e está presente em 1% das pessoas mais velhas que 60 anos (LIN et al., 2018), seus efeitos é o andar lento, desequilíbrio, bradicinesia, tremores e rigidez muscular (GÜNAYDIN et al., 2019; REICH & SAVITT, 2019). Apesar de todos esses efeitos que provocam a debilidade do indivíduo, acarretando na incapacidade motora de muitos, ainda é vista como um distúrbio de movimentos (MEDER et al., 2018).

A degeneração provoca a morte celular em uma região do cérebro, causando o distúrbio na dopamina, responsável pelo controle do movimento, isso faz com que indivíduos com baixa dopamina sejam mais propícios a doença de Parkinson, que até o momento não foi descoberta uma cura (SHARMA et al., 2019; PEREIRA et al., 2018). Por essa razão seu tratamento é feito com Levodopa nos estágios iniciais, um inibidor que tem como propósito reduzir os efeitos colaterais (REICH & SAVITT, 2019; PEREIRA et al., 2018). Até o presente momento já foram descobertas 19 mutações gênicas da doença de Parkinson, sendo apenas 11 formas genéricas PARK identificadas (HERNANDEZ; REED; SINGLETON, 2016).

O processo de docagem é utilizado principalmente para o desenvolvimento de novos fármacos, ocorre através do estudo em bioinformática, onde são realizadas várias simulações entre um ligante e o sítio ativo do receptor, de forma a obter várias conformações diferentes visando uma possível melhoria na interação (DE OLIVEIRA, 2018).

Esse processo *in silico* proporciona resultados prévios, o que economiza nos processos experimentais, fazendo assim análises laboratoriais apenas quando se tem resultados computacionais satisfatórios. Este trabalho teve como intuito o estudo das interações do complexo dimérico di- $\mu$ -cloro-bis[cloro(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)cádmio(II)] de fórmula  $[(CdCl_2(C_{14}H_{12}N_2))]_2$  (WARAD et al., 2012) com a molécula do mal de Parkinson de gene PARK2 E3 UBIQUITIN-PROTEIN LIGASE PARKIN (WAUER & KOMANDER, 2013) que está depositada no banco de dados PDB (Protein Data Bank) com o código 4BM9.

## 2 METODOLOGIA

Utilizou-se o software gráfico GaussView 5 (DENNINGTON et al., 2009) para desenho da estrutura do complexo  $[(CdCl_2(C_{14}H_{12}N_2))]_2$ , a otimização molecular foi obtida através dos cálculos computacionais do Gaussian 9w (FRISCH et al., 2009), programa de química quântica que fez os ajustes estruturais da molécula (Figura 1), evitando qualquer erro no ligante que pudesse influenciar nos resultados, o método utilizado foi o de Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com o funcional híbrido B3LYP e conjunto de base genérico, sendo a base 6-311++G\*\* para os átomos de C, H, N e Cl e a base LanL2DZ para o átomo de cádmio (KLAI et al., 2017; SOUDANI et al., 2016).

O alvo da proteína de Parkinson PARK2 (4BM9) foi coletado no banco de dados PDB (Figura 2). A docagem molecular foi feita com o auxílio do pacote de softwares AutoDockTools (MORRIS et al., 2009), preparando o ligante e a macromolécula para a interação, a caixa cúbica do grid foi configurado para englobar toda a enzima, ajustado a 1 angstrom. Foi utilizado o parâmetro AD4 para átomos metálicos, o algoritmo Lamarckian GA foi empregado, a simulação contou com 100 corridas independentes, com o propósito de analisar a menor energia de ligação e a taxa de inibição obtida (ROCHA et al., 2018; FERREIRA, 2015).

O software LigPlot+ para gerar um diagrama em 2D a interação ligante-proteína demonstrando as ligações de hidrogênio, seja por ponte de hidrogênio ou ligações hidrofóbicas, entre o ligante e a proteína, facilitando a análise dos resultados da molécula e seu alvo enzimático (LASKOWSKI & SWINDELLS, 2011).

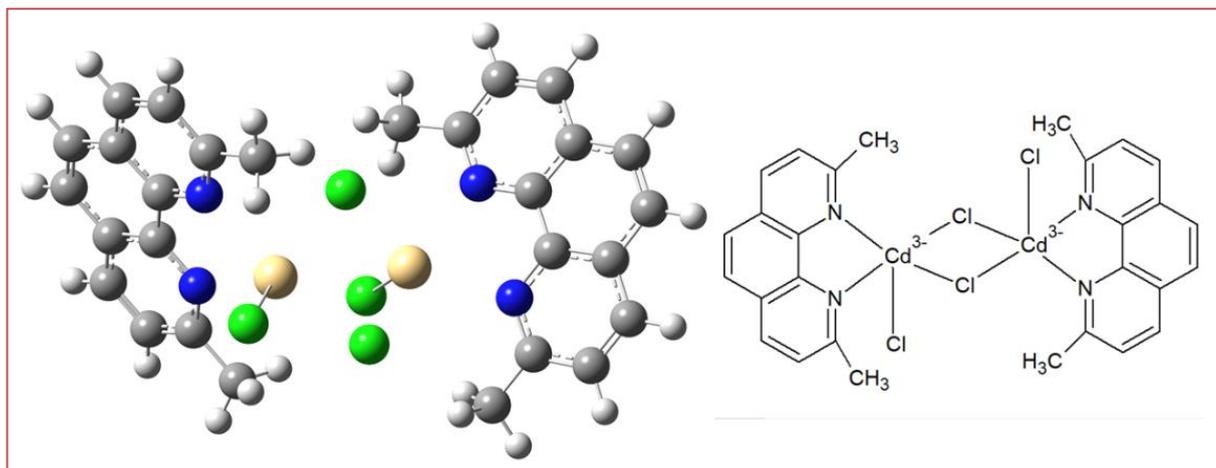
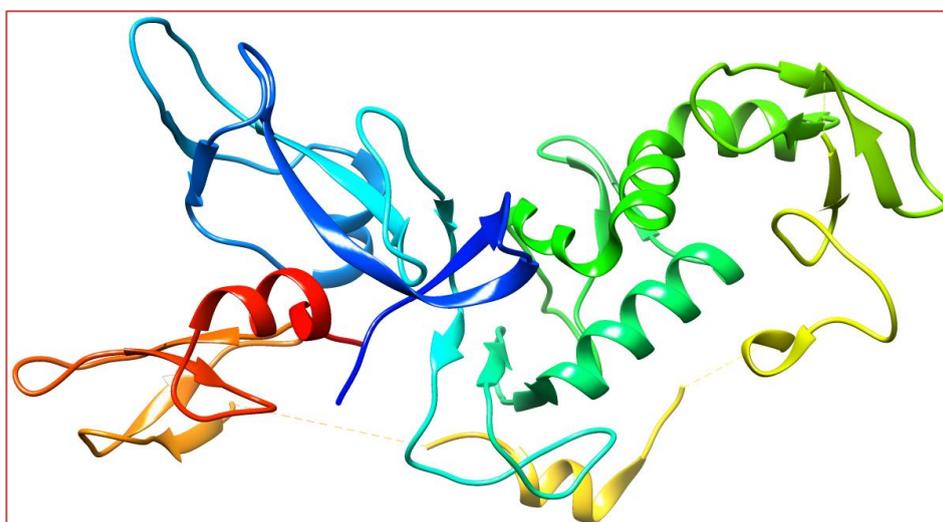
Figura 1: Estrutura química otimizada do complexo  $[(CdCl_2(C_{14}H_{12}N_2))]_2$ .

Figura 2: Alvo enzimático PARK2 (4BM9).



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A interação da molécula do complexo de cádmio ocorreu em 7 pontos diferentes da enzima PARK2, consideramos aqui o resultado no ponto onde ocorreram mais conformações e de maior energia, como resultado observa-se uma energia de ligação de  $-7.12 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , sua taxa da constante de inibição apresentando  $6.04 \mu\text{M}$  (Tabela 1). Das 100 corridas nesse ponto ocorreram 36 conformações, não havendo, entretanto, formação de pontes de hidrogênio entre o receptor-ligante, contudo foi gerado 12 interações hidrofóbicas com os resíduos aminoácidos ALA379, ARG271, ARG392, ASP394, GLU382, ILE239, LEU266, THR240, TYR391, VAL290, VAL380, VAL393 (Figura 3).

O PARK2 é um dos principais causadores das mutações na doença de Parkinson também está associado a doença da hanseníase, as alterações mutagênicas nele são estudadas como um dos fatores que implicam no surgimento de diversos tipos de câncer, como o câncer de pulmão, onde foram observados em alguns pacientes, suas mutações também estão relacionadas com doenças que provocam o transtorno do espectro do autismo da mesma forma que contribui para a progressão da paralisia supra-nuclear (BHAT et al., 2019; SHUKUYA & TAKAHASHI, 2019). A busca de medicamentos para tais mutações torna-se difícil, pois sua estrutura é complicada em termos funcionais, por essa razão se torna o alvo perfeito para testes *in silico* visando o desenvolvimento de novos medicamentos (DOVE & KLEVIT, 2013).

No estudo de Lima, Marinho, M. e Marinho, E. (2018) foi empregado esse mesmo alvo enzimático, onde foram realizadas docagens moleculares com 3 estruturas presentes na *Amburana Cearensis* (Cumaru), a

Cumarina de fórmula molecular  $C_9H_6O_2$  obteve como melhor resultado de energia de ligação  $-5.7$  kcal mol $^{-1}$ , seu valor sendo abaixo do obtido em nosso estudo, existe também uma diferença nas interações com resíduos de aminoácidos, essa molécula interagiu com apenas 3, GLY178, TYR177, ALA178.

A segunda estrutura trabalhada por esses pesquisadores foi a Isocampferida, apresentando  $-6.5$  kcal mol $^{-1}$  e suas interações com aminoácidos foram com THR129, ARG130, ASP238, e por último a docagem que teve o melhor resultado  $-7.2$  kcal mol $^{-1}$  foi a Amburosídeo e suas interações foram com o ASN49, PRO48, GLU66, ALA65. Em comparação, o complexo de cádmio apresenta uma energia de interação melhor que a Cumarina e a Isocampferida, e sua diferença para os resultados obtidos com Amburosídeo foram muito baixos, além do fato do complexo desse estudo apresentar mais interações hidrofóbicas que as três estruturas, podendo assim obter uma melhor atividade em testes biológicos. Os resultados obtidos aqui fazem dessa molécula um candidato viável a uma próxima fase de testes, uma avaliação *in vitro* pode vir a ser uma das formas de validar os resultados computacionais *in silico*.

Figura 3: Docagem molecular do complexo de cádmio. a) Diagrama da interação em 2D do ligplot mostrando todos os aminoácidos que fazem interação hidrofóbica. b) Estrutura representada em ribbons do complexo e enzima. c) Interação do complexo e da enzima representado em superfície.

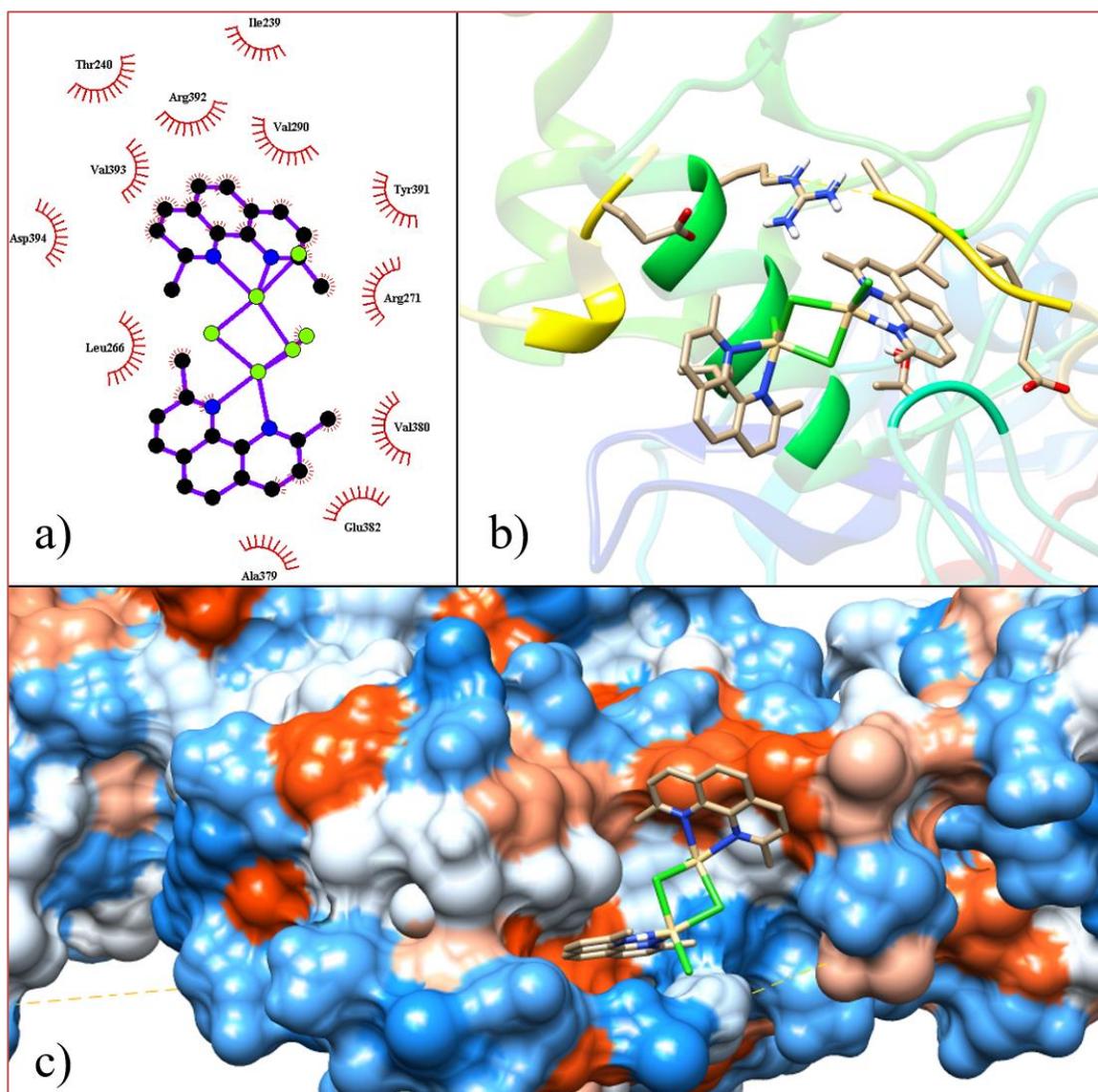


Tabela 1: Parâmetros de afinidade de docagem molecular do complexo de cádmio com a enzima de PARK2.

Complexo (Proteína-ligante)	$\Delta G_{\text{binda}}$ (Kcal mol <sup>-1</sup> )	K <sub>ib</sub> ( $\mu\text{M}$ )	Número de conformações no cluster de energia	Aminoácidos que fazem interação hidrofóbica
4BM9/Cádmium	-7.12	6.04 $\mu\text{M}$	36	ALA379, ARG271, ARG392, ASP394, GLU382, ILE239, LEU266, THR240, TYR391, VAL290, VAL380, VAL393.
4BM9/Cádmium	-6.89	9.61 $\mu\text{M}$	32	ALA379, ARG271, ARG392, ASP394, GLU382, ILE239, LEU266, THR240, TYR391, VAL290, VAL380, VAL393.
4BM9/Cádmium	-6.08	35.08 $\mu\text{M}$	11	ALA379, ARG271, ARG392, ASP394, GLU382, ILE239, LEU266, THR240, TYR391, VAL290, VAL380, VAL393.
4BM9/Cádmium	-5.84	52.55 $\mu\text{M}$	3	ALA379, ARG271, ARG392, ASP394, GLU382, ILE239, LEU266, THR240, TYR391, VAL290, VAL380, VAL393.
4BM9/Cádmium	-5.82	54.37 $\mu\text{M}$	16	ALA379, ARG271, ARG392, ASP394, GLU382, ILE239, LEU266, THR240, TYR391, VAL290, VAL380, VAL393.
4BM9/Cádmium	-5.21	152 $\mu\text{M}$	2	ALA379, ARG271, ARG392, ASP394, GLU382, ILE239, LEU266, THR240, TYR391, VAL290, VAL380, VAL393.

a- Ligação de energia; b- Constante de inibição

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Concluimos que existe uma necessidade do estudo do PARK2 para a busca de novos medicamentos inibidores da doença de Parkinson, este trabalho de docagem molecular da estrutura do di- $\mu$ -cloro-bis[cloro(4,7-dimetil-1,10-fenantrolina)cádmio(II)] evidencia através dos resultados que obteve, como a energia de ligação de -7.12 kcal.mol<sup>-1</sup> e uma constante inibitória de 6.04  $\mu\text{M}$  em sua melhor conformação, um possível inibidor da ação provocada pela enzima estudada, sendo um possível fármaco a se considerar para progressão da pesquisa, ressaltando a necessidade da continuação através de testes biológicos in vitro, salientamos ainda que, por se tratar de um estudo in silico não foi avaliado a toxicidade e citotoxicidade da molécula, fatores estes, de grande importância quando tratamos da busca de novas drogas para consumo humano.

#### REFERÊNCIAS

- [1] BHAT, ZafarIqbal et al. Association of PARK2 promoter polymorphisms and methylation with colorectal cancer in North Indian population. *Gene*, v. 682, p. 25-32, 2019.
- [2] Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. GaussView, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS. 2009.
- [3] DOVE, Katja K.; KLEVIT, Rachel E. Structural biology: Parkin's serpentine shape revealed in the year of the snake. *Current Biology*, v. 23, n. 16, p. R691-R693, 2013.
- [4] FERREIRA, Isabelle Mariane de Lima. Estudo por simulação molecular do sistema proteína quinase-inibidores NATAL, RN 2015. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [5] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.

- [6] GÜNAYDIN, Caner et al. Effects of Agomelatine in Rotenone-induced Parkinson's Disease in Rats. *Neuroscience Letters*, 2019.
- [7] HERNANDEZ, Dena G.; REED, Xylena; SINGLETON, Andrew B. Genetics in Parkinson disease: Mendelian versus non-Mendelian inheritance. *Journal of neurochemistry*, v. 139, p. 59-74, 2016.
- [8] KLAI, Kacem et al. A Hirshfeld surface analysis, crystal structure and physicochemical studies of a new Cd (II) complex with the 2-amino-4-methylpyrimidine ligand. *Journal of Molecular Structure*, v. 1128, p. 378-384, 2017.
- [9] LASKOWSKI, Roman A.; SWINDELLS, Mark B. LigPlot+: multiple ligand-protein interaction diagrams for drug discovery. 2011.
- [10] LIMA, Aurineide Ribeiro; MARINHO, Márcia Machado; MARINHO, Emmanuel Silva. Phytochemicals Present in *Amamburana Cearensis* (Cumaru) Potentially Active Against Parkinson's Disease: A Docking Molecular Study. *International Journal of Recent Research and Review*, v.11, n. 3, p. 25-32, 2018.
- [11] LIN, Guang et al. Sphingolipids in the Pathogenesis of Parkinson's Disease and Parkinsonism. *Trends in Endocrinology & Metabolism*, 2018.
- [12] MACHADO, Karina dos Santos. Seleção eficiente de conformações de receptor flexível em simulações de docagem molecular. 2011.
- [13] MEDER, David et al. The role of dopamine in the brain - lessons learned from Parkinson's disease. *NeuroImage*, 2018.
- [14] Morris, G. M., Huey, R., Lindstrom, W., Sanner, M. F., Belew, R. K., Goodsell, D. S. and Olson, A. J. (2009) AutoDock4 and AutoDockTools4: automated docking with selective receptor flexibility. *J. Computational Chemistry* 2009, 16: 2785-91.
- [15] PEREIRA, Clayton R. et al. A survey on computer-assisted Parkinson's Disease diagnosis. *Artificial intelligence in medicine*, 2018.
- [16] REICH, Stephen G.; SAVITT, Joseph M. Parkinson's Diseases. *Medical Clinics of North America*, v. 103, n. 2, p. 337-350, 2019.
- [17] ROCHA, Jefferson A. et al. Computational quantum chemistry, molecular docking, and ADMET predictions of imidazole alkaloids of *Pilocarpus microphyllus* with schistosomicidal properties. *PloS one*, v. 13, n. 6, p. e0198476, 2018.
- [18] SHARMA, Prerna et al. Diagnosis of Parkinson's disease using modified grey wolf optimization. *Cognitive Systems Research*, v. 54, p. 100-115, 2019.
- [19] SHEEHAN, Patricia; YUE, Zhenyu. Deregulation of autophagy and vesicle trafficking in Parkinson's disease. *Neuroscience Letters*, 2018.
- [20] SHUKUYA, Takehito; TAKAHASHI, Kazuhisa. Germline mutations in lung cancer. *Respiratory Investigation*, 2019.
- [21] SOUDANI, S. et al. A Hirshfeld surface analysis, crystal structure and physicochemical characterization of 1-ethylpiperazinium trichlorocadmate (II). *Solid State Sciences*, v. 57, p. 49-55, 2016.
- [22] WARAD, Ismail et al. Novel di- $\mu$ -chloro-bis [chloro (4, 7-dimethyl-1, 10-phenanthroline) cadmium (II)] dimer complex: synthesis, spectral, thermal, and crystal structure studies. *Research on Chemical Intermediates*, v. 39, n. 6, p. 2451-2461, 2013.
- [23] WAUER, Tobias; KOMANDER, David. Structure of the human Parkin ligase domain in an autoinhibited state. *The EMBO Journal*, v. 32, n. 15, p. 2099-2112, 2013.

# Capítulo 14

## *Desenvolvimento de biofilmes de amido de caroço de Pitomba (*Talisia Esculenta*) e avaliação da viabilidade para aplicação como curativo*

*Igor Maciel da Costa Fernandes*

*Maria Roberta de Oliveira Pinto*

*Germana Joyce Bezerra Leôncio*

*Wandson Lukas do Nascimento Amorim*

*Geovana Matias dos Santos*

*Oswaldo Oliveira de Araújo Silva*

**Resumo:** Devido às propriedades específicas dos biomateriais poliméricos, o desenvolvimento destes com enfoque na medicina regenerativa tem demonstrado potencial promissor para o tratamento de feridas e lesões da pele, a exemplo da produção de novos tipos de curativos a partir de biopolímeros. Com base nisso, o objetivo deste trabalho foi preparar filmes a base de amido extraído do caroço de pitomba (*Talisia esculenta*) e avaliar a sua viabilidade para aplicação como curativo. A matéria prima utilizada no desenvolvimento deste estudo foi o caroço de pitomba proveniente das feiras livres da cidade de Campina Grande – PB; a Glicerina PA como agente plastificante, obtida da NEON química. O processo de extração resultou em um amido de coloração rósea clara. Os filmes foram elaborados através da mistura do amido com água e glicerol na concentração de 40% e apresentaram transparência, uniformidade, fácil manuseabilidade e espessuras desejáveis para uso como curativos. Depois de produzidos, foram submetidos a análises por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Intumescimento e Ensaio mecânicos de dureza, tração e espessura. Os resultados dos ensaios mecânicos revelaram uma alta dureza, entretanto, uma boa tensão de ruptura. A curva do DSC dos filmes de amido, apresentou uma excelente resistência térmica. A análise de intumescimento dos biofilmes em água e em PBS, demonstrou uma boa taxa de absorção em ambas as soluções. No mais, os filmes apresentaram propriedades promissoras para aplicações como biomateriais na medicina regenerativa, entretanto, é necessária uma correção na dureza para que se adéquem à todas as características desejáveis em um curativo.

**Palavras-chave:** Biomateriais, Polímeros naturais, Amido, Pitomba.

## 1. INTRODUÇÃO

A lesão, termo caracterizado por uma ação anômala no tecido biológico, quando causada por queimadura, é altamente suscetível à infecção, isto devido ao comprometimento da integridade da pele causando redução da imunidade (Sohrabi et al., 2016).

Atualmente, apesar da vasta diversidade de curativos existentes com propriedades e usos variados, existe dificuldade em encontrar uma combinação curativo/ferida ideal para uma lesão em particular (Young, 2015).

Entre as diversas aplicações dos biopolímeros, a medicina regenerativa vem ganhando enfoque especial nas pesquisas, principalmente quanto ao tratamento de feridas, visando desenvolver materiais alternativos com baixa toxicidade e que apresentem eficiência no reparo de tecidos (Souza, 2018). Entre os principais biopolímeros encontra-se o amido, um polímero natural, biodegradável, biocompatível, presente nas folhas, sementes, raízes, caules e frutos, formados por dois tipos de glicose, a amilose e a amilopectina.

As necessidades das indústrias que utilizam amido estão cada vez mais complexas, fazendo com que o setor produtivo esteja em busca de novas tecnologias, bem como de amidos naturais com características físico-químicas diferenciados. Esses amidos poderiam substituir amidos quimicamente modificados ou abrir novos mercados (Barreto, 2014).

Os principais tipos de curativos utilizados como biomateriais são: filmes, espumas, hidrocoloides, alginatos e hidrogéis que devem conter transparência, flexibilidade, durabilidade, resistência mecânica, permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio, impermeabilidade aos microrganismos e espessura fina (Franco, 2014).

Nesse sentido, biofilmes de amido apresentam grande potencial e baixo custo de produção, demonstrando-se como uma alternativa potencial para substituir insumos usualmente empregados na fabricação de novos materiais para aplicações biomédicas.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. MATERIAS

A matéria prima utilizada no desenvolvimento deste trabalho foi o caroço de pitomba (*Talisia esculenta*.) proveniente das feiras livres da cidade Campina Grande – PB e a Glicerina PA como agente plastificante, obtida da NEON química.

## 3. MÉTODOS

### 3.1. EXTRAÇÃO DO AMIDO DO CAROÇO DA PITOMBA

Os caroços da pitomba foram lavados, descascados e triturados em um liquidificador até a obtenção de uma massa densa e uniforme, acrescentando-se água destilada na proporção de 1:4. A massa obtida foi filtrada em sacos confeccionados com organza (abertura da malha próxima a 100 mesh). A suspensão de amido filtrada foi decantada, em ambiente refrigerado a 5° C por 24 horas. O sobrenadante foi descartado e o amido suspenso com água destilada foi novamente decantado. Este procedimento de suspensão e decantação foi efetuado até que o produto apresentasse cor e textura características de amido. Após esta etapa o amido foi liofilizado por 48 horas e passado em peneira 200 mesh.

### 3.2. CONFECÇÃO DOS BIOFILMES DE AMIDO

Os biofilmes foram elaborados misturando 10,0 g de amido em 250 mL de água e 4,0g de glicerol na concentração de 40% (em relação a massa de amido). Esta mistura foi levada ao aquecedor sob agitação constante e após atingir 90°C permaneceu por mais 10 minutos nessa faixa de temperatura até que a gelatinização se completasse. A adição de glicerol teve por objetivo melhorar as propriedades mecânicas dos filmes, característica importante em dispositivos destinados ao uso como curativos.

No término do processo térmico, a solução filmogênica foi resfriada à temperatura ambiente e verificado o seu pH, estando na faixa aceitável de 4,54. Seguidamente, em volume de 40 mL, a solução foi transferida para placas de acrílico de 15 cm de diâmetro e levadas a secagem em temperatura ambiente.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES

#### 3.3.1. ESPESSURA

A espessura dos biofilmes foi obtida em um micrômetro digital Mitutoyo ( $\pm 0,001$  mm) realizando-se dez medições em pontos distintos do filme. A espessura final foi calculada pela média de todas as medições.

#### 3.3.2. ENSAIOS MECÂNICOS

As propriedades mecânicas dos biofilmes poliméricos foram avaliadas por teste de tração em uma máquina universal de ensaios Instron (Série 3366), com célula de carga de 25 kg, segundo metodologia descrita pela ASTM (2010).

A dureza foi obtida, por meio de um durômetro do tipo Precision Instrument Shore A com variação de 0 – 100 HA e precisão de 0,5 HA, em 10 pontos diferentes, calculando-se a média das leituras.

### 4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

A análise por DSC foi utilizada para identificar as fases de transição térmica das membranas. Foi utilizado um equipamento DSC TA modelo Q20, com uma faixa de temperatura de 30 a 400°C com razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min. Onde as entalpias de fusão das amostras são obtidas a partir do cálculo da área dos picos obtidos diretamente no gráfico. Para tanto, foi utilizada uma massa de  $2,00 \pm 0,05$  mg acondicionada em cadinho de alumínio.

#### 4.1. INTUMESCIMENTO

Para o ensaio de intumescimento os biofilmes foram cortados em pedaços de 2 x 2 cm, secos em estufa a 60°C por 2 horas e pesados. Em seguida foram imersos em 30 mL de solução tampão fosfato (pH 7,4) e em água destilada, durante intervalos variados, até a saturação. Após cada intervalo os biofilmes foram secos em papel absorvente e pesados, obtendo-se o peso úmido  $P_u$ . O cálculo de intumescimento foi feito em triplicata através da Equação 1.

$$I_{(\%)} = \frac{P_u - P_s}{P_s} \times 100$$

Equação (1)

### 5. DESENVOLVIMENTO

#### 5.1. UTILIZAÇÃO DE BIOMATERIAS COMO CURATIVOS

Para desempenharem a função de recobrimento de feridas, os biomateriais devem proteger a lesão contra a perda de fluidos e proteínas, prevenir a invasão de bactérias, melhorar e estimular o processo de cicatrização, promover adequadas trocas gasosas e térmicas com o ambiente externo e acima de tudo ser biocompatível e atóxico (Almeida, 2017).

Alguns polímeros despertam o interesse da área médica, devido a possibilidade de usá-los na produção de materiais biocompatíveis, a exemplo de filmes poliméricos para aplicação como curativos. Filmes são folhas finas auto-adesivas que possuem transparência e são permeáveis a gases e vapor d'água, mas impermeáveis às bactérias (Powers; Morton; Phillips, 2013). Como vantagens, os filmes permitem a visualização da ferida e flexibilidade para usar como curativo primário ou secundário.

## 5.2 VIABILIDADE DOS BIOPOLÍMEROS PARA A ENGENHARIA DE TECIDOS

A engenharia de tecidos é uma área multidisciplinar, que visa desenvolver materiais substitutos para os tecidos vivos, que possam restaurar e manter ou melhorar a função de tecidos danificados, oferecendo a possibilidade de reparação (Hutmancher, 2000).

Muitos biopolímeros estão sendo aplicados como materiais para a engenharia de tecidos. Entre eles estão alguns polímeros sintéticos e os polímeros naturais como o alginato, a gelatina, o colágeno, o amido, a quitosana, entre outros.

Os polímeros naturais são de particular interesse, dado que, sendo componentes naturais de seres vivos, apresentam semelhança química e biológica aos tecidos naturais, garantindo maiores chances de compatibilidade (Fernandes, 2009).

## 5.3 O MERCADO DE BIOMATERIAIS

Os Biomateriais atualmente compreendem uma faixa representativa dos produtos utilizados na área da saúde. São estimados cerca de 300 mil há cerca de 15 anos, podendo ser citados materiais implantáveis (suturas, placas, telas) órgãos artificiais, dispositivos para liberação controlada de medicamentos (filmes, hidrogéis, partículas), dentre muitos outros (Pires et al., 2015).

Em 2008, o mercado global de biomateriais movimentou US\$ 25.6 bilhões mundialmente, tendo a seguinte distribuição: 43% nos USA, 33% na Europa, 3% na Ásia (Pacífico), 2% no Brasil e 19% no restante do mundo. Em 2012, o mercado alcançou a marca de US\$ 44 bilhões (PIRES et al., 2015).

Com um avanço econômico significativo, o mercado de biomateriais incentiva o desenvolvimento de novas tecnologias que utilizem recursos naturais regionais na produção de novos materiais, demonstrando-se como uma boa oportunidade para reutilização de matérias-primas que são atualmente descartadas.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 AMIDO

O amido extraído dos caroços de pitomba (Figura 1) apresentou coloração rósea clara, obtida devido à espécie do caroço utilizado, o que o difere da coloração típica da maioria dos amidos comerciais.

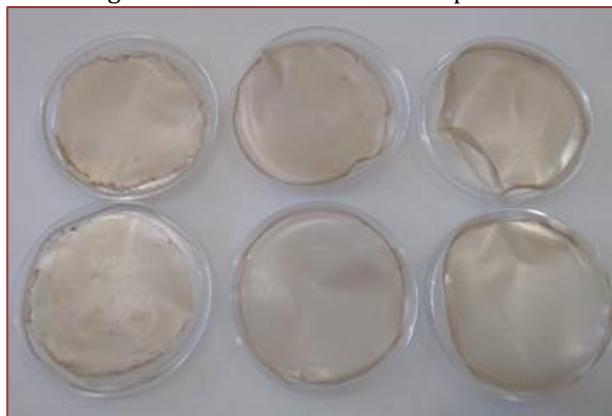
Figura 1 – Amido extraído do caroço de pitomba.



Fonte: Própria

A partir do amido extraído foi preparada a solução para a confecção dos filmes poliméricos (membranas). A Figura 2 ilustra o biofilme polimérico obtido após a secagem da solução. Os biofilmes produzidos apresentaram coloração próxima ao marrom, como também, transparência, uniformidade e fácil manuseabilidade. Não foi observada a formação de bolhas, rachaduras e presença de material insolúvel na sua superfície.

Figura 2 – Biofilme de amido de pitomba.



Fonte: Própria

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

### 6.2.1 ESPESSURA

Apesar do processo de formação ser o *casting*, que é de difícil controle, os biofilmes confeccionados apresentaram espessuras adequadas de  $0,135 \pm 0,008$  mm e homogeneidade ao longo de sua extensão, uma vez que filmes poliméricos com espessuras superiores a 1,5 mm podem afetar a transparência dos mesmos, o que não seria adequado para aplicações biomédicas. Liu, Kerry e Kerry (2005), em seus estudos com a espessura de biofilmes de amido de ervilha obtidos por extrusão, apontaram valores mais elevados (0,327 a 0,422 mm) do que estes obtidos por *casting*.

De acordo com Ma et al. (2001), substitutos artificiais da pele são geralmente mais finos do que a derme humana, cuja espessura varia de 0,5 mm a 2 mm, dependendo da idade, sexo e área do corpo. Nessa perspectiva, todos os biofilmes preparados nesta etapa do estudo apresentaram potencial para uso como curativos de pele.

### 6.2.2 ENSAIOS MECÂNICOS

Por possuírem estrutura adequada, os biofilmes de amido foram submetidos aos ensaios mecânicos e os resultados constam na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos biofilmes de amido de pitomba sem reticulação.

Amostra	Dureza (Shore A)	Tensão de Ruptura (Mpa)	Alongamento (%)	Módulo de Young (Mpa)
Membrana sem reticulação	$87,2 \pm 4,7$	$6,08 \pm 1,48$	$37,36 \pm 4,38$	$186,43 \pm 75,47$

Fonte: Própria

Os biofilmes apresentaram uma alta dureza, fator que diminui a elasticidade e flexibilidade, sendo pouco pegajosos.

A tensão de ruptura (Mpa) apresentou um bom resultado ( $6,08 \pm 1,48$ ) e está ligado a quantidade de glicerol utilizada na produção dos biofilmes (40% de glicerol para 10g de amido). Esse resultado se aproximou do obtido por Barreto (2014), onde produziu biofilmes de amido de jaca com extrato de amora na proporção de 30% de glicerol para 7,5g de amido, e obteve as tensões de ruptura (Mpa) de  $6,57 \pm 0,52$  e  $6,60 \pm 0,63$  para os biofilmes sem e com o extrato, respectivamente. Esse comportamento pode estar associado à estrutura molecular do glicerol, uma vez que este possui uma cadeia pequena e isto facilitaria sua inserção na rede polimérica (CUQ et al., 1997).

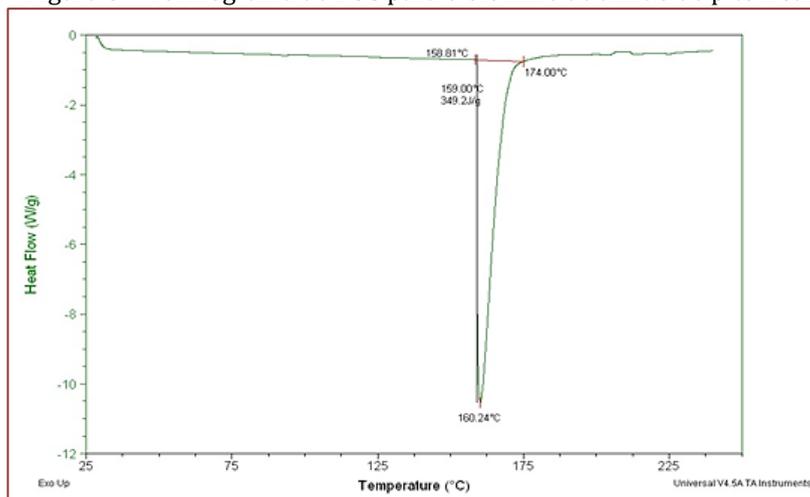
A elevada rigidez do biofilme é indicada pelo módulo de Young (Mpa), onde, quanto maior o valor do módulo, maior será a rigidez, corroborando com o resultado da dureza. De acordo com Dias (2008), filmes com menor quantidade de plastificante são mais rígidos, pois o efeito plastificante é menor.

## 7. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

A curva do DSC obtida para o biofilme de amido (Figura 3) apresentou um pico endotérmico originado pela variação de entalpia. De acordo com os resultados da análise, o filme demonstrou uma temperatura de fusão de 160,2°C, resistência térmica superior ao valor alcançado por Souza (2018) em seu estudo sobre os efeitos da reticulação com genipina em membranas de quitosana/colágeno para uso como biomaterial, onde obteve uma temperatura de fusão, no pico endotérmico, de 131,1°C para sua membrana de quitosana/colágeno.

O resultado obtido pelo biofilme de amido de pitomba se demonstrou satisfatório sob a perspectiva de características térmicas desejáveis em biomateriais destinados à área médica, pois, temperatura de fusão elevada aumentam as possibilidades de esterilização desses materiais para meios que utilizam alta temperatura, como a autoclavagem, sem que haja o comprometimento da sua estrutura polimérica (Souza, 2018).

Figura 3 – Termograma de DSC para o biofilme de amido de pitomba.

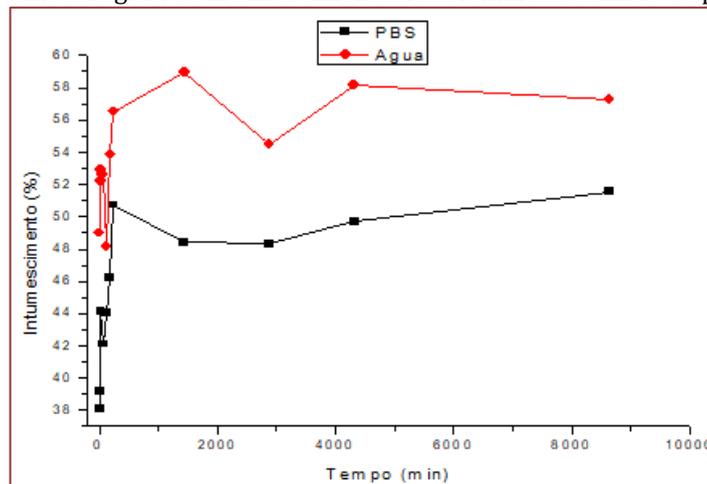


Fonte: Própria

### 7.1. INTUMESCIMENTO

A Figura 4 demonstra os resultados obtidos do intumescimento dos biofilmes de amido em água destilada e em solução tampão fosfato (PBS).

Figura 4 – Gráfico do grau de intumescimento dos biofilmes de amido de pitomba.



Fonte: Própria

A variação na absorção dos biofilmes não seguiu um padrão, apresentando variações no decorrer do tempo. Na água, o biofilme atingiu a máxima absorção de 59%, após 24h de análise, enquanto no PBS, atingiu o valor máximo em torno de 51%, apenas 4h após o início da análise, voltando a atingir a marca no final do experimento.

Pode-se observar que houve um maior grau de absorção nos biofilmes sujeitos ao intumescimento em água. Um maior índice de intumescimento é benéfico, podendo absorver maiores quantidades de líquidos provenientes de ferimentos ou excreções cutâneas (Tang; Du; Fan, 2003).

No final da análise, que durou cerca de 144h, os biofilmes não apresentaram indícios de degradação em suas estruturas tanto em água quanto em PBS, permanecendo sem alterações aparentes (Figura 5).

Figura 5 – Biofilmes de amido intumescido em (a) água e em (b) solução tampão fosfato (PBS) após finalização da análise.



Fonte: Própria

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia adotada na preparação dos biofilmes mostrou-se eficiente, não havendo formação de bolhas, rachaduras e presença de material insolúvel em suas superfícies, como também, apresentou uniformidade, transparência, fácil manuseabilidade e espessuras adequadas para aplicações biomédicas, resultado satisfatório tendo em vista o difícil controle do processo de formação *casting*.

Apesar da boa tensão de ruptura (Mpa) alcançada, os ensaios mecânicos apontaram elevado módulo de Young (Mpa), o que corroborou com a alta dureza constatada, o que faz com que os biofilmes não tenham índices de elasticidade e pegajosidade desejáveis em curativos.

As curvas do DSC apresentaram excelente resistência térmica, característica desejável em biomateriais destinados à área médica, pois aumentam as possibilidades de esterilização desses materiais.

A análise de intumescimento dos biofilmes demonstrou um satisfatório índice de absorção, propriedade importante para a sua utilização como curativo, uma vez que poderá absorver exsudato provenientes de ferimentos ou excreções cutâneas, evitando possíveis infecções bacterianas.

No mais, conclui-se que os biofilmes de amido de pitomba apresentaram características promissoras para aplicações como biomateriais na medicina regenerativa, entretanto, se faz necessário uma correção na dureza e rigidez dos filmes, para que se adéquem a todos os parâmetros esperados em um curativo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Almeida, L.A. Membrana de quitosana incorporada com extrato de uva jacquez para tratamento de feridas cutâneas. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.
- [2] Astm International: D882-10. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Disponível em: < [https://compass.astm.org/Edit/html\\_annot.cgi?D882](https://compass.astm.org/Edit/html_annot.cgi?D882)>. Acesso em: 22/07/2019.

- [3] Barreto, G.B.C. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes de amido de jaca com extrato de amora. 2014. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.
- [4] Dias, A. B. Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- [5] Fernandes, L. L. Produção e caracterização de membranas de quitosana e quitosana com sulfato de condroitina para aplicações biomédicas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- [6] Franco, P. B. Desenvolvimento e caracterização de membranas de quitosana e casca de banana verde para cicatrização de feridas cutâneas. 2014. 69f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2014.
- [7] Hutmancher, D. W.; Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage. *Biomaterials*, v. 21, n. 24, p. 2529 – 2543, 2000.
- [8] Liu, L.; Kerry, J.F.; Kerry, J.P. Section of optimum extrusion technology parameters in the manufacture of edible/biodegradable packaging films derived from food-based polymers. Helsinki, *Journal of Food Agriculture Environment*, v. 3, p. 51-58, 2005.
- [9] Ma, J.; Wang, H.; He, B.; Chen, J. A preliminary in vitro study on the fabrication and tissue engineering applications of a novel chitosan bilayer material as a scaffold of human neonatal dermal fibroblasts. *Biomaterials*, v. 22, p. 331-336, 2001.
- [10] Pires, A. L. R.; Bierhalz, A. C. K.; Moraes, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Química Nova*, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.
- [11] Powers, J. G.; Morton, L. M.; Phillips, T. J. Dressings for chronic wounds. *Dermatologic therapy*, v. 26, n. 3, p. 197-206, 2013.
- [12] Sohrabi, S. et al. Chitosan gel-embedded moxifloxacin niosomes: An efficient antimicrobial hybrid system for burn infection. *Internacional Journal of Biological Macromolecules*, v. 85, p. 625-33, Apr 2016. ISSN 1879-0003 (Electronic) 0141-8130 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26794314> >. Acesso em: 17/07/2019.
- [13] Souza, F. R. A. Efeitos da reticulação com genipina em membranas de quitosana/colágeno para potencial uso como biomaterial. 2018. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos) – Universidade Federal de Campina Grande, Sumé, 2018.
- [14] Tang, R.; Du, Y.; Fan, L.; Dialdehyde starch-crosslinked chitosan films and their antimicrobial effects. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 41, p. 993-997, 2003.
- [15] Young T. Choosing a wound dressing. *Practice Nurse*, v. 27. n. 3, p. 24-29, 2015.

# Capítulo 15

## *Pré-tratamento de biomassa de cana-de-açúcar por moinho de bolas em meios seco, úmido e na presença de aditivos*

*Miguel Sartori Panaro*

*Rodrigo Rocha Olivieri de Barros*

*Ricardo Sposina Sobral Teixeira*

*Suely Pereira Freitas*

*Elba Pinto da Silva Bon*

**Resumo:** O pré-tratamento é uma etapa essencial no processo de obtenção de etanol de segunda geração, produzido a partir de matérias-primas lignocelulósicas. O objetivo principal desta etapa é a desconstrução da estrutura recalcitrante das biomassas lignocelulósicas, visando o aumento da acessibilidade das enzimas aos seus componentes. Existem diferentes tipos de pré-tratamento, porém a literatura acerca do uso de moinhos de bolas ainda é limitada. A influência do pré-tratamento de biomassa de cana-de-açúcar por moinho de bolas foi avaliada em diferentes intervalos de tempo. Os experimentos foram feitos variando o tempo de pré-tratamento (0,5 h; 1 h; 1,5 h; 2 h; 2,5 h e 3 h) em meios seco, úmido (água), e utilizando aditivos (glicerol, Tween 80 e etilenoglicol), visando aperfeiçoar o processo. A eficiência do processo foi avaliada através de ensaios de sacarificação por hidrólise enzimática em até 48 h e o consumo energético específico [kJ/gbiomassa] foi avaliado em cada tempo de moagem. Nas melhores condições de operação foi possível atingir até 82% de rendimento em glicose para o bagaço de cana-de-açúcar após 2,5 h de moagem em meio seco e 86% de rendimento em glicose para a palha de cana-de-açúcar após 3h de moagem em meio seco.

**Palavras-chave:** bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, biomassa lignocelulósica, pré-tratamento, moinho de bolas, hidrólise enzimática.

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento populacional aumentou significativamente a demanda por energia e combustíveis. Atualmente essa demanda é suprida majoritariamente pelo processamento de fontes não renováveis e poluentes, como o petróleo. No entanto, por questões econômicas, de saúde pública e ambientais existe uma preocupação crescente pela implementação de processamentos mais sustentáveis, utilizando biomassas vegetais como matérias-primas renováveis, em substituição ao petróleo. Adicionalmente, as evidentes mudanças climáticas vêm acelerando a busca por essas alternativas sustentáveis.

O Protocolo de Kyoto determinou que os países da União Europeia diminuíssem cerca de 8% das emissões de CO<sub>2</sub> entre 1990 e 2012 e em 2007 uma nova meta foi estabelecida pelos chefes de estado dos 27 países da União Europeia, onde foi definido que a diminuição do conjunto dos gases de efeito estufa deve ser de 20% até 2020, com base nos níveis de 1990. O mais recente tratado internacional é o Acordo de Paris, que estabeleceu metas e uma forma de combater as mudanças climáticas, como, por exemplo, a obtenção de produtos de fontes renováveis, como as biomassas vegetais, em substituição as fontes não renováveis (CHRISTENSEN & OLHOFF, 2019, HÖHNE et al., 2019). Estes apelos fizeram com que os biocombustíveis surgissem como solução, voltando à cena, o etanol brasileiro (ARSHADI & GRUNDBERG, 2011). A queima de combustíveis fósseis emite grandes quantidades de gases na atmosfera, especialmente de CO<sub>2</sub>, enquanto na queima de etanol, o CO<sub>2</sub> liberado é recapturado pelas células vegetais, fechando-se um ciclo. O Brasil possui uma vocação natural para implementar a produção de biocombustíveis de primeira e de segunda geração, originados de biomassas vegetais, pois possui alta disponibilidade de resíduos gerados na agroindústria (SOCCOL et al., 2010; BALAT, 2011; RAELE et al., 2014). Em 2018, 67,1% dos veículos automotores no Brasil eram flex e apenas 22,2% eram movidos a gasolina (SINDIPEÇAS, 2019).

O atual método de produção de álcool comercializado, chamado de primeira geração (1G) envolve, basicamente, a fermentação do mosto da cana-de-açúcar ou do amido do milho, No Brasil e EUA, respectivamente, além da separação do produto final (LIMAYEM et al., 2012). No entanto, os combustíveis de primeira geração não são produzidos em quantidades suficientes para suprir aos programas de energia renovável. Nesse contexto, o chamado etanol de segunda geração (2G) ou etanol celulósico, originado do processamento de materiais lignocelulósicos como, por exemplo, bagaço e palha de cana-de-açúcar, tem se destacado (STEPHEN et al., 2012). Basicamente, as etapas processuais para a produção do etanol celulósico se dividem em: produção de enzimas, pré-tratamento, hidrólise enzimática, fermentação e recuperação do produto final (LIMAYEM et al., 2012, OLOFSSON et al., 2008).

No pré-tratamento, as biomassas (matérias-primas orgânicas renováveis) utilizadas no processo passam por um processo de desconstrução da sua estrutura e, por consequência, facilitam a ação das enzimas durante a hidrólise enzimática. O pré-tratamento é visto como uma das etapas mais caras do processo de conversão da biomassa em açúcares fermentescíveis e, por isso, representa um grande desafio no aumento da eficiência e na diminuição dos custos, sendo alvo de pesquisas e desenvolvimento de novas técnicas capazes de suprir a produção em escala industrial.

Inúmeras estratégias de pré-tratamento vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de aumentar a reatividade da celulose e assim aumentar o rendimento de açúcares fermentáveis na etapa de sacarificação enzimática. Uma boa opção de pré-tratamento da biomassa deve ser feita considerando os seguintes parâmetros: altos rendimentos, seletividade, funcionalidade, facilidade de operação, segurança, higiene industrial e atributos ambientais, enquanto reduzido no consumo de insumos químicos, energia e utilidades (BAUDEL, 2006). Dependendo do tipo de pré-tratamento, diferentes efeitos podem ser observados na biomassa pré-tratada, como redução de cristalinidade, aumento de área superficial, remoção de componentes como lignina e hemicelulose, além da eventual formação de componentes tóxicos no processo, conforme ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação entre diferentes tipos de pré-tratamento e seus efeitos.

Pré-tratamento	Aumento da área superficial	Redução da cristalinidade	Remoção da hemicelulose	Remoção da lignina	Modificação da lignina	Formação de componentes tóxicos
Ácido	++	-	+++	++	+++	+++
Alcalino	-	-	+	+++	++	++
LHW	++	-	+++	+	++	++
Explosão a vapor	++	-	+++	++	+++	++
Moinho de bolas	++	+++	-	-	-	-
Moinho de discos	+++	+	-	-	-	-
Extrusão	++	+	-	-	-	-
Líquidos iônicos	++	+++	+	++	+	ND

ND = Não determinado

Fonte: "Sugarcane and Woody Biomass Pretreatments for Ethanol Production, Sustainable" in Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization, Dr. Anuj Chandel (Ed.) (2013)).

Considerando os diversos tipos de pré-tratamento apresentados na tabela acima, a literatura abordando o uso do moinho de bolas ainda é bastante limitada. O processo de moagem por moinho de bolas utiliza tensão de cisalhamento e força de impacto entre as bolas e o vaso de trituração, que libera alta energia dinâmica, produzindo um material particulado que pode atingir a escala nanométrica. É uma modalidade de pré-tratamento extremamente versátil, podendo ser manipulado, de acordo com o objetivo principal de tratamento, em meios seco ou úmido, inclusive combinando produtos químicos como ácidos, bases, solventes orgânicos e surfactantes com afinidade por celulose, que facilitam a hidrólise enzimática interagindo com os componentes lignocelulósicos e podem reduzir a carga de enzimas a ser utilizada (LIU et al., 2019, LEE et al., 2008 e LI et al., 2011). A moagem por moinho de bolas é capaz de alterar drasticamente a estrutura da parede celular da planta, e a cristalinidade de celulose pode ser significativamente reduzida (o que aumenta a proporção de celulose amorfa), melhorando assim os rendimentos de sacarificação. Os principais fatores envolvidos no processo e que influenciam na eficiência da moagem são a velocidade de rotação do equipamento, tamanho inicial da partícula, tempo de operação, tamanho e quantidade de bolas, proporção entre o número de bolas presentes e a quantidade de material e proporção sólido/líquido entre o material e o aditivo utilizado. Em geral, o processo utiliza um tambor rotativo e bolas de diferentes tamanhos, podendo ser de materiais diferentes (tungstênio, cerâmica ou aço inoxidável).

Dentre suas vantagens, temos o aumento da área superficial sem perda de componentes, a manutenção da composição química do material tratado em relação ao material nativo e a não geração de inibidores, gases ou frações líquidas, o que torna o processo ainda mais atrativo num momento de crescente preocupação ambiental. Entretanto, como já relatado anteriormente, processos de moagem são conhecidos por terem alto custo energético, dependendo das características do material e o tamanho de partícula alvo (LASER et al., 2002). Além disso, a uma escala industrial, são equipamentos que a princípio requerem grandes dimensões.

Neste trabalho, serão comparadas duas modalidades de pré-tratamento, o tratamento hidrotérmico, já aplicado em escala industrial, e a moagem, descartada por muitas décadas devido ao alto custo energético para redução de tamanho, mas que atualmente apresenta resultados mais eficientes e viáveis economicamente graças aos equipamentos mais robustos disponíveis para este fim. As biomassas utilizadas nos procedimentos experimentais e nos cálculos desenvolvidos serão os resíduos da cana-de-açúcar, a saber, a palha e o bagaço.

## OBJETIVOS

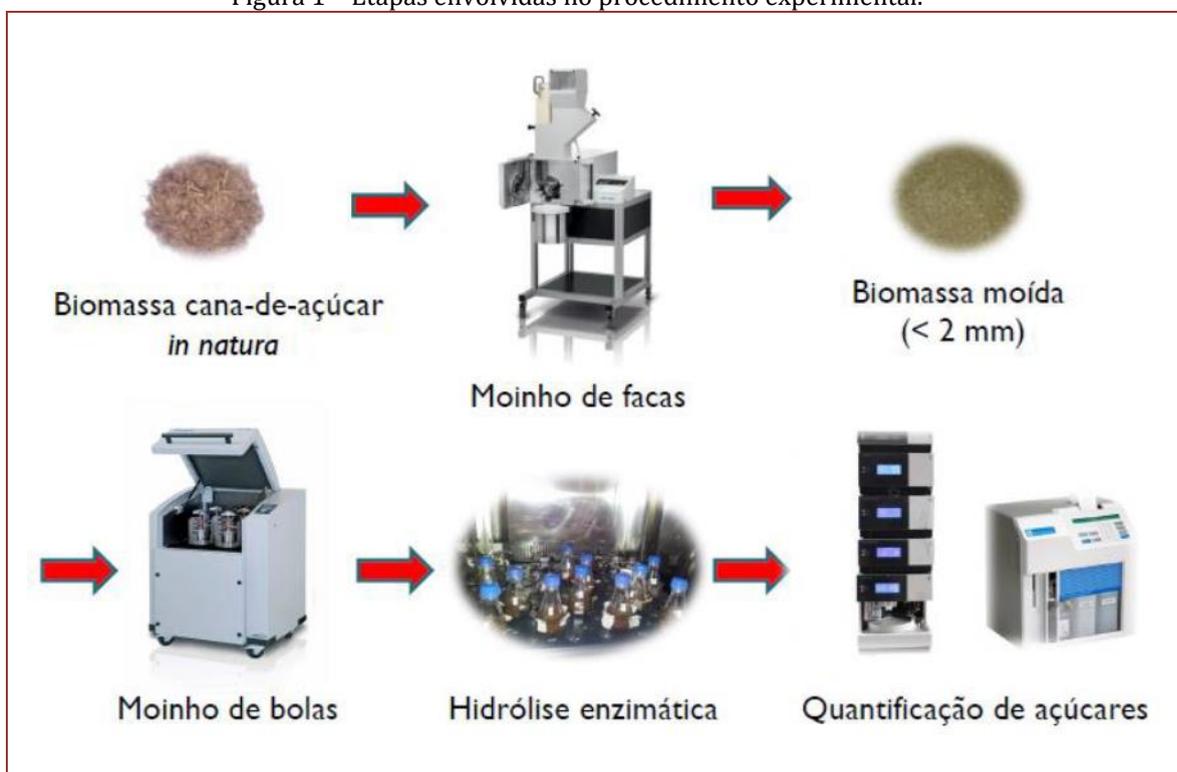
- Avaliar o pré-tratamento de biomassa cana-de-açúcar por moinho de bolas em diferentes intervalos de tempo;
- Definir o tempo ótimo de operação para biomassa de cana-de-açúcar em meio seco e úmido, neste último estudando a proporção de água a ser utilizada;

- C. Selecionar e testar diferentes aditivos que possuam afinidade por celulose e testá-los na etapa de pré-tratamento;
- D. Avaliar o consumo energético específico para diferentes tempos de moagem em moinho de bolas e compará-los com outros pré-tratamentos descritos na literatura.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental envolveu diversas etapas: recebimento da matéria-prima e seu devido condicionamento, pré-tratamento, hidrólise enzimática e quantificação de açúcares. A Figura 1 ilustra o processo de forma sequencial:

Figura 1 – Etapas envolvidas no procedimento experimental.



### 1 MATÉRIA-PRIMA

A biomassa de cana-de-açúcar utilizada no trabalho foi cedida pela Usina Santa Luzia (bagaço) e pela Odebrecht Agroindustrial (palha). Os dois materiais passaram por secagem prévia à temperatura ambiente, a fim de diminuir o percentual de umidade dos mesmos, passando posteriormente por um condicionamento em moinho de facas (Retsch SM 300, Alemanha) e peneirados, de forma a selecionar partículas menores que 2 mm. Para a determinação do teor de umidade do material peneirado foi utilizado o analisador de umidade Gehaka IV3000.

#### 1.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A análise de composição química consistiu em quantificar o teor de carboidratos (celulose e hemicelulose), lignina e cinzas presentes na estrutura lignocelulósica e foi realizada em triplicata, de acordo com o documento Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass (SLUITER et al., 2011). O procedimento utilizou a hidrólise ácida para fracionar a biomassa em formas mais fáceis de mensurar.

Os carboidratos foram hidrolisados em suas formas monoméricas e quantificados em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC-high performance liquid chromatography) (Thermo Scientific, EUA). A lignina foi fracionada em sua forma solúvel e insolúvel em ácido, que são quantificadas por espectroscopia UV-Visível e gravimetria, respectivamente. O teor de cinzas foi determinado pela calcinação de uma pequena amostra de biomassa em um forno mufla.

## 1.2 PRÉ-TRATAMENTO EM MOINHO DE BOLAS

Os experimentos de pré-tratamento foram realizados em um moinho de bolas Retsch PM400 (Alemanha), contendo 4 estações de moagem para vasos com volume de 250 ml (Figura 2). Os vasos de trituração e as bolas eram feitas de óxido de zircônio, reportado em trabalhos anteriores como o material mais adequado a esse tipo de processo.

Figura 2 - Moinho de bolas Retsch PM400.



Para todos os resultados apresentados, o moinho de bolas foi alimentado com 5 gramas de biomassa em cada uma das 4 estações de moagem, 50 bolas com diâmetro de 10 mm, a uma velocidade de 400 RPM. Além disso, a fim de controlar a temperatura interna do equipamento e evitar perdas do material ou eventual queima do mesmo, foi programado um tempo de pausa de 10 minutos a cada 10 minutos de moagem efetiva.

Nos experimentos em meio seco, a moagem foi conduzida sob diferentes intervalos de tempo (0,5 h; 1 h; 1,5 h; 2 h; 2,5 h e 3 h), da mesma forma que em meio úmido, onde foram adicionadas diferentes proporções de biomassa em relação à água (1:5, 1:10, 1:15 e 1:20), com o material pré-tratado posteriormente sendo seco em liofilizador Christ Delta 1-24 LSC. Para o meio com surfactantes, utilizou-se a carga de 1 ml (~20% p/p) de cada aditivo (glicerol, etilenoglicol e Tween® 80).

## 1.3 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

A hidrólise teve como finalidade avaliar a eficiência do pré-tratamento. O meio reacional para a hidrólise enzimática (enzima Power Cell, capaz de produzir celobiohidrolases,  $\beta$ -glicosidases, endoglucanases e pequenas quantidades de xilanases, fornecida pela empresa Prozyn) apresentou 100 g de biomassa seca/L, carga enzimática de 10 FPU/gbiomassa (FPU ou Filter Paper Unit, se baseia na unidade de papel de filtro definida como atividade celulásica total mediante ensaio de FPase descrito por Ghose (1987) ), em tampão citrato de sódio 50 mM, pH 4,8 e volume final de 25 mL. A reação foi incubada em shaker a 50°C por 48 h e os ensaios foram conduzidos em triplicata. Também foi adicionada azida de sódio para inibir o crescimento de micro-organismos e evitar contaminação dos ensaios.

Foram retiradas alíquotas visando acompanhar o processo em 3, 6, 24 e 48 horas, sendo imediatamente aquecidas em água fervente durante 5 minutos, objetivando a inativação das enzimas e interrompendo a reação.

## 1.3 DETERMINAÇÃO DE ATIVIDADE ENZIMÁTICA

A atividade de FPase, expressa em FPU/mL, foi determinada de acordo com as recomendações da IUPAC (GHOSE, 1987). O método utiliza tiras de papel de filtro como substrato e mede a concentração dos açúcares redutores liberados durante a sua degradação.

Uma mistura reacional contendo o extrato enzimático previamente diluído e uma tira de papel de filtro Whatman n° 1 tamponados em pH 4,8 com tampão citrato de sódio 50 mM foi incubada a 50 °C. Após uma hora, a reação foi interrompida pela adição do ácido 3,5-dinitro salicílico (DNS) e então fervida por 5 minutos e resfriada em um banho de gelo. A concentração dos açúcares redutores ao final da reação foi determinada em espectrofotômetro a 540 nm, utilizando uma curva padrão de glicose (MILLER, 1959).

### 1.4 QUANTIFICAÇÃO DE AÇÚCARES

Os açúcares liberados na hidrólise enzimática foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (SLUITER et al., 2011). A glicose foi também quantificada em analisador bioquímico YSI 2700. Este equipamento utiliza uma enzima chamada glicose oxidase imobilizada em membrana que é responsável por catalisar a reação de oxidação da glicose presente na amostra com oxigênio atmosférico. A concentração da glicose é, então, calculada estequiometricamente por meio da quantificação, por método eletroquímico, do peróxido de hidrogênio formado durante a reação.

Para eliminar a possível interferência de açúcares presentes na biomassa ou na carga de enzimas, foram realizados ensaios de controle de substrato e de enzima. Estes ensaios são idênticos aos ensaios de hidrólise, exceto pelo fato de que no primeiro está ausente a carga de enzima e no segundo está ausente a carga de substrato. O volume da carga ausente de enzima foi substituído pelo volume equivalente de tampão.

### 1.5 DETERMINAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO

Visando estimar a viabilidade do uso do moinho de bolas como pré-tratamento em escala industrial, foi medido o gasto energético durante o processo, onde a energia mecânica específica consumida foi calculada de acordo com as equações 3.1 e 3.2 (MORO,2017):

$$P(W) = 220 (V) * I(A) \quad [Eq. 3.1]$$

$$EMEB_B \left( \frac{kJ}{g} \right) = \frac{P (W)}{\dot{m} \left( \frac{g}{s} \right)} \quad [Eq. 3.2]$$

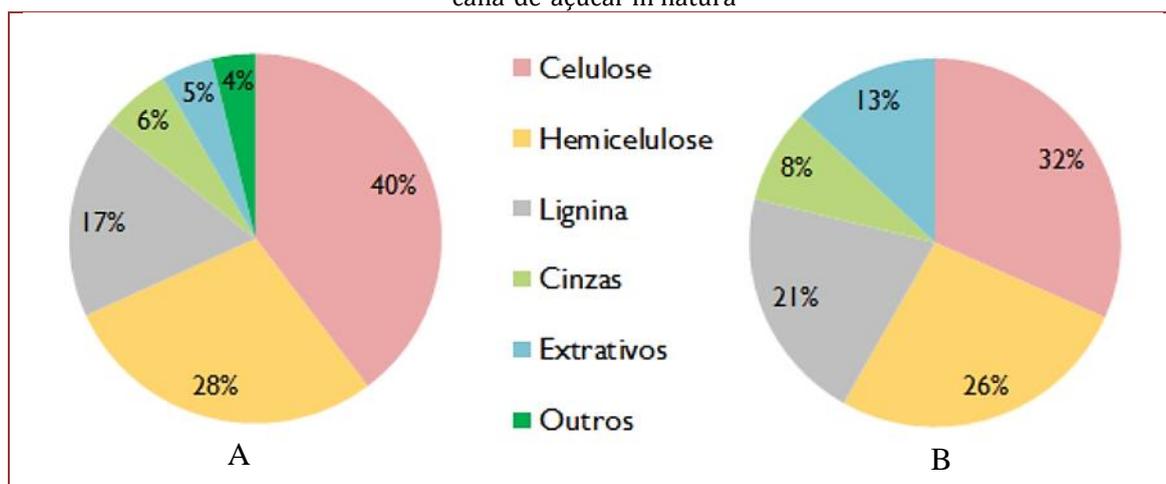
Onde, P é a potência, I é a corrente,  $\dot{m}$  é a vazão mássica e EMEB é a energia mecânica por grama de biomassa processada.

## 2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Na Figura 3 estão ilustrados os resultados de caracterização química de bagaço e palha de cana-de-açúcar. Na Tabela 2, por sua vez, apresenta-se a concentração de açúcares presentes em cada uma das biomassas.

Figura 3 - Caracterização do (a) bagaço de cana-de-açúcar in natura (Usina Santa Luzia) e da (b) palha de cana-de-açúcar in natura



(Odebrecht Agroindustrial).

O percentual atribuído no bagaço de cana-de-açúcar à fração “outros” (4%) corresponde a elementos como areia, terra e outras impurezas.

Tabela 2 - Composição em monossacarídeos proveniente de celulose e hemicelulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar.

Biomassa	Monossacarídeos (%)			
	Glicose	Xilose	Galactose	Arabinose
Bagaço de cana-de-açúcar	46,28	28,72	1,37	3,48
Palha de cana-de-açúcar	36,28	27,82	0,50	2,78

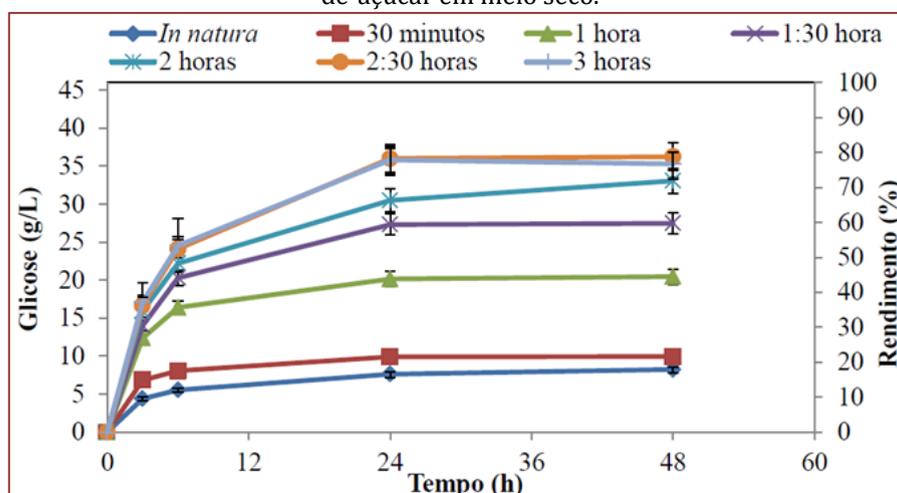
Os resultados obtidos na caracterização química da biomassa de cana-de-açúcar se encontram em conformidade com os resultados médios reportados na literatura e já descritos na Tabela 1. Eventuais diferenças, embora pequenas, podem ser atribuídas a uma série de fatores: tipo e época de colheita, local de plantio, índice pluviométrico, tempo de estocagem, entre outros.

## 2.2 HIDRÓLISE ENZIMÁTICA

Na Figura 4 estão apresentados os resultados cinéticos da hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para o pré-tratamento em meio seco, expressos em concentração de glicose no meio:

Conforme ilustrado na Figura 4, o pré-tratamento por 2,5 h mostrou-se suficiente para atingir o máximo de sacarificação quando tratado nas condições selecionadas, atingindo uma concentração de 35 g/L, que corresponde a um rendimento de 82% em glicose. Esses valores estão em consonância com rendimentos obtidos para este tipo de biomassa em trabalhos já citados anteriormente (BUABAN et al. 2010; SILVA et al. 2010 e TEIXEIRA et al. 2013).

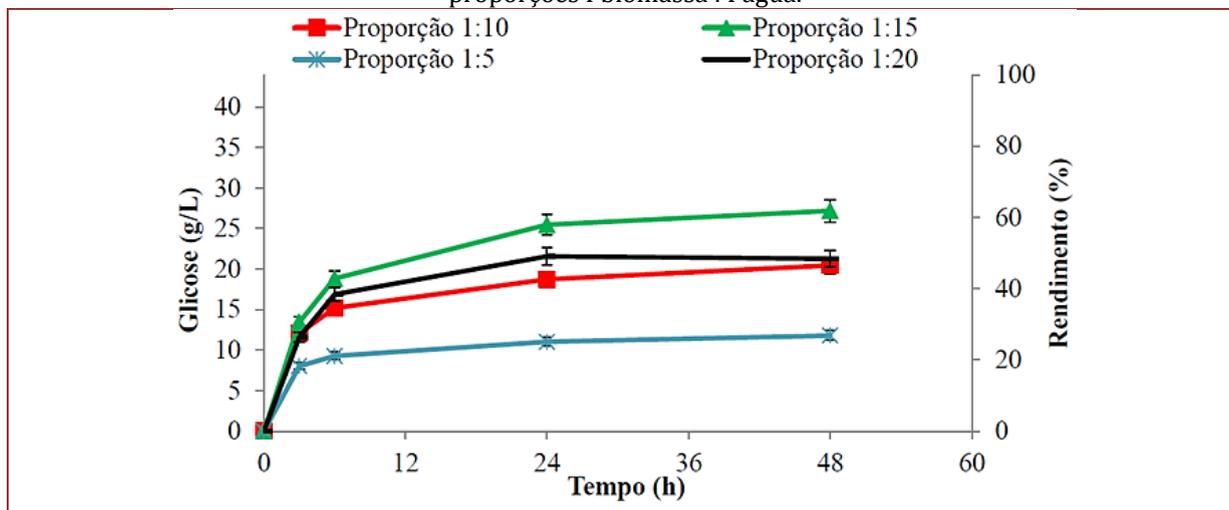
Figura 4 - Rendimento (%) e concentração de glicose (g/L) após a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar em meio seco.



Rendimento (%) e concentração de glicose (g/L) após a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar em meio seco.

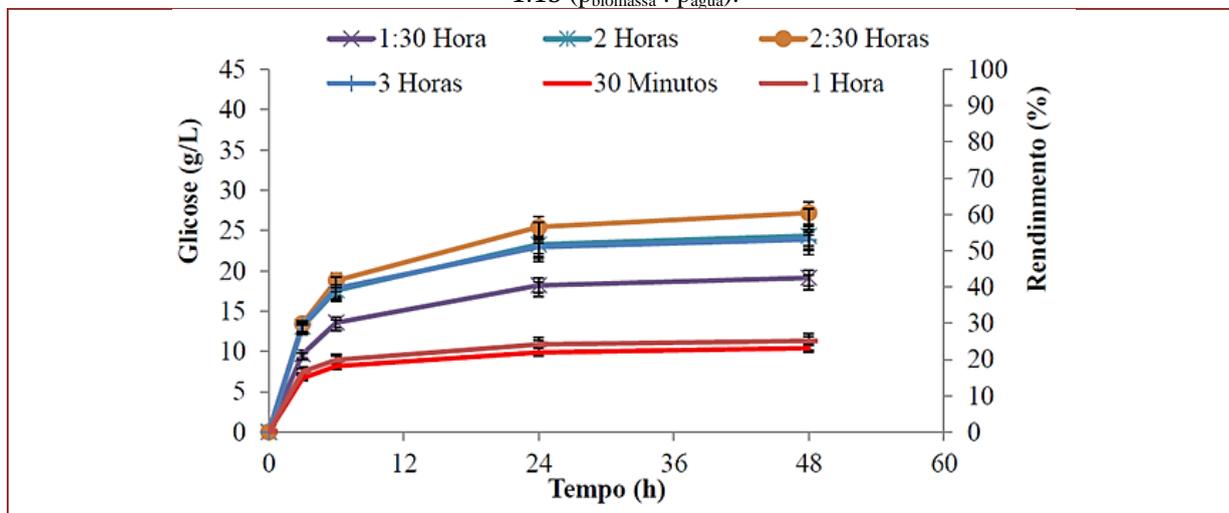
Em seguida, foram conduzidos experimentos de pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar em meio úmido e com surfactantes. A Figura 5 apresenta os resultados de hidrólise enzimática de testes de proporção pbiomassa : água, que definiram a quantidade ótima de água a ser adicionada em cada um dos vasos de moagem. Para tal, foi escolhido como base o tempo de pré-tratamento ótimo em meio seco (2,5 h).

Figura 5 - Hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado em meio úmido em diferentes proporções Pbiomassa : Págua.



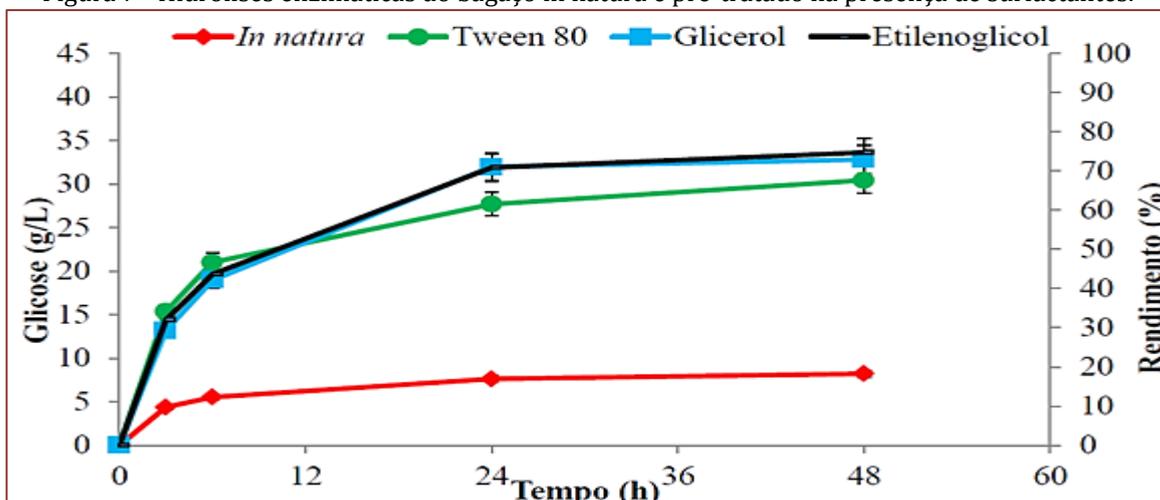
Como podemos observar, o gráfico mostra um aumento do rendimento em glicose proporcional ao aumento da proporção sólido : líquido do meio, com exceção da proporção 1:20, que apresenta um rendimento na faixa de 50%, distante dos 61% obtidos pela proporção 1:15, o que indica que grandes volumes de líquido podem vir a prejudicar a moagem. Dessa forma, foram realizados os experimentos para os demais tempos de pré-tratamento em meio úmido utilizando a proporção 1:15. Seus rendimentos de hidrólise são mostrados na Figura 6. Da mesma maneira que em meio seco, o pré-tratamento em meio úmido teve como tempo ótimo o de 2,5 h.

Figura 6 - Hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado em meio úmido na proporção de 1:15 (P<sub>biomassa</sub> : P<sub>água</sub>).



Por fim, foram realizados os experimentos utilizando meios de moagem com surfactantes que possuem afinidade por celulose. Nestes, foi conduzido um pré-tratamento de 2,5 h para cada meio em questão (Tween@80, glicerol e etilenoglicol), visto que os resultados anteriores para meio seco e úmido em água resultaram neste tempo ótimo de moagem. Os resultados da hidrólise são apresentados a seguir (Figura 7). Podemos observar que os materiais que apresentaram melhor rendimento de hidrólise estavam em meios compostos por etilenoglicol (74%) e glicerol (73%), com Tween@80 ligeiramente inferior (69%).

Figura 7 - Hidrólises enzimáticas do bagaço in natura e pré-tratado na presença de surfactantes.



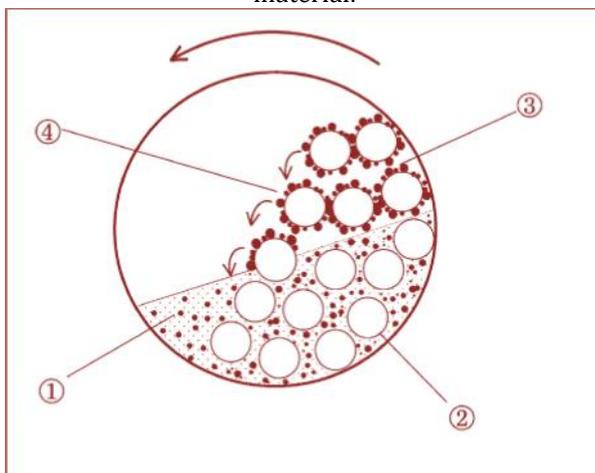
Os melhores resultados alcançados na hidrólise enzimática para cada um dos meios de pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar utilizados estão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 - Principais resultados de hidrólise enzimática nos diferentes meios de moagem utilizados no pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar.

Meio de moagem	Características	Rendimento em glicose (%)
Seco	2,5 h	82%
Úmido em água	2,5 h (pbiomassa : págua = 1:15)	61%
Outros aditivos	Etilenoglicol e glicerol (~20% p/pbiomassa)	74%

Os resultados apresentados na Tabela 2 e nos gráficos das Figura 4, 5 e 6 indicam que, ao contrário do que é reportado na literatura (TANGSATHITKULCHAI, 2002 e SHIN et al., 2013), a moagem em meio úmido não é mais eficiente do que em meio seco, ou pelo menos esta regra não se aplica à moagem de biomassa nas condições estudadas. Essa afirmação pode ser explicada por meio dos mecanismos envolvidos na moagem em meio úmido. Na Figura 8 ilustra-se uma visão geral do processo:

Figura 8 - Visão interna do vaso de moagem em meio úmido e processos envolvidos para a cominuição do material:



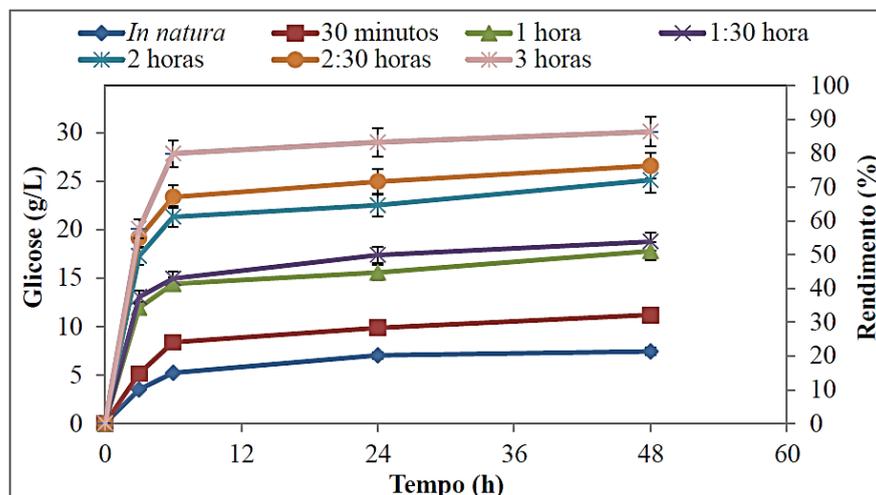
1.Meio úmido; 2.Bola submersa ascendendo em meio úmido, causando arraste do líquido nas partículas intersticiais; 3.Bolas se movendo para fora do meio úmido com grandes partículas de material aderidas, causado pela ação turbulenta do escoamento úmido; 4.Interações de partículas maiores aderidas entre as bolas fora do meio úmido. (TANGSATHITKULCHAI, 2002).

Embora a dinâmica da moagem em meio úmido seja de difícil descrição e entendimento, a literatura defende que o aumento da taxa de quebra das partículas de maior tamanho se deve principalmente à atuação da tensão superficial do líquido e a viscosidade do meio para manter partículas nas superfícies as bolas. Uma vez que uma camada de partículas se adere, as partículas maiores são submetidas à impactos mais frequentes durante a colisão entre as bolas. Portanto, propõe-se que o revestimento da superfície das bolas e o grau de turbulência do meio são os mecanismos principais responsáveis pela aceleração das taxas de ruptura de partículas na moagem em meio úmido.

Porém, ainda que os mecanismos descritos sejam benéficos para a moagem, parece óbvio que o uso de líquidos impacte negativamente nas características principais desse tipo de moinho e sua forma de atuação. A adição de líquidos no meio de moagem prejudica as forças de cisalhamento e impacto entre as bolas e o vaso de trituração pois, devido a sua densidade, “freia” essa interação, o que promove uma moagem não tão eficaz como a observada em meio seco.

Esses fatores, somados ao custo dos surfactantes, bem como ao uso excessivo de água não trazem, num primeiro momento, atrativos para uma ampliação de escala utilizando essas estratégias. Dessa forma, os pré-tratamentos realizados com palha de cana-de-açúcar foram feitos unicamente em meio seco. Os resultados cinéticos da hidrólise enzimática estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Rendimento (%) e concentração de glicose (g/L) após a hidrólise enzimática do palha de cana-de-açúcar em meio seco.



Pode-se observar que o melhor resultado da hidrólise foi o da palha pré-tratada por 3 horas, atingindo 86% de rendimento em glicose em 48 horas. Porém, o fator que mais chama a atenção nesses resultados é a rapidez com que a conversão em glicose acontece, visto que em apenas 6 horas de reação o rendimento já atingia 80%. O alto rendimento com poucas horas de reação é um resultado de interesse para a indústria, visto que promove o aumento na produção, a redução dos custos com o controle de reação, além de minimizar riscos de contaminação.

Nos últimos 10 anos, alguns estudos foram publicados utilizando o moinho de bolas como alternativa atrativa de pré-tratamento para materiais lignocelulósicos, considerando os principais resultados obtidos nos trabalhos com o pré-tratamento por moinho de bolas que envolviam a biomassa da cana-de-açúcar foi possível atingir geraram rendimentos em glicose equivalentes a 78,7% para bagaço e 77,6% para palha (SILVA et al., 2010). Em ambos os casos, o aumento na digestibilidade de celulose estava relacionado com a redução da cristalinidade a um nível mais amorfo.

Em outro estudo (INOUE et al., 2008), 20 minutos de pré-tratamento de eucalipto usando moinho de bolas foram insuficientes para aumentar a digestibilidade enzimática, embora o índice de cristalinidade tenha sido reduzido de 59,7% para 7,6%. Quando tratados em associação com pré-tratamento hidrotérmico, obteve-se rendimentos em glicose de até 74,7%.

Estudos envolvendo palha de milho pré-tratada em moinho de bolas sob diferentes condições (LIN et al., 2010) resultaram em um rendimento de hidrólise de 87,7%, o que indica que a moagem com bolas é extremamente eficaz no aumento da acessibilidade de biomassa para as enzimas.

### 2.3 ANÁLISE DO CONSUMO ENERGÉTICO

Para o cálculo de consumo energético, foram realizadas medições de corrente elétrica durante o funcionamento do moinho de bolas, que permitiu o cálculo da potência utilizada pelo equipamento e o consumo de energia por grama de biomassa processada, de acordo com as equações 3.1 e 3.2. A Tabela 4 apresenta esses resultados para cada intervalo de tempo de pré-tratamento, bem como seus melhores rendimentos de hidrólise pra cada tipo de biomassa.

Tabela 4 – Consumo energético específico em diferentes tempos de moagem e seus respectivos rendimentos de sacarificação em glicose para o bagaço e palha de cana-de-açúcar.

Tempo (h)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Rotação (RPM)	400	400	400	400	400	400
Potência (kW)	0,726	0,726	0,726	0,726	0,726	0,726
Consumo (kJ/gbiomassa)	65,3	130,7	196,0	261,4	326,7	392,0
Rendimento bagaço (%)	22,5	46,3	62,2	74,9	82,1	80,0
Rendimento palha (%)	32,1	51,0	53,8	72,0	76,3	86,3

Os valores da Tabela 8 confirmam que, ao contrário do que se imaginava, a potência necessária para manter o funcionamento do moinho é relativamente baixa. Embora o consumo energético por grama de biomassa processada ainda seja alto nas condições de maior rendimento, esses fatores se devem às limitações do equipamento, que possui baixa capacidade de processamento por batelada (20 gramas) e baixa rotação máxima (400 rpm), o que implica em elevados tempos de moagem e baixa produtividade. Para fins comparativos, é reportado na literatura o uso de moinho de bolas para tratar palha de milho por 60 minutos, onde foram consumidos 108 kJ/g de biomassa processada (HIDENO et al.,2009). SILVA et al. (2010) utilizou um moinho de discos nos tratamentos de bagaço e palha de cana-de-açúcar, consumindo um total de 48 kJ/g e 39,6 kJ/g, respectivamente. No trabalho de BARROS et al. (2013), o consumo energético em um moinho de discos, seguido de 60 minutos de ozonólise foi de um total de 313,2 kJ e 334,8 kJ por grama de bagaço de cana-de-açúcar e palha de cana-de-açúcar, respectivamente. Segundo os autores, o pré-tratamento apenas por ozonólise, conhecida pelo seu baixo consumo energético, consumiu uma média de 140,4 kJ/g.

Sendo assim, observa-se que o moinho de bolas representa uma interessante alternativa de pré-tratamento em escala industrial. Uma vez que, naturalmente, a relação de consumo energético por grama de biomassa processada tende a diminuir drasticamente em uma extrapolação de escala, onde as limitações de equipamento citadas anteriormente seriam contornadas, contrariando as afirmações de que a moagem possui grande consumo energético e inviabiliza o processo em escala industrial (ZHU et al., 2009).

### CONCLUSÕES

Os resultados experimentais deste trabalho indicam que o pré-tratamento por moinho de bolas apresenta altos rendimentos de glicose na hidrólise enzimática, seja para bagaço de cana-de-açúcar (82%) ou palha de cana-de-açúcar (86%) com um menor consumo de energia que os valores projetados na literatura.

Ficou provado que, ao contrário do que se tem como consenso, a utilização deste método o uso do moinho de bolas é mais vantajoso, visto que a economia resultante do menor uso de matéria-prima, o insumo mais custoso do processo, compensaria eventuais custos adicionais com energia elétrica. A eliminação do consumo de água no pré-tratamento convencional, gera uma economia adicional. Portanto o moinho de bolas é uma opção de pré-tratamento que se adequa ao atual momento global, de alta preocupação com o meio ambiente, priorizando técnicas que reduzam o uso de água e compostos ácidos e agressivos.

Dessa forma, além das vantagens já reconhecidas anteriormente, como a facilidade de manipulação do equipamento e por não trabalhar com altas temperaturas e pressões, tornando um processo mais seguro, este trabalho apresenta uma alternativa potencial para o mercado, podendo ser aplicada em larga escala no futuro.

## REFERÊNCIAS

- [1] ARSHADI, M. AND GRUNDBERG, H. Biochemical Production of Bioethanol. In: LUQUE, R.; CAMPELO, J.; CLARK, J. H. (Org.). Handbook of biofuels production: Processes and technologies, Oxford, Philadelphia: Woodhead Publishing. xxiv, 659 pages (Woodhead Publishing series in energy, number 15). ISBN 978-1-84569-679-5, p. 199–220, 2011.
- [2] BALAT, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*, 52(2), 858–875, 2011.
- [3] BAUDEL, H. M. Pré-tratamento e hidrólise. III Workshop Tecnológico sobre Hidrólise - Projeto Programa de Pesquisa em Políticas Públicas - Etanol. São Paulo, Dezembro, 2006.
- [4] BARROS, R. R. O.; PAREDES, R. S.; ENDO, T.; BON, E. P. S.; LEE, S-H. Association of wet disk milling and ozonolysis as pretreatment for enzymatic saccharification of sugarcane bagasse and straw. *Bioresource technology*, v. 136, p. 288–294, 2013. doi:10.1016/j.biortech.2013.03.009.
- [5] BUABAN, B.; INOUE, H.; YANO, S.; TANAPONGPIPAT, S.; RUANGLEK, V.; CHAMPREDA, V.; PICHYANGKURA, R.; RENGPIPAT, S.; EURWILAICHITR, L. Bioethanol production from ball milled bagasse using an on-site produced fungal enzyme cocktail and xylose-fermenting *Pichia stipitis*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 110, p. 18-25, 2010.
- [6] CHRISTENSEN, J., OLHOFF, A. 2019. Lessons from a decade of emissions gap assessments. United Nations Environment Programme, Nairobi. Disponível em: <https://www.unenvironment.org/resources/emissions-gap-report-10-year-summary>
- [7] DA SILVA, A. S.; TEIXEIRA, R. S. S.; MOUTTA, R. O.; FERREIRA-LEITÃO, V. S.; BARROS, R. R. O.; FERRARA, M. A.; BON, E. P. S. Sugarcane and Woody Biomass Pretreatments for Ethanol Production. In: CHANDEL, A. (Org.). Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization: InTech, 2013. ISBN 978-953-51-1119-1.
- [8] GHOSE, T. K. Measurement of cellulase activities. *Pure and Applied Chemistry* v. 59, p. 257-268, 1987.
- [9] HIDENO, A.; INOUE, H.; TSUKAHARA, K.; FUJIMOTO, S.; MINOWA, T.; INOUE, S.; ENDO, T.; SAWAYAMA, S. Wet disk milling pretreatment without 50 sulfuric acid for enzymatic hydrolysis of rice straw. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2706–2711, 2009.
- [10] HÖHNE, N., FRANSEN, T., HANS, F., BHARDWAJ, A., BLANCO, G., den ELZEN, M., HAGEMANN, M., HENDERSON, C., KEESLER, D., KEJUN J., KURIYAMA, A., SHA, F., SONG, R., TAMURA, K., WILLS, W. (2019). Bridging the Gap: Enhancing Mitigation Ambition and Action at G20 Level and Globally. An Advance Chapter of The Emissions Gap Report 2019. United Nations Environment Programme. Nairobi.
- [11] INOUE, H.; YANO, S.; ENDO, T.; SAKAKI, T.; SAWAYAMA, S. Combining hot-compressed water and ball milling pretreatments to improve the efficiency of the enzymatic hydrolysis of eucalyptus. *Biotechnology for Biofuels*, v. 1, p. 2, 2008.
- [12] LASER, M.; SCHULMAN, D.; ALLEN, S. G.; LICHWA, J.; ANTAL, M. J., JR.; LYND, L. R. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology*, v. 81, p. 33-44, 2002.
- [13] LEE, S.; TERAMOTO, Y.; ENDO, T. Enzymatic saccharification of woody biomass micro/nanofibrillated by continuous extrusion process I – Effect of additives with cellulose affinity, *Bioresource Technology*, v. 100, p. 275-279, 2008.
- [14] LI, J.; LI, S.; FAN, C.; YAN, Z. The mechanism of poly(ethylene glycol) 4000 effect on enzymatic hydrolysis of lignocellulose, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 89, p. 203-210, 2011.
- [15] LIU, H.; CHEN, X.; JI, G.; YU, H.; GAO, C.; HAN, L.; XIAO, W. Mechanochemical deconstruction of lignocellulosic cell wall polymers with ball-milling. *Bioresource Technology*, 286, 121364, 2019.
- [16] LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38(4), p. 449–467., 2012.
- [17] LIN, Z., HUANG, H.; ZHANG, H.; ZHANG, L.; YAN, L.; CHEN, J. Ball Milling Pretreatment of Corn Stover for Enhancing the Efficiency of Enzymatic Hydrolysis, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 162, p. 1872–1880, 2010.
- [18] MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*, v. 31, n. 3, p. 426–428, 1959. doi:10.1021/ac60147a030.
- [19] MORO, M. K. TEIXEIRA, R. S. S., DA SILVA, A. S., FUJIMOTO, M. D., MELO, P. A., SECCHI, A. R., BON, E. P. S. Continuous pretreatment of sugarcane biomass using a tween-screw extruder. *Industrial Crops and Products*, Nº 97, p. 509-517, 2017.

- [20] OLOFSSON, K.; BERTILSSON, M.; LIDÉN, G. A short review on SSF - an interesting process option for ethanol production from lignocellulosic feedstocks. *Biotechnology for Biofuels*, 1(1), p. 7, 2008.
- [21] RAELE, R.; BOAVENTURA, J. M. G.; FISCHMANN, A. A.; SARTURI, G. Scenarios for the second generation ethanol in Brazil. *Technological Forecasting and Social Change*, v. 87, p. 205–223, 2014.
- [22] SAAD, M. B. W. Avaliação Técnica e Econômica Preliminar da Produção de Etanol via Hidrólise Enzimática de Bagaço de Cana-de-açúcar. Universidade de São Paulo. Retrieved from <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-04102012-113629/>, 2010.
- [23] SHIN, H.; LEE, S.; JUNG, H. S.; KIM, J. Effect of ball size and powder loading on the milling efficiency of a laboratory-scale wet ball mill. *Ceramics International*, v. 39, p. 8963–8968, 2013.
- [24] SILVA, A.S.; INOUE, H.; ENDO, T.; YANO, S.; BON, E.P.S. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 7402-7409, 2010.
- [25] SINDIPEÇAS – SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE COMPONENTES PARA VEÍCULOS AUTOMOTORES. Relatório da Frota Circulante – Edição de 2019. Disponível em: <[https://www.sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2019/RelatorioFrotaCirculante\\_Maio\\_2019.pdf](https://www.sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2019/RelatorioFrotaCirculante_Maio_2019.pdf)>. Acesso em: 07 Out. 2019.
- [26] SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLENTON, D.; CROCKER, D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Laboratory Analytical Procedure*, NREL/TP-510-42628, 2011.
- [27] SOCCOL, C. R.; VANDENBERGHE, L. P. D. S.; MEDEIROS, A. B. P., KARP, S. G.; BUCKERIDGE, M.; RAMOS, L. P., PITARELO, A. P. Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil. *Bioresource technology*, v. 101(13), p. 4820–5., 2010.
- [28] STEPHEN, J. D.; MABEE, W. E.; SADDLER, J. N. Will second-generation ethanol be able to compete with first-generation ethanol? Opportunities for cost reduction. *Biofuels Bioproducts & Biorefining*, v. 6, p. 159-176, 2012.
- [29] TANGSATHITKULCHAI, C. Acceleration of particle breakage rates in wet batch ball milling. *Powder Technology*, v. 124, p. 67-75, 2002.
- [30] TEIXEIRA, R. S. S.; SILVA, A. S.; KIM, H. W.; ISHIKAWA, K.; ENDO, T.; LEE, S. H.; BON, E. P. S. Use of cellobiohydrolase-free cellulase blends for the hydrolysis of microcrystalline cellulose and sugarcane bagasse pretreated by either ball milling or ionic liquid [Emim][Ac], *Bioresource Technology*, v. 149, p. 551–555, 2013.
- [31] ZHU, J. Y.; WANG, G. S.; PAN, X. J. Specific Surface to Evaluate the Efficiencies of Milling and Pretreatment of Wood for Enzymatic Saccharification, *Chemical Engineering Science*, v. 64, p. 474-485, 2009.

# Capítulo 16

## *Síntese e caracterização da zeólita ofretita utilizando cogel como fonte de silício*

*Fernanda Lima dos Santos*

*Antonio Osimar Sousa da Silva*

*Soraya Lira Alencar*

*Julyane da Rocha Santos*

*Bruno José Barros da Silva*

*Diogo Pimentel de Sá da Silva*

**Resumo:** A zeólita Ofretita é de simetria hexagonal e suas estruturas podem ser descritas a partir de empacotamento de anéis de seis tetraedros. No presente trabalho foi desenvolvida a síntese e caracterização da zeólita Ofretita utilizando cogel como fonte de silício. As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e análises térmicas (TGA/DTG). Os resultados demonstraram que a zeólita Ofretita pode ser sintetizada com agitação mecânica em um período de 15h.

## 1. INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos, cujo arranjo estrutural é composto por um esqueleto formado pela combinação tridimensional de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , unidos entre si através de átomos de oxigênio (BRECK, 1974). São formadas por grande número de minerais sintéticos e naturais que possuem as mesmas características, onde são compostas por espaços intracristalinos que permite a transferência de matéria sendo limitada pelo diâmetro dos poros variando de uma zeólita para outra (LUZ, 1995).

Nestes espaços, estão localizadas as moléculas de água presentes na estrutura, assim como os cátions que neutralizam a carga negativa criada na estrutura pela presença do  $AlO_2^-$ . São colocados dentro dos canais microporosos alguns cátions como: os alcalinos ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ), alcalinos-terrosos ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ),  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H^+$  e alguns cátions orgânicos contendo nitrogênio, íons de terras raras e metais nobres (SZOSTAK, 1998). Estes cátions conseguem se mover nos canais da rede cristalina da zeólita, podendo ser facilmente trocados por outros cátions de compensação.

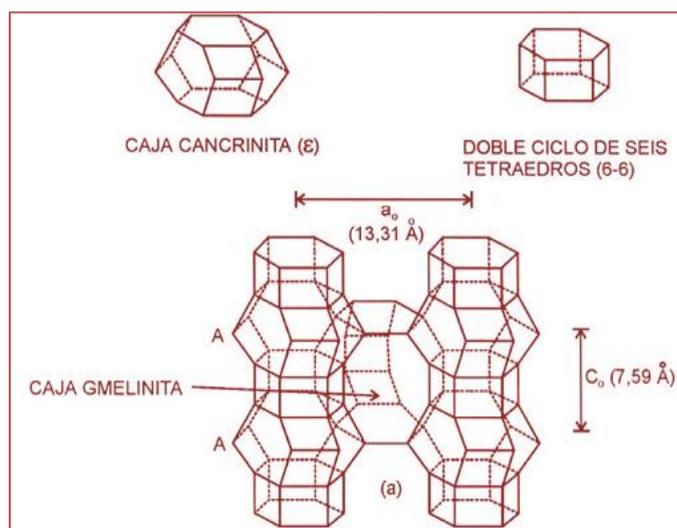
A eficiência das zeólitas se deve a algumas características particulares desses materiais, entre elas: altas capacidades de adsorção, que variam desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, ácidos ou básicos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas usadas na indústria; além de uma rede complexa de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma (PAYRA e DUTTA, 2003).

Neste trabalho, a zeólita Ofretita foi sintetizada pelo método hidrotérmico com a utilização de cogel como fonte de sílica e em seguida foi caracterizada por difração de raios X e análise termogravimétrica para avaliar a obtenção da zeólita desejada.

### 1.1. ZEÓLITA OFRETITA

A zeólita Ofretita possui fórmula química  $[(Ca,Mg)_{1,5}K(H_2O)_{14}][Al_4Si_{14}O_{36}]$ -OFF (*International Zeolite Association*), é de simetria hexagonal com a sua estrutura descrita a partir do empacotamento de anéis de seis tetraedros e pela associação alternada de cavidades Cancrinitas e anéis duplos de seis membros. Essas associações geram colunas, as quais se unem entre si através de anéis duplos de seis simples tetraedros dando lugar às formações de cavidades, às quais se ingressa através de aberturas constituídas por anéis de oito átomos de oxigênio como mostra na Figura 1 (GIANNETTO, 2000).

Figura 1 - Estrutura da Zeólita Ofretita.



O empacotamento das cavidades Cancrinitas da zeólita Ofretita é do tipo AA, isso quer dizer que todas apresentam a mesma orientação, gerando um sistema de canais grandes, cilindros e paralelos, aos quais se penetra através de aberturas de doze átomos de oxigênio de diâmetro igual a  $6,3 \text{ \AA}$  que se comunicam

entre si através de cavidades chamadas de Gmelinita, com aberturas formadas por anéis de oito átomos de oxigênio com diâmetro igual a  $3,4 \times 4,5 \text{ \AA}$  (GIANNETTO, 2000).

## 2 EXPERIMENTAL

Para a síntese da zeólita Ofretita, foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados nas sínteses das amostras da zeólita Ofretita

Reagentes	Fabricante/Características
Hidróxido de sódio	Merck, com teor de pureza de 75% de $\text{Na}_2\text{O}$
Hidróxido de potássio	Vetec, com teor de pureza de 71% de $\text{K}_2\text{O}$
Sulfato de alumínio hidratado	Merck, com teor de pureza de 51-59%
Ácido sulfúrico	J.T. Baker, com teor de pureza de 98%
Silicato de sódio neutro	Sucroquímica Ind. e Com. Ltda, com teor de pureza de 11,2% de $\text{Na}_2\text{O}$
Água destilada	-

Primeiramente foi preparado o cogel da seguinte forma:

- 1) Dissolveu-se a fonte de alumínio em 70% de água requerido;
- 2) Adicionou-se o ácido sulfúrico (Solução A);
- 3) Diluiu-se o silicato de sódio nos restantes 30% de água (Solução B);
- 4) Adicionou-se a solução A na solução B agitando por 60 minutos, até homogeneizar;
- 5) Em seguida, lavou-se por uma semana com água quente até a total retirada do sódio;
- 6) Centrifugou-se obtendo o cogel.

Posteriormente preparou-se o gel de síntese através do método hidrotérmico com a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  do sistema 21,  $\text{OH}/\text{SiO}_2$  de 0,66,  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 21 e a de  $\text{K}/\text{K}+\text{Na}$  de 0,32. O procedimento utilizado consiste das seguintes etapas:

- 1) Dissolução do hidróxido de potássio em metade de água para a síntese;
- 2) Em seguida, dissolução do hidróxido de sódio no restante de água;
- 3) Misturar as soluções dos itens anteriores;
- 4) Adição do cogel até a homogeneização.

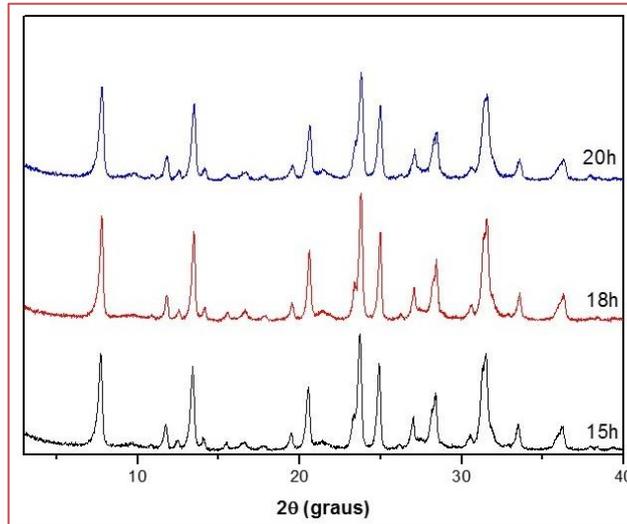
Após a preparação do gel, uma parte deste foi transferido para um recipiente inoxidável de 1000 mL num reator Parr modelo 4520, sendo a mistura de reação agitada a 120 rpm com um impulsor de hélice dupla, com seis lâminas cada rotor, enquanto o sistema era aquecido desde a temperatura ambiente até  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quando cristalizado, o material sólido obtido foi separado do licor-mãe através de filtração a vácuo, foi lavado diversas vezes com água destilada quente até pH básico e seco, e colocado na estufa por 24 horas para secagem.

## 3. RESULTADOS

A difração de raios X foi a principal análise utilizada para a caracterização das amostras sintetizadas. Foi possível obter informações sobre o grau de cristalinidade das amostras e a presença de fases contaminantes.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas para as sínteses em condições dinâmicas. As amostras foram retiradas em diferentes tempos de cristalização (15h, 18h e 20h). As análises de difração de raios X apresentaram um material cristalino e de acordo com a estrutura padrão presente na literatura (ARIKA et al.,1987).

Figura 2 - Difratoograma comparativo dos três tempos de cristalização em agitação mecânica.



Estes dados indicaram que os sólidos obtidos nesta condição apresentam os picos de difração característicos da zeólita Ofretita com alta cristalinidade em apenas 15h. Esta cristalinidade foi calculada e mostrada na Tabela 2.

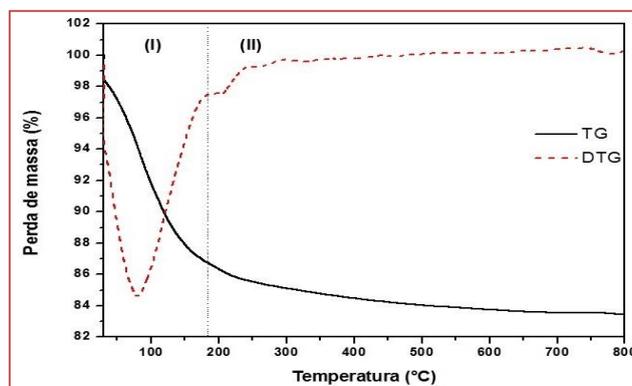
Tabela 2 - Cristalinidade das amostras sintetizadas

Amostra	Cristalinidade (%)
15h	98
18h	99
20h	100

A amostra de 20 horas apresentou o maior valor correspondente ao somatório das áreas sob os picos selecionados ( $2\theta = 22,68^\circ$  e  $25,64^\circ$ ) e por este motivo foi considerada 100% cristalina.

A análise termogravimétrica da zeólita Ofretita sintetizada em condições dinâmicas e com tempo de cristalização de 20 horas, encontra-se apresentada na Figura 3, onde tem como principal característica dois eventos distintos de perda de massa.

Figura 3 - TGA e DTG da amostra da zeólita Ofretita mais cristalina.



De acordo com a literatura (ARAÚJO, 2006; SILVA, 2004), estes eventos foram atribuídos aos seguintes processos: 1) a desidratação da zeólita sintetizada, com perda de massa de 11,65% e 2) a perda de água estrutural devido a condensação do grupo silanol (composto em que uma hidroxila está ligada a um átomo de silício), com perda de 3,28%. Confirmando que seus picos estão essencialmente relacionados com o tipo de variação de massa.

#### 4. CONCLUSÃO

A zeólita Ofretita foi realizada através do método hidrotérmico utilizando cogel como fonte de sílica. Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- Os difratogramas de raios X da zeólita Ofretita apresentaram os picos característicos da estrutura com agitação mecânica no tempo de cristalização, indicando um elevado grau de cristalinidade;
- As curvas TGA/DTG da zeólita Ofretita obtidas após a síntese hidrotérmica, indicam que há a desidratação da zeólita sintetizada e a perda de água estrutural em dois eventos.
- A curva DTG da zeólita Ofretita apresenta um pico endotérmico na região entre 30 e 170 °C, característico de um processo de desidratação.
- A formação da zeólita Ofretita foi apenas possível com agitação no processo de cristalização.

#### REFERÊNCIAS

- [1] ARAÚJO, A.S., Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados à reforma do metano. 2006. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.
- [2] ARIKA, J., IGAWA, K., ITABASHI, K., Process for Preparation of Zeolite OE having an Offretite type Structure, US Patent 4.687.653, 1987.
- [3] BRECK, D.W., Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, Wiley, New York, 1974.
- [4] GIANNETTO, G. P. Zeolitas – Características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 2000. 170.
- [5] GONZAGA, A. C. Desenvolvimento de nanocatalisadores (Fe/ZSM-5) destinados a Reação de Fisher-tropsch. Monografia (Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo e Gás PRH-25), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2007.
- [6] LUZ, A. B., "Zeólitas: Propriedades e usos industriais", 1ª edição, CETEM/ CNPq, (Série Estudos e Documentos; 68), Rio de Janeiro, 1995.
- [7] PAYRA, P.; DUTTA, P. K. in: Auerbach, S. M. (Ed); Carrado, K. A. (Ed); Dutta, P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology. New York: Marcel Dekker, Capítulo 1, Zeolites: A Primer, 1184f., 2003.
- [8] SILVA, A.O.S. Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos. 2004. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2004.
- [9] SZOSTAK, R. Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification. Blackie Academic & Professional, 2ª Ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 60, 1998.

# Capítulo 17

## *Cristalização da zeólita ZSM-5 através do método de conversão de gel seco*

*Julyane da Rocha Santos*

*Fernanda Lima dos Santos*

*Antonio Osimar Sousa da Silva*

*Soraya Lira Alencar*

*Bruno José Barros da Silva*

*Diogo Pimentel de Sá da Silva*

**Resumo:** A zeólita ZSM-5 é utilizada como catalisador em reações nas áreas petroquímica, petrolífera e química fina, destacando-se as reações de craqueamento, isomerização, alquilação, aromatização de olefinas, entre outras. Neste trabalho é proposto a síntese da zeólita ZSM-5, através do método de síntese conversão de gel seco, utilizando método conversão assistido de vapor. Na síntese das amostras de ZSM-5 foram utilizados: pseudoboehemita como fonte de alumínio, sílica gel como fonte de silício, hidróxido de sódio como fonte de sódio e como fonte de direcionador orgânico o brometo de tetrapropilamônio (TPABr). Os materiais precursores foram misturados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 10,6 TPABr: 14,3 Na<sub>2</sub>O: 2,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 100 SiO<sub>2</sub>: 2000 H<sub>2</sub>O. Todas as amostras sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), porém, apenas a amostra padrão de referência, sendo a amostra mais cristalina, foi caracterizada também por análise termogravimétrica (TG/DTG) e adsorção de nitrogênio a -196 °C (método BET), a fim de compreender suas propriedades físico-químicas. A eficiência do método aplicado no presente trabalho foi comprovada pela estrutura bem definida da zeólita ZSM-5, apresentando elevada pureza e cristalinidade.

## 1. INTRODUÇÃO

As zeólitas fazem parte de um amplo grupo de sólidos porosos denominados peneiras moleculares, devido à capacidade de adsorver moléculas compatíveis com as dimensões de seus poros, ao passo que excluem moléculas incompatíveis. Apesar de serem conhecidas em sua forma natural desde o século XVIII, foi somente após a obtenção das primeiras formas sintéticas, em 1930, que as zeólitas deram origem a uma vasta gama de aplicações (Masters e Maschmeyer, 2011). As zeólitas constam de uma rede cristalina formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO<sub>4</sub> (T=Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc.) unidos entre si através de átomos de oxigênio. A estrutura de uma zeólita apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares aos quais se encontram cátions de compensação, moléculas de água, adsorvatos e sais (Giannetto, 1990).

A zeólita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil - 5) foi sintetizada pela primeira vez pelo laboratório da Mobil Corporation. É uma zeólita que se caracteriza pelo alto teor de silício na estrutura (relação Si/Al entre 11 e infinito), pertence ao grupo da família pentasil e possui estrutura tipo MFI (Mobil Five) de acordo com a classificação da International Zeolite Association (IZA). A MFI é uma estrutura cristalina com célula unitária ortorrômbica constituída por 96 tetraedros TO<sub>4</sub> (Giannetto, 1990).

Nos últimos anos pesquisadores vem estudando um novo método de síntese de zeólitas, denominado conversão de gel seco (Dry Gel Conversion, DGC). O método conversão de gel seco pode ser dividido em dois tipos: método conversão assistido de vapor (Steam Assisted Conversion, SAC) e método transporte em fase vapor (Vapor Phase Transport, VPT). No método de conversão assistido de vapor, o hidrogel em pó sintetizado contém direcionador orgânico e é fisicamente separado de uma pequena quantidade de água pura localizada no fundo de uma autoclave. O método de transporte em fase vapor é similar ao método de conversão assistido de vapor, exceto que o direcionador orgânico não está inserido no hidrogel, e sim, em uma solução aquosa no fundo da autoclave (Chen e Huang, 2009).

Diante do exposto, o presente estudo teve como intuito, avaliar a síntese da zeólita ZSM-5, através do método de síntese conversão assistido de vapor, utilizando o brometo de tetrapropilamônio como direcionador orgânico, tão como caracterizar as propriedades físico-químicas das amostras de ZSM-5 através de diversas técnicas de análises (DRX, TG/DTG e BET).

## 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 SÍNTESE DA ZSM-5 ATRAVÉS DO MÉTODO DE CONVERSÃO ASSISTIDO DE VAPOR

O gel com a seguinte composição 10,6 TPABr: 14,3 Na<sub>2</sub>O: 2,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 100 SiO<sub>2</sub>: 2000 H<sub>2</sub>O foi preparado. Para o preparo do gel, dissolveu-se NaOH (76% p/p, Merck) em 40% da água requerida, adiciona-se sulfato de alumínio octadecahidratado (72% p/p, Sasol) seguido de agitação por 20 minutos, a solução formada denominou-se solução A. Em seguida, preparou-se outra solução denominada de solução B através da dissolução da sílica gel (96% p/p, Sigma-Aldrich) em 60% da água e a adição de brometo de tetrapropilamônio (98% p/p, Sigma-Aldrich), seguida de agitação por 20 minutos. Depois do tempo decorrido misturou-se as soluções A e B e manteve-se o sistema sob agitação por mais 30 minutos. Em seguida, o material obtido foi transferido para a estufa para evaporação de toda a água, a temperatura de 60°C durante 48 horas. O material sólido obtido foi triturado em um almofariz e transferido para um suporte de teflon. Baseado nos trabalhos de Matsukata et al. (1999), no fundo da autoclave foi colocado 40 mL de água destilada. As amostras foram retiradas da estufa em diferentes tempos de cristalização (5 a 11 horas). Após a cristalização, o sólido resultante do processo de cristalização foi separado do líquido sobrenadante por centrifugação (lavado até pH neutro) e seco em estufa a 100 °C por 24 horas.

## 2.2. NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

As amostras preparadas foram identificadas com as equações genéricas conforme apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras

Amostra	Tempo de cristalização (horas)	Nomenclatura
1	5h	GS_5H
2	7h	GS_7H
3	8h	GS_9H
4	11h	GS_11H

Fonte: Autora, 2019.

## 2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,1542$  nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de  $2\theta$  entre 3 e  $40^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$  e passo de  $0,02^\circ$ . A melhor amostra, mais cristalina, foi caracterizada também por análise termogravimétrica (TG/DTG) e adsorção de nitrogênio a  $-196$  °C (pelo método BET). As análises de adsorção foram realizadas utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2020 com o software versão 3. A amostra foi desgaseificada por 12 horas, utilizando gás nitrogênio a 77 K, para garantir que o carvão estivesse livre de material orgânico. A adsorção e dessorção do  $\text{N}_2$  foram realizadas a  $350$  °C. As análises térmicas foram realizadas em uma termobalança DTG-60H, Shimadzu, onde foram utilizados cadinhos de alumina e massas de amostra de aproximadamente 10 mg. Utilizou-se uma taxa de aquecimento  $10$  °C/min, na faixa de temperatura ambiente até  $800$  °C, em atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de  $50$  mL/min.

## 2.4. CÁLCULO DA CRISTALINIDADE

A partir da análise de DRX, foi possível obter informações sobre a formação do material cristalino, o grau de cristalinidade das amostras e a presença de fases contaminantes. A análise quantitativa, ou cálculo de cristalinidade, pode ser feita pelo cálculo área sob os picos em referência a um padrão. A porcentagem de cristalinidade das zeólitas foi determinada através da seguinte expressão (Equação 1):

$$\%C = \frac{\Sigma \text{área dos picos das amostras}}{\Sigma \text{área dos picos da amostra padrão}} \times 100 \quad (1)$$

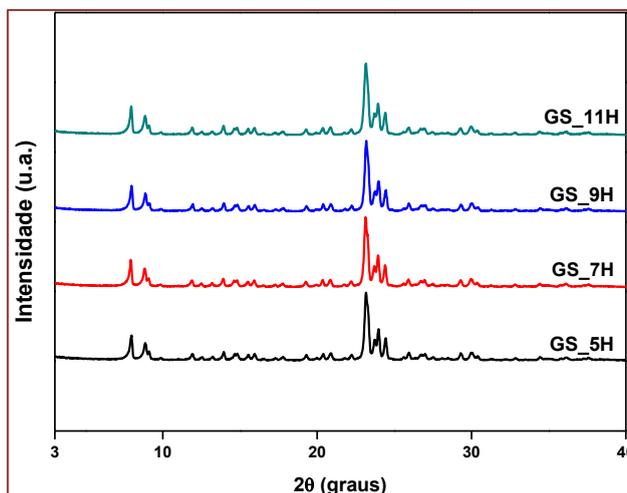
onde: % C é porcentagem de cristalinidade da amostra e A picos corresponde à área sob os picos do difratograma.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A natureza cristalina das amostras foi verificada a partir dos resultados de DRX. As reflexões de Bragg da estrutura ZSM-5 foram analisadas nos difratogramas na região de altos ângulos, apresentados na Figura 1. Verificou-se que todas as amostras sintetizadas em comparação com o padrão descrito por Treacy e Higgins (2007), possuem os principais picos centrados em valores de  $2\theta$ , coincidentes com os valores identificados em seu padrão, referente à estrutura ZSM-5.

Figura 1 – Difratomogramas das amostras sintetizadas pelo método conversão de gel seco



Fonte: Autora, 2019.

A partir dos difratogramas, foi possível obter o grau de cristalinidade do material. A Tabela 2 apresenta dados das amostras com percentuais de cristalinidade.

Tabela 2 - Cristalinidade das amostras

Amostra	Tempo de cristalização (horas)	Cristalinidade (%)
GS_5H	5h	93
GS_7H	7h	93
GS_9H	8h	95
GS_11H	11h	100*

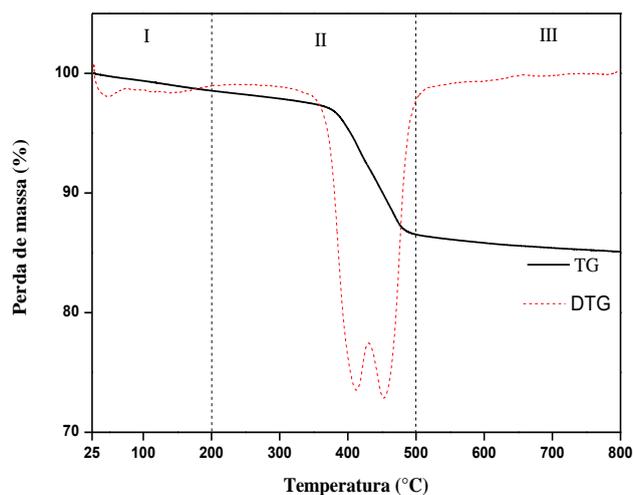
\*Amostra padrão

Fonte: Autora, 2019.

### 3.2. ANÁLISES TÉRMICAS

A Figura 2 exibe os resultados das análises de TG/DTG realizado na amostra GS\_11H. As curvas de percentual de perda de massa e DTG apresentam basicamente três eventos de perdas de massa.

Figura 2 – Curvas de TG/DTG da amostra GS\_11H utilizada como padrão



Fonte: Autora, 2019.

A partir da Figura 2, nota-se perdas de massa correspondente a primeira etapa, relacionada à eliminação água fisissorvida (evaporação de moléculas fisicamente adsorvidas, ou seja, grupos hidroxilas fracamente ligados às partículas) e resultado da remoção de água fortemente adsorvida. A segunda etapa na faixa de 200 a 500°C, relacionada a decomposição oxidativa de íons amônio provenientes do direcionador orgânico. Por fim, como a remoção completa da água e da amônia aconteceu em torno de 550 °C pode-se concluir que esta temperatura é ideal para calcinação das amostras de ZSM-5.

Os valores das perdas de massa em cada etapa foram realizados utilizando a curva DTG, e os dados estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Quantificação das etapas de perdas de massas da amostra GS\_11H

Amostra	Faixas de Temperatura °C			Perda de Massa (%)			$\Sigma$ (%)
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)	
GS_11H	T <sub>amb</sub> - 200	201 - 500	501 -800	1,44	12,04	1,41	15,25

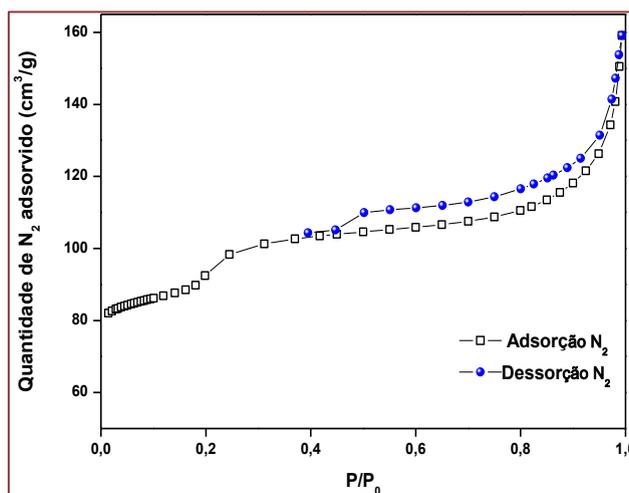
Fonte: Autora, 2019.

Os eventos relacionados com a desidratação da zeólita e remoção do TPABr são responsáveis por no mínimo 90 % das perdas.

### 3.3. ADSORÇÃO DE N<sub>2</sub> (MÉTODO BET)

A análise de adsorção de (N<sub>2</sub>) a -196 °C foi realizada na amostra GS\_11H utilizada como padrão, na forma calcinada, com a finalidade de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa do sólido. A isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra está representada na Figura 3.

Figura 3 – Isotermas de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> da amostra GS\_11H



Fonte: Autora, 2019.

De acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as isotermas da zeólita ZSM-5 são características de sólidos microporosos que podem ser classificadas como sendo do tipo I. No entanto, a amostra GS\_11H, exibe um perfil de isoterma do tipo I modificada, com predominância de microporos e presença de mesoporos secundários, com um loop de histerese que pode ser enquadrado como sendo do tipo H4, que estaria relacionado com a formação de poros em forma de fenda (Figueiredo e Ribeiro, 1987). Os resultados das propriedades texturais da amostra GS\_11H determinados a partir das medidas de adsorção de N<sub>2</sub>, pelo método BET, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 4 - Propriedades texturais da amostra GS\_11H

Amostras	A (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )			V (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
	A <sub>BET</sub>	A <sub>Ex</sub>	A <sub>Micro</sub>	V <sub>Micro</sub>
GS_11H	335	186	149	0,062

Fonte: Autora, 2019.

Através dos dados da Tabela 2, é possível afirmar que o valor da área específica calculada pelo método BET foi elevado, característicos dos sólidos microporosos, sendo condizentes com os encontrados na literatura, confirmando a cristalização da ZSM-5.

#### 4 CONCLUSÃO

No presente trabalho buscou-se avaliar a síntese por conversão de gel seco, assim como caracterizar as propriedades físico-químicas de zeólitas com estrutura ZSM-5, obtendo as seguintes conclusões:

As análises de difração de raios-X indicaram a presença de todos os picos característicos da estrutura da zeólita ZSM-5, indicando que a metodologia empregada foi eficiente, tendo em vista que as amostras sintetizadas foram altamente cristalinas e isentas de fases concorrentes;

As curvas TG/DTG foram utilizadas para monitorar a remoção do direcionador dos poros da estrutura zeolítica e com indicação da temperatura adequada para calcinação dos materiais. A partir destes dados foi possível sugerir que a temperatura de 550°C é suficiente para remoção do direcionador orgânico;

Foi observado que a forma da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> apresentou “loop” de histerese na dessorção a altas pressões parciais, que revela algum grau de mesoporosidade. E o valor da área específica calculada pelo método BET foi elevado, característicos dos sólidos microporosos.

A totalidade dos resultados obtidos permitiu concluir que a síntese pelo método de conversão de gel seco foi eficaz, comprovada pelas propriedades estruturais, cristalinidade, em termos comparativos com estudos reportados na literatura e com banco de dados apresentados pela IZA.

#### REFERÊNCIAS

- [1] CHEN, B.; HUANG, Y. Dry gel conversion synthesis of SAPO- and CoAPO- based molecular sieves by using structurally related preformed ALPO precursors as the starting materials. *Micropor. Mater.*, v. 123, 71-77, 2009.
- [2] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogênea*. 1ª Ed. Fund. Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.
- [3] GIANNETTO, G. P. *Zeolitas – Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 2000. 170.
- [4] International Zeolite Association (IZA). Disponível em: < [https://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow\\_plot.php](https://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow_plot.php) >. Acesso em: Outubro. 2019.
- [5] MASTERS, A.F.; MASCHMEYER, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* 2011.
- [6] MATSUKATA, M.; OGURA, M.; OSAKI, T.; RAO, P. R. H. P.; NOMURA, M.; KIKUCHI E. Conversion of dry gel to microporous crystal in gas phase. *Top. Catal.*, v. 9, 77-92, 1999.
- [7] TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 5th edition, Amsterdam, Elsevier, 2007.

# Capítulo 18

## *Avaliação da influência da incorporação do óleo essencial de canela nas propriedades mecânicas de filmes de poliestireno*

*Ivo Diego Lima Silva*

*José Carlos de Andrade Alves*

*Carla Fabiana da Silva*

*Viviane Fonseca Caetano*

*Glória Maria Vinhas*

**Resumo:** O poliestireno (PS) é um polímero versátil que é muito utilizado na área de embalagens devido às suas qualidades intrínsecas (baixo custo e facilidade de processamento). Na área de embalagens alimentícias, especificamente de filmes antimicrobianos, uma alternativa interessante seria a combinação do PS com o óleo essencial de canela (OEC), que possui atividade antimicrobiana natural. Nesse trabalho foram preparados filmes de PS aditivados com OEC em diferentes formulações, utilizando a técnica solution casting. Os filmes foram submetidos a ensaios mecânicos e suas propriedades foram avaliadas. Nos resultados verificou-se que a adição de OEC exerce influência nas propriedades mecânicas do polímero, pois acarretou em uma diminuição dos valores dessas propriedades, que tem como consequência um filme menos resistente, com um menor alongamento e menos rígido, com exceção de filmes aditivados com 5% m/m de OEC que praticamente não sofreram alterações nos valores de suas propriedades.

## 1. INTRODUÇÃO

O poliestireno (PS) é bastante utilizado industrialmente devido às suas boas propriedades mecânicas, facilidade de processamento e por apresentar um custo relativamente baixo (Canevarolo Junior, 2002). Devido a essas características apresentadas, o poliestireno é muito utilizado como matéria-prima na produção de embalagens.

O desenvolvimento de novas tecnologias em embalagens é de grande importância como tática de vantagem competitiva entre as indústrias de alimentos, pois há um constante desafio em atender as necessidades dos consumidores, produzindo embalagens mais práticas e que aumentam o tempo de prateleira dos alimentos tornando-se viáveis economicamente (Soares et al., 2009).

Esses tipos de embalagens têm por objetivo atuar como obstáculos seletivos para umidade, gases e também proporcionar a migração de compostos de sua matriz atuando como um filme ativo carreando substâncias funcionais, tais como agentes antimicrobianos, antioxidantes e aromatizantes (Muppalla et al., 2014).

O desenvolvimento microbiano em produtos alimentícios ocasiona alterações do seu aroma, cor e textura provocando riscos de doenças ao consumidor. Sendo assim, as embalagens ativas antimicrobianas apresentam grande potencialidade em controlar o crescimento bacteriológico, aumentando o tempo de vida e a segurança do produto. O agente antimicrobiano na embalagem migra da matriz polimérica para o alimento, assim contribuindo para a inibição do crescimento bacteriológico da superfície (Realini e Marcos, 2014).

Atualmente tem-se uma atenção maior por parte dos consumidores em relação à utilização de aditivos sintéticos na indústria alimentícia, portanto necessitando-se da substituição destes compostos sintéticos por produtos naturais. A partir desse princípio os óleos essenciais têm sido uma boa alternativa para essa substituição, pois apresenta potencialidade para a conservação dos alimentos devido a sua extensa variedade de agentes antimicrobianos na sua composição (Muriel-Galet et al., 2012; Stratakos et al., 2014).

O óleo essencial de canela (OEC) é uma alternativa interessante para a produção de embalagens ativas devido a sua propriedade antimicrobiana (Ma et al., 2016). Essa propriedade pode ser atribuída à presença de grupos fenólicos em sua composição, além disso, esse óleo também apresenta boas propriedades antioxidantes (Echegoyen e Nerín, 2015). Sendo assim, o óleo de canela tem um grande potencial para ser utilizado para fins de embalagens ativas e torna-se de interesse científico e industrial a análise da influência desse óleo no comportamento mecânico dos filmes de poliestireno.

Nesse trabalho, foram avaliadas as propriedades mecânicas dos filmes de poliestireno quando aditivados com óleo essencial de canela em concentrações variadas. O conhecimento das propriedades mecânicas de um material polimérico é de fundamental importância, uma vez que o material deve exercer bem a sua função nas diversas aplicações (Canevarolo Junior, 2003).

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. PREPARAÇÃO DE FILMES DE PS E PS/OEC

Os filmes foram preparados através da técnica de evaporação de solvente (solution casting). Para a produção do filme polimérico, pesaram-se os pellets de poliestireno de acordo com as concentrações do óleo de canela, conforme apresentado na Tabela 1, mantendo-se a massa total entre óleo e polímero de 1,4 g.

Tabela 1. Relação entre a massa do poliestireno e o óleo de canela.

Composição	Massa do PS	Massa do Óleo
PS/0% de Óleo	1,4 g	0,00 g
PS/5% de Óleo	1,33 g	0,07 g
PS/10% Óleo	1,26 g	0,14 g
PS/15% Óleo	1,19 g	0,21 g

Em um béquer, adicionou-se 50 mL de clorofórmio ao poliestireno previamente pesado de acordo com a composição avaliada. Essa solução foi colocada sob agitação por 30 minutos para que ocorresse a

completa solubilização do polímero. Depois de atingido esse objetivo, a solução é vertida em placas de Petri. Para os filmes aditivados, tem-se uma etapa a mais além dessa anterior. Após a solubilização do PS, adiciona-se o OEC e a solução volta a ficar sob agitação por mais 30 minutos.

Depois desse período de tempo, a solução é vertida na placa de Petri. As soluções filmogênicas são deixadas sob repouso por 60 horas a temperatura ambiente para que ocorra a evaporação total do solvente.

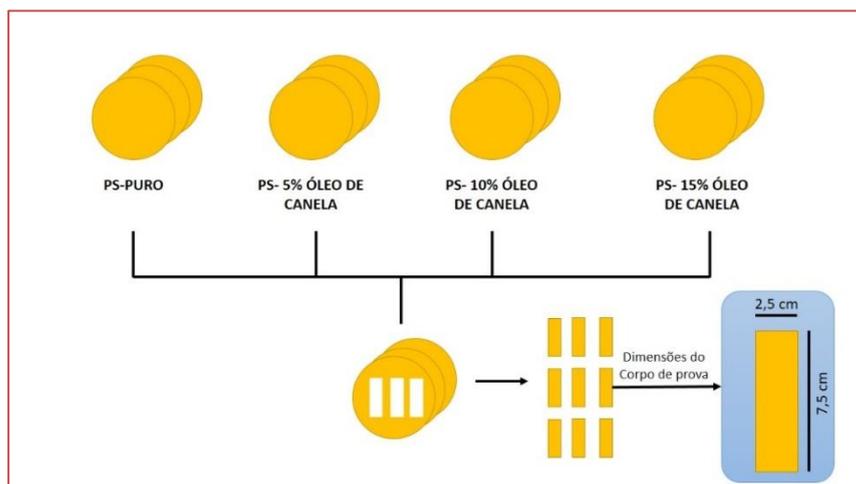
## 2.2. AQUISIÇÃO DE ESPECTROS DE INFRAVERMELHO MÉDIO

Os espectros dos filmes de PS e PS/OEC foram registrados utilizando um espectrofotômetro de infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR) através da técnica de reflexão total atenuada. Os espectros foram obtidos nas seguintes condições: faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 16 varreduras e ordenada de medida em absorbância.

## 2.3. ENSAIOS MECÂNICOS

Foi utilizado para a realização do ensaio mecânico o equipamento de ensaio de tração universal EMIC DL500-MF. Os ensaios procederam-se de acordo com a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM) 882-12 onde se utilizaram corpos de provas de dimensões de (7,5 x 2,5) cm. As espessuras dos corpos de provas foram medidas com o auxílio de um micrômetro em três pontos distintos. Na Figura 1, é ilustrado o esquema para a realização dos ensaios mecânicos.

Figura 1. Esquema da obtenção dos corpos de prova para o teste mecânico.



## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

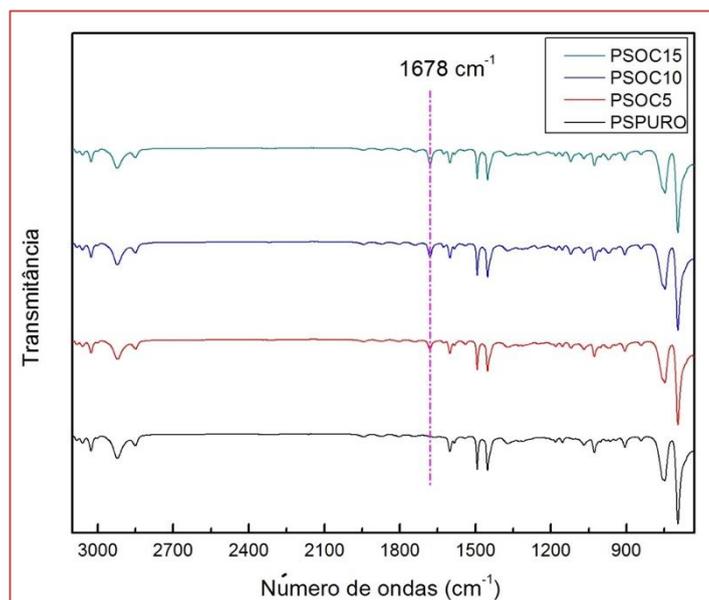
### 3.1. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO MÉDIO DE FILMES DE PS E PS/OEC

A Figura 2 relaciona as medidas espectroscópicas dos filmes de poliestireno puro e aditivado com óleo de canela nas concentrações de 5%, 10% e 15%. A região escolhida para a análise dos picos foi de 3100 a 630  $\text{cm}^{-1}$ . Essa seleção da região foi devido à falta de informação espectral da região de 4000-3101  $\text{cm}^{-1}$  e da presença de ruídos na região de 629-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros de poliestireno apresentam picos dominantes na região de 2926  $\text{cm}^{-1}$  e 2851  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos picos do grupo de metileno. Os picos intensos em 698  $\text{cm}^{-1}$  e 756  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às ligações C-H fora do plano do anel aromático. Os modos de relaxamentos do anel aromático podem ser visualizados na faixa de 1601, 1493 e 1452  $\text{cm}^{-1}$  e os picos na região de 3082, 3061 e 3027  $\text{cm}^{-1}$  são pertencentes das faixas de absorção da ligação C-H no anel aromático (Furtat et al., 2014).

Pode-se observar, na Figura 2, um pico característico para a identificação da incorporação do óleo no filme polimérico. Este pico encontra-se na região de  $1678\text{ cm}^{-1}$  e pode ser correlacionado às ligações C=O do cinamaldeído presente na composição do óleo de canela.

Figura 2. Espectros de infravermelho médio dos filmes de PS puro e aditivados com óleo de canela.

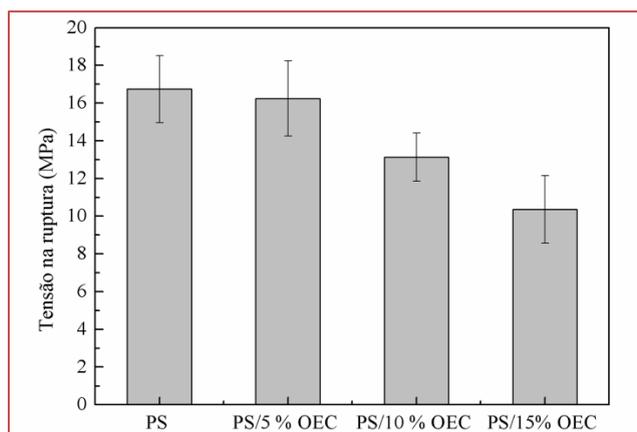


### 3.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas avaliadas para os filmes de poliestireno puro e aditivados com óleo essencial de canela foram: tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade. Os resultados para essas propriedades podem ser visualizados nas Figuras 3, 4 e 5, respectivamente.

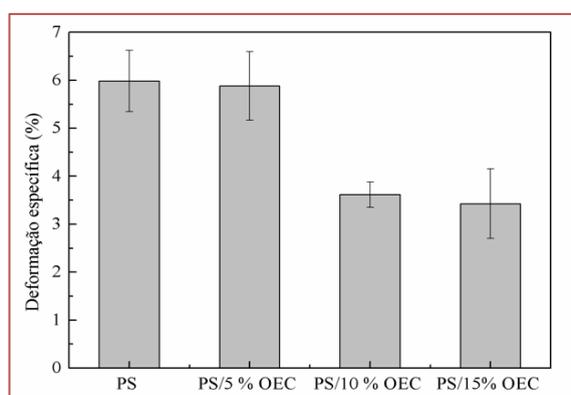
Na Figura 3, observa-se que houve uma diminuição da tensão da ruptura com a aditivação do óleo de canela na matriz polimérica do PS. A redução do valor dessa propriedade foi mais evidenciada com a aditivação de 15 % de óleo de canela, que apresentou uma diminuição de 38% em relação ao PS puro. Essa redução no valor dessa propriedade acarreta em filmes com uma menor resistência mecânica. Também é possível verificar que a aditivação de 5% não causou alterações significativas quando comparado ao filme de PS puro.

Figura 3. Resultado dos valores médios e seus respectivos desvios padrões para a propriedade mecânica tensão na ruptura.



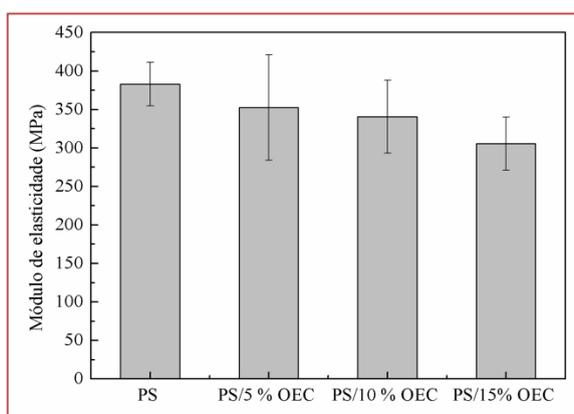
De acordo com a Figura 4 pode-se observar que a aditivação a partir de 10% de óleo de canela provocou uma diminuição de 40% na deformação específica em relação aos filmes de PS puro. A partir desse percentual, os filmes de PS aditivados terão como consequência um menor alongamento. Também se pode observar que a aditivação de 5% não provocou alterações significativas quando comparado ao filme de PS puro.

Figura 4. Resultado dos valores médios e seus respectivos desvios padrões para a propriedade mecânica deformação específica.



Os resultados dos valores médios obtidos do módulo de elasticidade (módulo Young) podem ser observados na Figura 5. Observa-se que para essa propriedade não houve alterações significativas até a aditivação de 10%. Apenas a partir da aditivação de 15% verifica-se que houve uma redução de 20% dessa propriedade em relação ao PS puro, mostrando que nesse percentual o filme torna-se menos rígido. Pode-se observar que a aditivação de 5 e 10 % provocaram alterações significativas quando comparado ao filme de PS puro.

Figura 5. Resultado dos valores médios e seus respectivos desvios padrões para a propriedade mecânica módulo de elasticidade.



#### 4. CONCLUSÃO

As embalagens ativas têm recebido bastante destaque nas pesquisas para o desenvolvimento de novos tipos de embalagens que contribuam para o aumento do tempo de prateleira dos alimentos, consequentemente o estudo dos efeitos dos óleos essenciais nas propriedades mecânicas tem grande importância, devido à necessidade de utilizar aditivos naturais que forneçam os mesmos efeitos que os aditivos sintéticos. O óleo essencial de canela incorporado à matriz polimérica de poliestireno exerce influência nas propriedades mecânicas do filme, pois acarretou em uma diminuição dos valores dessas propriedades que tem como consequência um filme menos resistente, com um menor alongamento e

menos rígido, com exceção de filmes aditivados com 5% m/m de OEC que praticamente não sofreram alterações nos valores de suas propriedades. Também foi observado, nos resultados das propriedades mecânicas, que as amostras com composição de PS/5 % OEC apresentaram um desvio padrão maior quando comparada com os resultados das demais composições, isso pode ser atribuído a algum erro sistemático que se repetiu para as propriedades avaliadas.

## AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC) da Universidade Federal de Pernambuco pela realização dos ensaios mecânicos. Ao Laboratório de Análises de Combustíveis (LAC) da Universidade Federal de Pernambuco pela realização das análises de infravermelho médio. A Fundação de Amparo Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelas bolsas concedidas.

Observação: O presente trabalho foi apresentado no XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ) ocorrido na cidade de Fortaleza localizada no estado do Ceará durante o ano de 2016.

## REFERÊNCIAS

- [1] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM. “D882-12: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”, ASTM International, West Conshohocken (2012).
- [2] CANEVAROLO JUNIOR, S. V.. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002. 282 p. CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2003. 448 p.
- [3] ECHEGOYEN, Y.; NERÍN, C. Performance of an active paper based on cinnamon essential oil in mushrooms quality. *Food Chem.*, v.170, p. 30-36, 2015.
- [4] FURTAT, P. P.; MACHADO, R. A. F.; SOUZA, S. M. G. U. Processamento E Caracterização De Blendas de Poliestireno com Retardância à Chama. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2014.
- [5] MA, Q.; ZHANG, Y.; ZHONG, Q. Physical and antimicrobial properties of chitosan films incorporated with lauric arginate, cinnamon oil, and ethylenediaminetetraacetate. *Lwt-Food Sci. Technol.*, v. 65, p. 173-179, 2016.
- [6] MUPPALA, S. R.; KANATT, S. R.; CHAWLA, S. P.; SHARMA, A. Carboxymethyl cellulose-polyvinyl alcohol films with clove oil for active packaging of ground chicken meat. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 2, p. 51-58, 2014.
- [7] MURIEL-GALET, V.; CERISUELO, J. P.; CARBALLO, G. L.; LARA, M.; GAVARA, R.; HERNÁNDEZ-MUNÓZ. P. Development of antimicrobial films for microbiological control of packaged salad. *Int. J. Food Microbiol.*, v. 157, p. 195-201, 2012.
- [8] REALINI, C. E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. *Meat Sci.*, v. 98, p. 404-419, 2014.
- [9] SOARES, N. F. F.; SILVA, W. A.; PIRES, A. C. S.; CAMILLOTO, G. P.; SILVA, P. S. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. *Revista Ceres*, v. 56, p.370-378,2009.
- [10] STRATAKOS, A. C.; PANDO, G. D., LINTON, M. PATTERSON, M. F., KOIDIS, A. Synergism between high-pressure processing and active packaging against *Listeria monocytogenes* in ready-to-eat chicken breast. *Innov. Food Sci. & Emerg. Technol.*, v. 27, p. 41-47, 2014.

# Capítulo 19

## *Análise da eficiência do pré-tratamento ácido na fibra do mesocarpo do coco visando a remoção de Hemicelulose*

*Geovanna Miranda Teixeira*

*Maria Luíza Andrade da Silva*

*Luciene Santos de Carvalho*

*Luíz Antônio Magalhães Pontes*

*Selmo Queiroz Almeida*

*Leila Maria Aguilera Campos*

**Resumo:** Os materiais lignocelulósicos estão entre as matérias-primas renováveis mais promissoras para a produção de energia e produtos químicos. O coco verde, após o consumo e/ou industrialização da água, normalmente é descartado e, por ser de difícil decomposição vem se tornando um problema ambiental. Pesquisas utilizando fibras da casca do coco têm sido realizadas com a finalidade de aumentar a exposição da celulose e agregar valor a essa importante cadeia produtiva econômica. O presente trabalho buscou avaliar a eficiência do pré-tratamento ácido (PTA – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,45% e 2,15% (v/v), à 90°C e 105°C) da fibra do mesocarpo do coco. A caracterização química constatou um elevado teor de lignina, justificado pelo seu elevado grau de durabilidade e resistência, além de um teor significativo de celulose. Os resultados apresentados mostraram que houve relativa remoção de hemicelulose, com pequena degradação da celulose, ao se trabalhar com a temperatura de 105 °C, para ambas as concentrações do ácido estudadas, evidenciando que as condições trabalhadas não se mostraram adequadas para o pré-tratamento proposto.

## 1. INTRODUÇÃO

A substituição dos combustíveis fósseis faz com que novas pesquisas sejam realizadas a fim de diversificar a matriz energética atual. O etanol de segunda geração (E2G) tem grande destaque nesse cenário devido a utilização dos resíduos agroindustriais, como matéria prima. Esse biocombustível é produzido através do material lignocelulósico existente em diversas biomassas, tais como a fibra do mesocarpo do coco e o bagaço da cana-de-açúcar. A conversão de biomassa lignocelulósica em açúcares fermentescíveis tem sido considerada como uma alternativa promissora, crescendo na produção de etanol e atendendo a demanda mundial por combustíveis (SAINI, 2014).

A cultura do coco é abundante na região litorânea, porém seus resíduos não possuem um destino final adequado e o descarte acarreta no acúmulo em aterros sanitários, uma vez que a casca possui um longo tempo de decomposição e representa, cerca de, 70 a 80% de seu peso bruto. Desta forma, aproximadamente, três quartos do volume de cada fruto se transformam em lixo, o que acaba por ocasionar problemas ambientais (IDEOTA, 2014).

As fibras do coco são materiais lignocelulósicos formados, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina, além de extrativos e cinzas, em diferentes proporções (BURUIANA *et al.*, 2014; MARZIALETTI *et al.*, 2014). A hemicelulose e a lignina são mantidas unidas por ligações covalentes e forças de Van der Waals (SCHACHT *et al.*, 2008), responsáveis pela inacessibilidade à celulose por reagentes e catalisadores, insolubilidade em vasta gama de solventes, além da alta resistência ao ataque enzimático (SANTOS *et al.*, 2012).

Segundo Carrijo *et al.* (2002), o elevado teor de lignina presente na fibra do coco, caracterizado pela sua elevada dureza e durabilidade quando comparada com outras fibras, é responsável pela sua baixa taxa de degradação levando, cerca de, 8 anos para que ocorra a completa decomposição.

O reaproveitamento do mesocarpo do coco tem se destacado por direcioná-lo para a produção de E2G e outros produtos de elevado valor agregado. Entretanto, sua forma estrutural dispõe de barreiras que dificultam o acesso à celulose, sendo necessária a realização de etapas de pré-tratamento com o objetivo de desestruturar a parede vegetal formada pela lignina e hemicelulose e expor a celulose, a fim de facilitar a sua conversão em açúcares fermentescíveis.

Visando a desestruturação da matriz celulósica, esse trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da etapa de pré-tratamento na fibra do mesocarpo do coco *in natura*, utilizando ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), em diferentes concentrações e temperaturas.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. PREPARO DA BIOMASSA

A fibra foi submetida a processos de lavagem em água corrente, para a remoção de impurezas superficiais, seca em estufa à 100 °C, em ciclos de 45 a 60 min, até estabilização da massa, garantindo a redução da umidade. Em seguida, a biomassa foi cortada, triturada e peneirada, a fim de aumentar a superfície de contato para a adequação e padronização granulométrica na faixa de 32-60 mesh.

### 2.2. REMOÇÃO DE EXTRATIVOS

Esta etapa foi realizada visando a retirada de substâncias que, em etapas subsequentes, viessem a se tornar inibidores do processo. Segundo o procedimento do *National Renewable Energy Laboratory (NREL)*, foram adicionados 3 g da fibra em cartuchos celulósicos, os quais foram introduzidos no extrator Soxhlet. O procedimento foi dividido em duas etapas sequenciais utilizando-se diferentes solventes, sendo que no primeiro ciclo de extração utilizou-se água e no seguinte, etanol, ambos com 8 horas de duração, cada.

### 2.3. PRÉ-TRATAMENTO ÁCIDO

O pré-tratamento foi realizado utilizando-se ácido sulfúrico na proporção massa fibra/volume ácido equivalente a 1:20, em um rotaevaporador, a 60 rpm. Os ensaios foram efetuados, com a fibra livre de extrativos, utilizando-se as concentrações do ácido de 1,45% e 2,15% (v/v), e temperaturas iguais a 90 °C e 105 °C, durante 45 min.

## 2.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização foi realizada segundo o método desenvolvido por Ghose (1987), sendo adicionado 1 g da amostra e 3,6 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% (m/m), em um béquer de 100 mL, sob vigorosa agitação, em um banho termostático à 45°C, durante 7 min. Após este tempo, as amostras foram transferidas para erlenmeyers de 250 mL nos quais foram adicionados 137,5 mL de água ultrapura e, em seguida, autoclavadas a 121°C, sob pressão de 1 atm, durante 30 min. Após o término desta etapa, o material foi submetido a uma filtração simples, onde a fração líquida foi direcionada para a determinação dos açúcares, através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), e a fração sólida, para a determinação da lignina insolúvel, em mufla, com rampa de aquecimento de 20 °C/min, realizada em dois estágios, sendo o primeiro, a 300 °C com permanência de 30 min e, o segundo, a 800 °C com permanência de 2 h. A determinação das cinzas foi efetuada utilizando cadinho de porcelana, no qual foi adicionado 1 g da amostra, e aquecida em mufla, com a mesma rampa de temperatura.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fibra do mesocarpo do coco, *in natura* e pré-tratada, foi caracterizada com a finalidade de identificar os teores dos seus principais componentes, a saber, celulose, hemicelulose e lignina (Tabela 1).

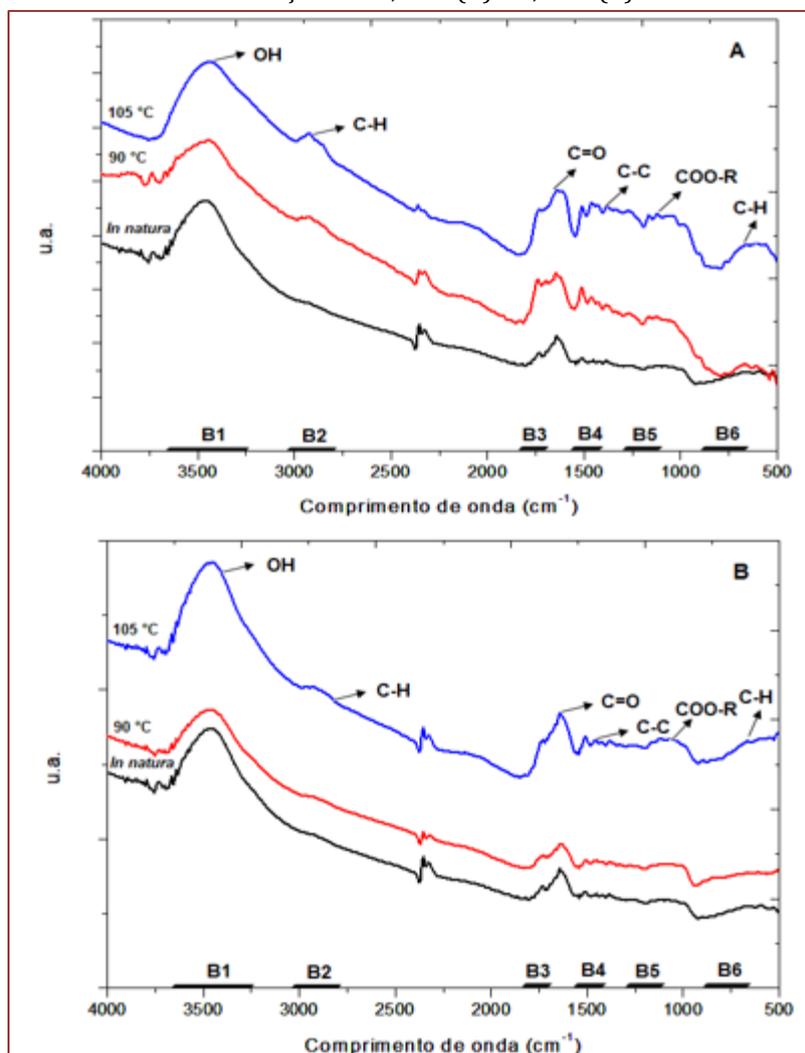
Tabela 1 – Composição mássica da fibra do coco *in natura* e pré-tratada.

Componentes	<i>In natura</i>	Composição mássica (%)			
		1,45 % (v/v)		2,15% (v/v)	
		90°C	105°C	90°C	105°C
Celulose	43,06	44,04	39,18	45,41	38,00
Hemicelulose	13,16	12,57	8,04	12,22	7,37
Lignina	45,44	43,59	45,40	42,42	44,08
Cinzas	0,78	0,23	0,37	0,32	0,31
Extrativos	2,97	-	-	-	-

Ao se comparar as diferentes condições de pré-tratamento, verificou-se que a temperatura de 105 °C proporcionou maior solubilização da hemicelulose, em ambas as concentrações, correspondendo a um percentual de remoção equivalente a 38,91% e 44,01%, respectivamente, podendo-se constatar que as concentrações de ácido utilizadas não foram suficientes para promover uma remoção significativa de hemicelulose, uma vez que seus teores não apresentaram diferenças significativas nestas concentrações. Com relação ao teor de celulose, houve uma redução quando se trabalhou com a concentração de 2,15%, levando a concluir que, em concentrações mais elevadas ocorre a degradação da celulose. Quanto à temperatura de 90 °C, não houve alterações representativas, o que pode ser explicado pelas condições operacionais brandas que não foram suficientes para romper a barreira lignina-hemicelulose que protege a celulose (ZÚÑIGA, 2017). A lignina não apresentou alterações significativas, mantendo-se com elevado teor, o que explica a grande resistência desta biomassa e conseqüente elevado grau de durabilidade.

A análise qualitativa foi realizada através da Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), que permitiu a identificação dos grupos funcionais presentes nos constituintes da amostra (Figura 1).

Figura 1 – Espectros da fibra do mesocarpo do coco, *in natura* e após pré-tratamento com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas concentrações de 1,45% (A) e 2,15% (B).



As Figuras 1A e 1B mostram os espectrogramas da fibra do mesocarpo do coco, *in natura* e pré-tratadas, nas concentrações 1,45% (v/v) e 2,15% (v/v), respectivamente. Foram observadas seis bandas espectrais sendo, a banda B1 entre 3640-3200 cm<sup>-1</sup>, com evidência em 3400 cm<sup>-1</sup>, atribuída à presença de grupos hidroxila relacionados à presença de água, álcoois e fenóis, representativos da celulose. A banda B2, localizada entre 3000-2840 cm<sup>-1</sup>, é atribuída ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H caracterizadas pelos radicais metil, presentes na celulose e extrativos. A banda B3, entre 1850-1650 cm<sup>-1</sup>, com intensidade em 1718 cm<sup>-1</sup>, está relacionada à presença dos ácidos carboxílicos e cetonas através dos grupos carbonilas, presentes na hemicelulose. As bandas B4 e B6, respectivamente, entre 1610 -1516 cm<sup>-1</sup> e 900-675 cm<sup>-1</sup> são relativas às ligações C=C e C-H, proporcionadas por anéis aromáticos e ligações de hidrocarbonetos, característicos da lignina. A banda B5, entre 1400-1200 cm<sup>-1</sup> é atribuída à celulose e hemicelulose, por meio da deformação dos acetatos (SILVERSTEIN, 2006).

A partir dos espectrogramas analisados foi possível visualizar que as bandas B4 e B6 são mantidas durante todos os experimentos, confirmando que a fração da lignina manteve-se constante como foi visto na caracterização química. Além disso, as curvas representativas aos pré-tratamentos realizados a 90 °C, em ambas as concentrações, apresentam grande similaridade com os da fibra *in natura* quanto aos seus principais constituintes celulose, hemicelulose e lignina. A variação na fração da hemicelulose é perceptível devido a flutuação presente nas bandas B3 e B5, na temperatura de 105 °C no pico equivalente a 1721 cm<sup>-1</sup> corresponde ao ponto dos gráficos de maiores alterações de intensidade.

#### 4. CONCLUSÃO

Os pré-tratamentos ácidos propostos na condição de maior temperatura (105 °C) e concentrações de 1,45% e 2,15% apresentaram baixa solubilização de hemicelulose, com degradação da celulose na condição de maior concentração, o que leva a concluir que as condições utilizadas neste pré-tratamento apresentaram baixa eficiência. Desta forma, serão necessários novos estudos a fim de verificar as condições mais adequadas de pré-tratamento que possibilitem a remoção significativa de hemicelulose sem, contudo, haver a degradação da celulose.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Buruiana, C.T.; Vizireanu, C.; Garrote, G.; Parajó, J.C. Optimization of corn stover biorefinery for coproduction of oligomers and second-generation bioethanol using non-isothermal autohydrolysis. *Ind. Crops. Prod.* 54, 32–39, 2014.
- [2] Carrijo, O. A.; Liz, R. S.; Makishima, N. Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola. *Hortic. Bras.* V. 20, n.4, 533-535. 2002.
- [3] Marzialetti, T.; Salazar, J.P.; Ocampos, C.; Chandra, R.; Chung, P.; Saddler, J.; Parra, C. Second-generation ethanol in Chile: optimization of the autohydrolysis of *Eucalyptus globulus*. *Biomass Convers. Bioref.* 4, 125–135, 2014.
- [4] Ideota, P. A. Indústria do coco cresce, mas alto desperdício gera desafio tecnológico. Disponível em: <[http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2014/02/140207\\_coco\\_reciclagem\\_abre\\_pai](http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2014/02/140207_coco_reciclagem_abre_pai)>. Acesso em: 02 abr. 2018.
- [5] Santos, F. A.; Queiróz, J.H.; Colodette, J.L.; Fernandes, S.A.; Guimarães, V.M.; Rezende, S.T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, São Paulo, v.35, n. 5, p. 1004-1110, 2012.
- [6] Saini J, Saini R, Tewari L, Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. *Biotech* 5:337–353, 2014.
- [7] Schacht, C.; Zetzl, C.; Brunner, G. From plant materials ethanol by means of supercritical fluid technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, Amsterdam, v. 46 n. 3, p. 299-321, 2008.
- [8] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Espectrometria no Infravermelho. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7ª ed., LTC, 2006.
- [9] Zúñiga U, Cannella D, Giordano R, Giordano R, Jorgensen H, Felby C, Lignocellulose pretreatment technologies affect the level of enzymatic cellulose oxidation by Lpmo. *Green Chemistry*, 2015.

# Capítulo 20

## *Desenvolvimento de detergente lava louça utilizando aloe vera em sua formulação*

*Júlio César de Almeida Nascimento*

*Arthur Henrique Ferreira Ramos*

*Melânia Lopes Cornélio*

**Resumo:** Várias formulações de detergentes vêm sendo desenvolvidas para melhor satisfação de clientes e obtenção de melhores resultados e benefícios ao consumidor. O estudo teve intuito de desenvolver um produto que atenda essa necessidade e promova hidratação e suavidade às mãos. Há necessidade cada vez mais de estudos aprofundados, com relação às matérias primas, processos e tecnologias utilizadas nas formulações.

**Palavras-chave:** Detergente lava louça; Formulação, Aloe vera, estabilidade, saneante.

## 1 INTRODUÇÃO

O mercado de produtos de limpeza é um setor que vem crescendo gradativamente ao longo dos anos se tornando cada vez mais lucrativo no quesito de rendimentos e inovações tecnológicas para indústria. Segundo a ABIPLA (Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins), o desempenho da indústria de sabões, detergentes e produtos de limpeza mostrou nos últimos anos melhor rendimento econômico que o da indústria em geral (ABIPLA, 2018).

Esse setor ocupa uma parcela importante do mercado, pois, é responsável por uma gama de produtos essenciais de características domissanitárias, industriais e hospitalares responsáveis pela higienização e limpeza de objetos e ambientes.

Dentre esses produtos podemos ressaltar o detergente para lavar louça que é considerado uma unanimidade pelos consumidores para a limpeza doméstica devido à economia de recursos como tempo e água além de sua praticidade na utilização (ABIPLA, 2016).

Com a busca e demanda associada a constante inovação várias formulações de detergentes vêm sendo desenvolvidas para melhor satisfação de clientes e obtenção de melhores resultados e benefícios ao consumidor. A pesquisa teve intuito de desenvolver um produto que atenda essa necessidade e promova hidratação e suavidade às mãos. Há necessidade cada vez mais de estudos aprofundados, com relação às matérias primas, processos e tecnologias utilizadas nas formulações.

Dentro do quesito matérias primas podemos ressaltar a inovação no uso da Aloe Vera dentro das formulações, pois, apresenta grande importância comercial sendo considerada a uma planta medicinal e possui atividades medicinais comprovadas cientificamente. A literatura menciona a aplicação da Aloe Vera, ou seja, seu extrato pode ser utilizado para curar artrite, câncer de pele, queimaduras, psoríase, problemas digestivos, hipertensão arterial e diabetes (RADHA; LAXMIPRIYA, 2015). Com todas essas informações obtidas na literatura empregamos o extrato de Aloe vera no desenvolvimento do detergente lava louça com finalidade de obter um produto que cause menos irritação às mãos e promover hidratação às mãos (CONRADI; LUBI, 2015). Otimizando assim o produto no quesito inovação trazendo demais benefícios aos usuários do detergente.

## 2 METODOLOGIA

A fundamentação da pesquisa ocorreu de forma experimental a desenvolver e inovar na elaboração de um novo produto, detergente lava louça, utilizando uma matéria prima específica natural, Aloe Vera, a fim de proporcionar novas características ao produto. O extrato de Aloe vera utilizado foi obtido das folhas onde foi removida a mucilagem e aplicado a composição do detergente lava louça.

As matérias primas utilizada na formulação para produção do detergente foi selecionada e comprada com os melhores parâmetros de fornecedores em parceria com o LTC – Laboratório de Tecnologia Cosmética - UFPB. O extrato de Aloe Vera foi caracterizado com relação à umidade, cinzas, proteínas, lipídeos e carboidratos por diferença seguindo metodologia do Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008).

A umidade foi determinada de acordo com metodologia (IAL, 2008), pesando-se 5,0 g da amostra em um cadinho de porcelana previamente seco e tarado. Os cadinhos foram levados a aquecimento em estufa a 105°C por 3 horas e pesados após resfriamento em dessecador.

O teor de cinzas foi determinado seguindo a metodologia descrita em (IAL, 2008), pesando-se 3,0 g da amostra em um cadinho de porcelana previamente seco em estufa, a 105°C, e levado a mufla a 550°C até obtenção de massa constante.

O método utilizado na determinação de proteínas foi o método de Kjeldahl, que consiste em determinar o nitrogênio total da amostra, de acordo com metodologia (IAL, 2008). Utilizou-se um fator empírico, para converter o nitrogênio total em proteína, esse fator corresponde a 5,75 para proteínas vegetais.

O método realizado na determinação de lipídeos foi o método de Blich & Dyer, que consiste em determinar os lipídeos através de agitação utilizando químicos, de acordo com metodologia (IAL, 2008), pesando-se 2,0 g da amostra em um tubo de 70 mL juntamente com 10 mL de clorofórmio, 20 mL de metanol e 8 mL de água destilada e levada à agitação por 30 min. Em seguida uma nova adição de 10 mL de clorofórmio juntamente de 10 mL de solução de sulfato de sódio 1,5% e levados à agitação por 5 min deixando ocorrer à separação de fases. Após separação de fases foram recolhidos cinco mL da camada inferior, previamente filtrada em papel de filtro quantitativo, e transferidos a um becker, previamente tarado, sendo levado à estufa por 40 min a 100°C e pesado após resfriamento em dessecador.

Após obtenção dos resultados de umidade, cinzas, proteínas e lipídeos através das análises realizadas conforme as metodologias descritas anteriormente, os valores para a quantidade de carboidratos presentes na amostra foram determinados por diferença em relação aos anteriores.

Com a caracterização do extrato de Aloe Vera a formulação empregada foi idealizada a partir de conhecimento prévio a respeito das classes de matérias primas utilizada em detergentes (tensoativos, humectantes, quelantes, modificadores de reologia, conservantes, essências, ativos) dentro dos limites especificados de acordo com a RDC nº 47/2013 (BRASIL, 2013) que consolida as boas práticas de fabricação para produtos saneantes. Foram também realizado estudo de estabilidade da formulação detergente lava-louça como recomendado pela Anvisa (BRASIL, 2010). Com relação à estabilidade, foram utilizadas quatro amostras em diferentes condições (ambiente, exposição luz solar, geladeira e estufa 50°C) durante quatro semanas onde foram observadas as propriedades organolépticas como cor e odor. Foram realizados testes físico-químicos tais como: densidade foi medida utilizando o picnômetro (FARMACOPÉIA, 1988); o pH foi determinado usando pHmetro digital, viscosidade foi medida usando um viscosímetro digital rotacional. Essas análises foram tomadas durante todo o estudo de estabilidade do produto e realizadas em triplicata.

### 3 DESENVOLVIMENTO

O desenvolvimento da pesquisa contém levantamento bibliográfico, principal discussão teórica e parte experimental através da obtenção do extrato de Aloe vera e desenvolvimento de um produto detergente lava-louça contendo como ativo principal e umectante Aloe vera em sua formulação.

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através das análises físico-químicas realizadas para caracterização do Aloe Vera foram obtidos os seguintes resultados: umidade 99,07%; teor de cinzas 0,39%; proteínas 0,28%, lipídeos 0,21% e carboidratos 0,05% onde tais valores apresentam conformidade, pois, a Aloe Vera é constituída principalmente por água e carboidratos complexos, sais e ácidos orgânicos, bem como enzimas, saponinas, minerais e diversas vitaminas. (DOMINGUES-FERNANDEZ et al., 2012).

Após caracterização da Aloe Vera foram selecionadas as matérias primas empregadas na produção do detergente cuja formulação contém: alquilbenzeno linear sulfonado, lauril éter sulfato de sódio, dietanolamina de ácido graxo de coco; glicerina bi-distilada; edta dissódico, sulfato de magnésio; propilenoglicol; cloro-metil-isotiazolinona; fragrância, extrato de Aloe Vera e veículo. Foi realizada a medida de densidade do detergente obtida o valor de 1,03g/cm<sup>3</sup>; e valor de pH de 5,35 na formulação do detergente lava louça tendo assim um detergente com as especificações e características necessárias estando dentro da faixa de pH >2,0 e <11,5, estabelecida e determinada pelo órgão regulatório do país (BRASIL, 2010).

Com relação ao resultado obtido no estudo de estabilidade observamos que nas diversas condições de temperatura o pH se manteve no valor médio de 5,28 evidenciando que o produto não sofreu alteração significativa de pH ao longo do estudo de estabilidade. Já em relação à viscosidade do detergente, apresentou o valor inicial de 199,8 mPa.s e em todas as condições do estudo de estabilidade não apresentou alteração de valores comparada com o valor do início do estudo mantendo-se estável. Dessa forma, podemos informar que o detergente lava-louça desenvolvido com Aloe vera apresentou boa estabilidade conforme preconiza a Anvisa (BRASIL, 2010; BRASIL, 2013)

### 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da pesquisa realizada, os resultados da caracterização do Aloe Vera foram satisfatórios e coerentes dentro de valores existentes na literatura. O detergente utilizando essa matéria prima inovadora apresenta também as características desejadas para um novo produto sendo necessária assim uma nova etapa na pesquisa a fim de testar in vivo e averiguar esse produto com os consumidores e assim determinar os novos benefícios proeminentes na utilização do detergente.

## REFERÊNCIAS

- [1] ABIPLA, Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins, Anuário 2016 (ABIPLA), 11ª edição, São Paulo, 2016, on line disponível em: <http://www.abipla.org.br/Novo/Anuario>. Acesso em: 10/03/2019.
- [2] ABIPLA, Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins, Anuário 2018 (ABIPLA), 13ª edição, São Paulo, 2018, on-line disponível em: <http://www.abipla.org.br/Novo/Anuario>. Acesso em: 10/03/2019.
- [3] BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução-. RDC Nº 47, DE 25 DE OUTUBRO DE 2013 Aprova o Regulamento Técnico de Boas Práticas de Fabricação para Produtos Saneantes, e dá outras providências. On-line. Disponível em: [http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0047\\_25\\_10\\_2013.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0047_25_10_2013.pdf). Acesso em: 15/03/2019.
- [4] \_\_\_\_\_, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução- RDC Nº 59, DE 17 DE DEZEMBRO DE 2010. Dispõe sobre os procedimentos e requisitos técnicos para a notificação e o registro de produtos saneantes e dá outras providências On-line. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/res0059\\_17\\_12\\_2010.pdf/194ebbe3-15ea-4817-b472-f73cc76441c2](http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/res0059_17_12_2010.pdf/194ebbe3-15ea-4817-b472-f73cc76441c2). Acesso em: 15/03/2019.
- [5] CONRADI, G. S. R; LUBI, N. A função da Aloe Vera na hidratação cutânea. Centro universitário Tuiuti de tecnologia. Curitiba- PR, 2015.
- [6] DOMÍNGUES-FERNÁNDEZ, R.N; ARZATE-VÁZQUEZ, I; CHANONA-PÉREZ, J.J; WLTI-CHANGES, J.S; ALVARADO-GONZÁLEZ, J.S; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; GARIBAY-FEBLES, V.; GUTIÉRREZ-LÓPEZ,G.F.. El gel de Aloe vera: estructura, composición química, procesamiento, actividad biológica e importancia en la industria farmacéutica y alimentaria. Rev. Mex. Ing. Quím vol.11 no.1 México abr. 2012.
- [7] FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 4. ed. São Paulo: Atheneu São Paulo, 1988.
- [8] INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análises de alimentos. 4ª ed. (1ª Edição digital), 2008. 1020 p.
- [9] RADHA, H.; LAXMIPRIYA, N.P. Evaluation of biological properties and clinical effectiveness of Aloe vera: A systematic review. Journal of Traditional and Complementary Medicine. 5(1): 21-26, 2015.

# Capítulo 21

## *Dimensionamento ótimo de concentradores solares parabólicos para produção de vapor e geração de potência*

*Alex Vazzoler*

**Resumo:** Utilidades quentes, tais como vapor de alta pressão, são amplamente empregadas em todo o setor industrial, e majoritariamente, são produzidas pela queima de combustíveis fósseis em caldeiras. Em função da crescente necessidade da utilização de fontes renováveis de energia, uma opção ao uso de caldeiras é a utilização de concentradores solares. Estes aparatos concentram a irradiação solar, por meio de espelhos corretamente posicionados, permitindo o seu uso para geração de calor. Neste trabalho, foi modelado um circuito com um concentrador parabólico composto (CPC) para geração de vapor superaquecido de alta pressão a 270 °C a partir da água de retorno do sistema de aquecimento a 90 °C. Foi calculado o diâmetro ótimo de cerca de 3" para uma produção de vapor de 7200 kW a partir de um modelo de otimização onde foram considerados os custos de bombeamento e área de tubulações, onde o tempo de retorno do investimento foi de 1,8 anos para geração de potência.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por fontes renováveis de energia vem acompanhada por um número cada vez maior de opções tecnológicas (Santos *et al.*, 2018) para utilização de energia solar, eólica, geotérmica, biomassa, entre outras, como alternativas a fontes convencionais não-renováveis, como a queima de combustíveis fósseis e a fissão nuclear.

Apesar da variedade de opções tecnológicas disponíveis comercialmente ou na literatura, tais fontes renováveis estão atualmente subutilizadas (Bendt *et al.*, 2002), um dos fatores para o interesse relativamente baixo é a sazonalidade da produção energética já que, em se tratando das fontes solares e eólicas, a produção é afetada por mudança das condições climáticas locais e pelo próprio ciclo dia-noite, exigindo um sistema de armazenamento de energia associado ou a comutação da demanda para uma fonte convencional. Outro fator é o econômico, já que um novo investimento deve atender, além dos aspectos técnicos de funcionamento, os critérios de viabilidade econômica que envolvem o retorno e os custos de investimento, de operação e de manutenção.

Nesse aspecto, o presente trabalho trata da utilização industrial da energia solar e apresenta uma contribuição na abordagem de avaliação técnico-econômica inicial de um sistema de produção de vapor de alta pressão, para uso em ciclo combinado de calor e potência, a partir de concentradores parabólicos compostos (Qin *et al.*, 2017).

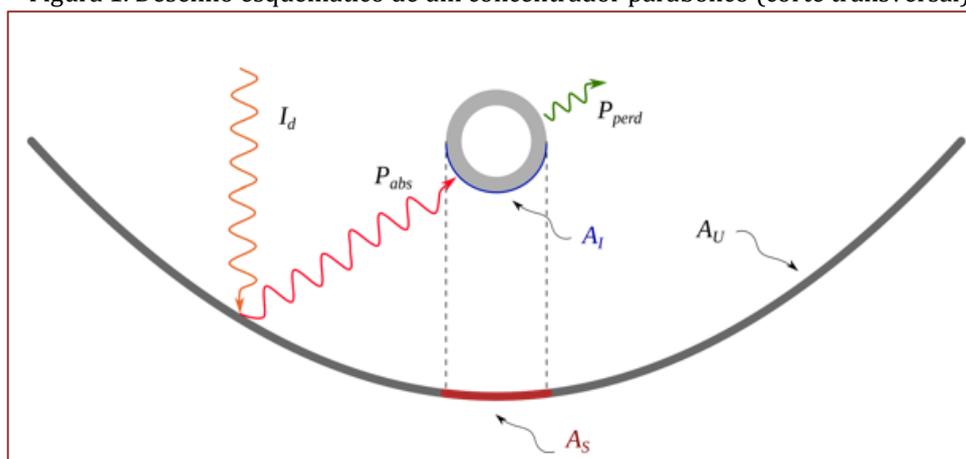
### 1.1. SISTEMA ESTUDADO

O aproveitamento térmico da energia solar é realizado através de sistemas coletores, que promovem a absorção da energia irradiativa luminosa que incide na superfície terrestre e o conseqüente aquecimento de um meio de interesse. Tais coletores podem ser concentradores ou não. Sistemas concentradores são de especial interesse para sistemas de grande escala, pois podem focar a radiação em uma área menor em foi coletada e assim desenvolver temperaturas de trabalho superiores. Atualmente existem diversas configurações de concentradores solares utilizados produção de vapor de alta pressão (Bendt *et al.*, 2002).

Em relação às configurações de topologia, os concentradores podem ser arranjados para concentração pontual, onde o elemento coletor se apresenta restrito a uma região pontual no espaço e possui a vantagem de alcançar as temperaturas mais elevadas. Outro arranjo é o linear, onde o elemento coletor se distribui ao longo de uma linha formada pelos pontos focais de vários refletores em linha. No escopo de produção de vapor de alta pressão, a energia irradiativa concentrada pode proporcionar o aquecimento direto da água ou o de um fluido térmico intermediário, que troca calor com a água em um gerador de vapor.

O presente trabalho trata da modelagem e otimização termo-hidráulica e avaliação econômica de um sistema concentrador linear parabólico composto (CPC) para geração direta de vapor de alta pressão. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático do corte transversal de um concentrador linear parabólico (Braun e Mitchell, 1983).

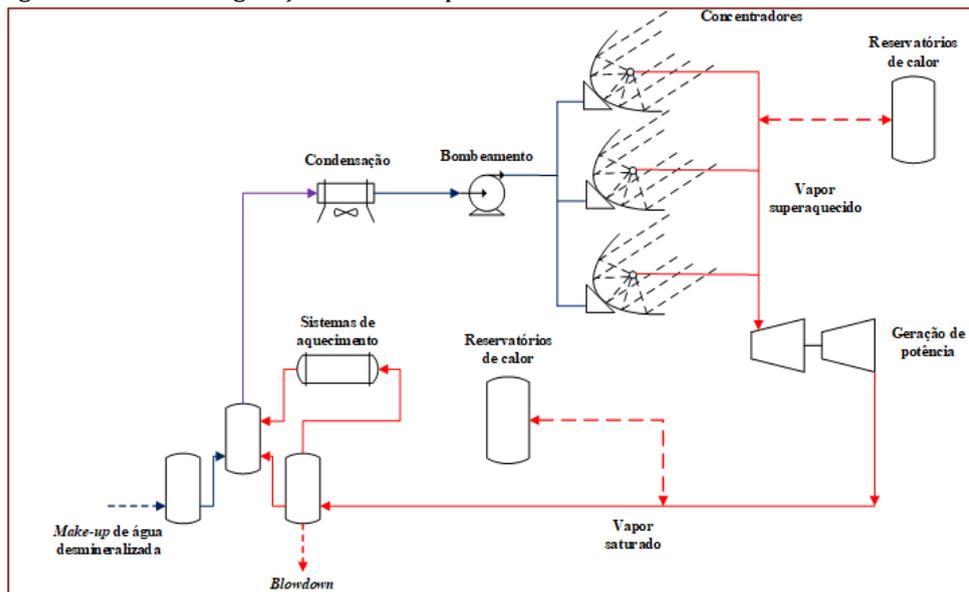
Figura 1. Desenho esquemático de um concentrador parabólico (corte transversal).



O concentrado está inserido ou circuito térmico ilustrado pela Figura 2. O sistema de bombeamento transporta água à 90 °C e 26,955 bar (pressão de saturação da água a 230 °C) para uma bateria de concentradores parabólicos. Dentro do concentrador, a água é aquecida de tal condição até a temperatura de 270 °C (40 °C de superaquecimento). Em seguida, este vapor é expandido através das turbinas até a condição de saturação a 180 °C, a ser utilizado em aplicações com aquecimento em processo e nas demais instalações do complexo.

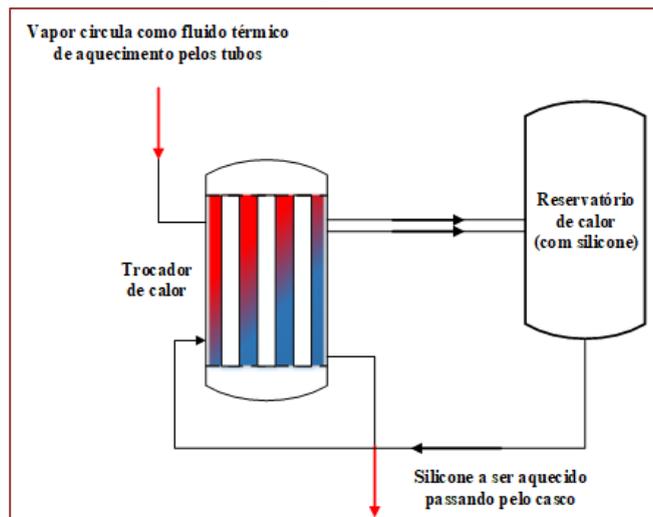
As taxas de irradiação solar ( $I_d$ ) variam ao longo de todo o dia, em certos momentos pode superar o valor de dimensionamento, em outros estará abaixo deste valor. Logo, há três alternativas de dimensionamento do concentrador quanto a esta grandeza: Utiliza-se um valor médio de  $I_d$  para o dimensionamento; estes valores são introduzidos através duas restrições ( $I_{d,min} \leq I_d \leq I_{d,max}$ ) ou utiliza-se um método não determinístico. Neste trabalho, foi adotada a segunda abordagem (Pranesh *et al.*, 2019).

Figura 2. Circuito de geração de calor e potência utilizando-se concentradores solares.



Um componente elementar para a viabilidade do sistema térmico solar são os sistemas de armazenamento (reservatório) de calor, ilustrado pela Figura 3 (Silva *et al.*, 2018).

Figura 3. Circuito térmico integrado ao reservatório de calor.



Em momentos em que há valores de irradiação muito altos, é possível armazenar calor nestes reservatórios com fluidos térmicos de alto valor de calor específico (silicone, sais fundidos, entre outros). Nas circunstâncias em que há queda de irradiação, este calor armazenado pode ser utilizado para suprir este déficit de calor e atender a demanda de energia necessária ao processo. É um elemento estrutural do circuito, cujo objetivo é contrabalancear as características transientes do abastecimento com irradiação solar.

No próximo item será descrito em mais detalhes os modelos matemáticos utilizados neste trabalho.

## 2. MODELOS MATEMÁTICOS

### 2.1. MODELO TÉRMICO

Em espelho parabólico côncavo, a componente do feixe luminoso que incide paralelamente a sua linha de simetria é refletida para seu ponto focal, ou no caso de um espelho parabólico composto, para sua região focal, conforme indicado na Figura 1.

A área útil de reflexão é dada pela diferença entre a área do espelho e a área sombreada pelos tubos, segundo Equação 1 (Chow *et al.*, 2012).

$$A_U = A_C - A_S \quad (1)$$

A potência máxima absorvida pelos tubos é dada pela Equação 2:

$$P_{abs} = I_d A_U \zeta \varphi \alpha \quad (2)$$

em que:

$I_d$  é a incidência direta de radiação solar,  $\zeta$  é a refletividade do concentrador,  $\varphi$  a fração de reflexão difusa pelo absorvedor e  $\alpha$  a absorvidade dos tubos.

A potência total útil absorvida pelo sistema ( $P_T$ ) é obtida da diferença entre a potência máxima absorvida pelos tubos e a potência térmica perdida, por radiação de corpo negro e convecção com o ar ambiente expressa pela Equação 3.

$$P_T = P_{abs} - P_{perd} = P_{abs} - P_{conv} - P_{rad} \quad (3)$$

A perda térmica por radiação é dada pela Equação 4 de Stefan-Boltzmann,

$$P_{rad} = \varepsilon A_I \sigma (T_s^4 - T_\infty^4) \quad (4)$$

em que:

$\varepsilon$  é a emissividade da superfície dos tubos,  $A_I$  a área de incidência dos tubos,  $\sigma$  a constante de Stefan – Boltzmann e  $T_s$  e  $T_\infty$  a temperatura média da superfície dos tubos e a temperatura ambiente, respectivamente.

A perda térmica devido à convecção é dada pela Equação 5.

$$P_{conv} = \bar{h} A_I (T_s - T_\infty) \quad (5)$$

$$\text{em que } T_s = \frac{T_f + T_i}{2} \quad (6)$$

Para a qual, o coeficiente de troca térmica por convecção externa é obtido pela Equação 7, a partir do número de Nusselt, da condutividade térmica do ar e diâmetro equivalente dos tubos.

$$\bar{h} = \overline{Nu_D} \frac{k_{ar}}{D_{ex}} \quad (7)$$

Para convecção natural ou com ventos moderados, o número de Nusselt é calculado pela Equação 8 de Churchill e Bernstein.

$$\overline{Nu_D} = 0,3 + \frac{0,62Re_D^{1/2}Pr^{1/3}}{[1 + (0,4/Pr)^{2/3}]^{1/4}} \left[ 1 + \left( \frac{Re_D}{282000} \right)^{5/8} \right]^{4/5} \quad (8)$$

em que os números adimensionais de Reynolds e Prandtl são dados pelas Equações 9 e 10, respectivamente, a partir das propriedades do ar na temperatura de filme, aproximada como a média da Equação 7.

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k} \quad (9)$$

$$Re_D = \frac{uD}{\nu} \quad (10)$$

## 2.2. MODELO HIDRÁULICO

A perda de carga nos tubos,  $\Delta P$  (em Pa), para escoamento bifásico, é descrita pela Equação 11 de Unwin.

$$\Delta P = 6753 \frac{qL}{\rho D_i^5} \left( 1 + \frac{91,4}{D_i} \right) \quad (11)$$

em que  $q_t$  é a vazão em cada um dos tubos ( $m^3 s^{-1}$ ),  $L$  é comprimento dos tubos (m) e  $d_i$  é o diâmetro interno dos tubos (cm).

## 2.3. MODELO ECONÔMICO

O problema de otimização termo-hidráulica aqui abordado consiste em um compromisso entre o gasto energético de bombeamento devido à perda de carga nos tubos absorvedores geradores de vapor e a área externa dos tubos, que aumentam a dissipação térmica (Wang *et al.*, 2019).

Os gastos com capital que compõem o projeto são majoritariamente dados pelo custo do concentrador, incluindo-se espelho e tubos. O custo operacional variável é descrito pelo custo adicional com bombeamento devido à perda de carga por atrito, enquanto os ganhos são compostos pela precificação do vapor e trabalho gerados (Evans, 2007).

Custo fixo do concentrador ( $C_{FC}$ ) pode ser aproximado pela Equação 12 (Wang *et al.*, 2019).

$$C_{FC} = 1,23 (1160 + 2355,2A_c^{1,2}) \quad (12)$$

em que  $A_c$  é a área do concentrador ( $m^2$ ).

O custo anual de bombeamento ( $C_B$ ) para suprir a perda de carga no sistema (concentrador e comprimentos equivalentes) é determinado pela Equação 13 (Wang *et al.*, 2019).

$$C_B = \frac{c_E N_C}{3600 \eta_B \eta_m} \left( \frac{\Delta P}{\rho g} + \sum_{i=1} L_i \right) g q \rho \quad (\$/hora) \quad (13)$$

em que  $C_E$  é o custo do kWh de eletricidade (0,03 R\$/kWh);  $N_C$  é o número de concentradores,  $\eta_B$  e  $\eta_m$  são os rendimentos da bomba e do motor;  $\Delta P$  é a queda de pressão no concentrador (Equação 11) e  $L_i$  são os comprimentos equivalentes dos acidentes, o total equivale a 0,9 m (Silva *et al.*, 2018).

As receitas geradas pelo sistema são expressas através dos ganhos com a potência gerada pelas turbinas ( $R_t$ ) e o reaproveitamento do calor residual em sistemas de aquecimento ( $R_{tc}$ ). Cujas variáveis são as vazões de que atravessam os concentradores ( $q$ ) e sistema de aquecimento ( $q_p$ ), as entalpias de entrada ( $H_{sup}^{ent}$ ) e saída ( $H_{sat}^{sai}$ ) nas turbinas. Por último, a variação de entalpia na condensação do vapor saturado ( $\Delta H_v^{sat}$ ) que ocorre durante o aquecimento dos processos e demais sistemas (Wang *et al.*, 2019).

$$R_t = \frac{c_E}{3600 \eta_t} q \rho (H_{sup}^{ent} - H_{sat}^{sai}) \quad (\$/hora) \quad (14)$$

$$R_{tc} = \frac{c_E}{3600 \eta_{tc}} q_p \rho \Delta H_v^{sat} \quad (\$/hora) \quad (15)$$

O equacionamento do problema de otimização é desenvolvido no tópico a seguir.

## 2.4. OTIMIZAÇÃO

O problema de otimização não linear consiste na maximização do lucro (L) com a produção de vapor no sistema conforme a Equação 16:

$$\max L = w_t R_t + w_{tc} R_{tc} - w_B C_B - w_{FC} C_{FC} \quad (16)$$

em que  $w_b$ ,  $w_{tc}$ ,  $w_b$  e  $w_{FC}$  são os pesos da função objetivo para as receitas com a potência gerada pela turbina ( $R_t$ ), do aquecimento ( $R_{tc}$ ) e custos com bombeamento ( $C_B$ ).

Para a equação supracitada, a variável mais importante na otimização é o diâmetro do tubo do concentrador. Porque há um balanço de custos e benefícios (*trade-off*) em relação a queda de pressão ( $\Delta P \sim d_i^{-5}$ ) e a absorção de irradiação ( $P_{abs} \sim d_i^{-2}$ ). Portanto, o modelo de otimização estimará o ponto que maximizará a produção de potência e calor, ao passo que minimiza a queda de pressão nos concentradores para maximização da função lucro.

Cálculo do tempo de retorno do investimento não descontado (payback simples), equação 17, é um parâmetro importante para uma análise econômica preliminar, e será estimado a partir dos resultados da otimização. Cabe salientar, que as turbinas, trocadores de calor e demais acessórios foram consideradas como unidades pré-existentes e não serão consideradas nos cálculos de custos (Wang *et al.*, 2019).

$$t_{pb} = \frac{C_{FC}}{8760(R_t + R_{tc} - C_B)} \quad (ano) \quad (17)$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A abordagem termo-hidráulica proposta foi estruturada a partir dos dados de entrada da Tabela 1, em que os valores, estipulados por intervalos, são assumidos como restrições do modelo. Assim como, as

correlações para as estimativas das propriedades envolvidas foram extraídas dos trabalhos de Evans *et al.* (2007) e Kalogirou (2014) aplicadas a sistemas similares de concentradores.

Tabela 1. Valores (ou intervalos) de entrada especificados para os concentradores.

Variável	Valor	Unidade
Comprimento do espelho, $L$	6 a 10	M
Área do espelho, $A_c$	15 a 27	m <sup>2</sup>
Número de concentradores, $N_c$	3 a 5	kW
Potência requerida nas turbinas, $P_{req}$	7200	kW
emissividade da superfície dos tubos, $\varepsilon$	0,5	-
Incidência direta de radiação solar, $I_d$	155 a 650	W/m <sup>2</sup>
Refletividade do concentrador, $\zeta$	0,9	-
Reflexão difusa pelo absorvedor, $\varphi$	0,95	-
Absorvidade dos tubos, $\alpha$	0,95	-
Constante de Stefan – Boltzmann, $\sigma$	5,67.10 – 8	W/m <sup>2</sup> K <sup>4</sup>
Temperatura inicial, $T_i$	90	°C
Temperatura final, $T_f$	270	°C
Temperatura ambiente, $T_\infty$	25	°C

Os resultados obtidos da otimização não linear estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos a partir da otimização e cálculo do tempo de retorno a partir destes resultados.

Variável	Resultado da otimização	Unidade
Diâmetro do tubo do concentrador, $d_{op}$	7,6 (3")	cm/in
Área do espelho, $A_c$	22,9	m <sup>2</sup>
Comprimento do espelho, $L$	8,9	M
Número de concentradores, $N_c$	4	kW
Tempo de <i>payback</i> simples, $t_{pb}$	1,8	Ano

A partir dos dados obtidos, pode-se verificar que o circuito com quatro concentradores atende as demandas térmicas do sistema, e tal sistema pagará seu investimento dentro de um prazo satisfatório (menos de 2 anos). Cabe evidenciar que houve aproximações nos cálculos, que podem acarretar margens de erro superiores a 10%. Tal margem pode ser considerada satisfatória para cálculos preliminares e para comparação entre diferentes circuitos térmicos: com diferentes tipos de concentradores, mudanças dos sistemas, entre outras modificações.

Para cálculos mais precisos, são necessários dados de fabricantes e tais cálculos somente são pertinentes em etapas de dimensionamento rigoroso e seleção de equipamentos. O escopo deste trabalho, foi ilustrar o papel de cálculos aproximados combinados à otimização.

#### 4. CONCLUSÃO

O equacionamento térmico e hidráulico utilizado para calcular-se os valores do dimensionamento dos concentradores, através do modelo de otimização, maximiza a geração de potência para a planta. Este sistema térmico pode ser utilizado sem que haja perdas significativas de calor para os arredores, em função da minimização da área das tubulações considerando-se fatores térmicos e hidráulicos.

## 5. NOMENCLATURA

<i>A</i>	Área de espelho do concentrador	[m <sup>2</sup> ]
<i>C</i>	Custos	\$/ano
<i>H</i>	Coefficiente de troca térmica por convecção	[W/(m <sup>2</sup> K)]
<i>K</i>	Condutividade térmica	[W/(m K)]
<i>Nu</i>	Número de Nusselt	[-]
<i>P</i>	Potência	[W]
<i>Pr</i>	Número de Prandtl	[-]
<i>R</i>	Receita	\$/ano
<i>Re</i>	Número de Reynolds	[-]
<i>T</i>	Temperatura absoluta	[K]

## SUBSCRITO

<i>abs</i>	Absorvido (ou absorção)
<i>U</i>	Útil
<i>S</i>	Superfície Sombreada (área sombreada no concentrador, <i>A<sub>S</sub></i> )
<i>t</i>	Turbina
<i>tc</i>	Transferência de calor (ou aquecimento)
<i>i</i>	Interno ou nominal
<i>e</i>	Externo
<i>C</i>	Concentrador

## REFERÊNCIAS

- [1] Bendt, P., Rabl, A., Gaul, K. *Optical Analysis and Optimization of Line Focus Solar Collectors. Report SERI/TR-34-092 of the Solar Energy Research Institute*, v.44, p.322-334, 2002.
- [2] Braun, J. E., Mitchell, J. C. (1983). *Solar geometry for fixed and tracking surfaces. Solar Energy*, 31(5), 439-444. doi:10.1016/0038-092x(83)90046-4.
- [3] Coulson, K. L. *Solar and Terrestrial Radiation. New York: Academic Press*, 1975. ISBN: 978-0-12-192950-3.
- [4] Collier, R. K. (1979). *The analysis and simulation of an open cycle absorption refrigeration system. Solar Energy*, 23(4), 357-366. doi:10.1016/0038-092x(79)90131-2.
- [5] Chow, S. P., Harding, G. L., Window, B., Cathro, K. J. (1984). *Effect of collector components on the collection efficiency of tubular evacuated collectors with diffuse reflectors. Solar Energy*, 32(2), 251-262. doi:10.1016/s0038-092x(84)80042-0.
- [6] Evans, D. L. (1977). *On the performance of cylindrical parabolic solar concentrators with flat absorbers. Solar Energy*, 19(4), 379-385. doi:10.1016/0038-092x(77)90009-3.
- [7] Qin, J., Hu, E., Nathan, G. J., Chen, L. (2017). *Concentrating or non-concentrating solar collectors for solar Aided Power Generation?. Energy Conversion and Management*, 152, 281-290. doi:10.1016/j.enconman.2017.09.054.
- [8] Santos, J. J. C. S., Palacio, J. C. E., Reyes, A. M. M., Carvalho, M., Freire, A. J. R., & Barone, M. A. (2018). *Concentrating Solar Power. Advances in Renewable Energies and Power Technologies*, 373-402. doi:10.1016/b978-0-12-812959-3.00012-5.
- [9] Pranesh, V., Velraj, R., Christopher, S., & Kumaresan, V. (2019). *A 50 year review of basic and applied research in compound parabolic concentrating solar thermal collector for domestic and industrial applications. Solar Energy*, 187, 293-340. doi:10.1016/j.solener.2019.04.056.
- [10] Wang, A., Han, X., Liu, M., Yan, J., & Liu, J. (2019). *Thermodynamic and economic analyses of a parabolic trough concentrating solar power plant under off-design conditions. Applied Thermal Engineering*, 156, 340-350. doi:10.1016/j.applthermaleng.2019.04.06.

# Capítulo 22

## *Segurança no laboratório de saneamento da UTFPR Câmpus Londrina*

*Nayara de Oliveira Batista*

*Sueli Tavares de Melo Souza*

*Fabio Cezar Ferreira*

**Resumo:** O presente trabalho verificou a segurança no Laboratório de Saneamento da UTFPR câmpus Londrina, localizado na Estrada dos Pioneiros, nº 3131 (Jardim Morumbi). O local foi analisado conforme as legislações vigentes de forma a tornar o ambiente laboratorial mais seguro para todas as atividades desenvolvidas (aulas práticas, iniciação científica, trabalhos de conclusão de curso, mestrado e pesquisa de modo geral). Foram feitas medições no laboratório relacionadas à temperatura, umidade e iluminância em três diferentes situações, bem como observações quanto ao preparo e descartes de reagentes. Houve também acompanhamento das aulas práticas, medições de ruído, análise do layout do laboratório, ergonomia dos usuários, análise microbiológica do esgoto. Durante as aulas observou-se a utilização de equipamentos de proteção coletiva e individual por parte dos usuários. Quanto aos produtos químicos utilizados no laboratório, separou-se após análise, doze produtos nocivos e através da FISPQ (Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos) e da ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) elaborou-se recomendações de manuseio e específicas no que diz respeito aos riscos em humanos e ao meio ambiente. Deste modo, foi elaborado um Mapa de Riscos (riscos físicos, riscos químicos, riscos biológicos, riscos ergonômicos e riscos de acidentes) com base em informações quantitativas e qualitativas coletadas, que é de extrema importância em qualquer ambiente. Por fim, foram propostas melhorias para o laboratório em questão visando o bem estar dos usuários e minimização dos riscos e dos acidentes.

**Palavras-chave:** Segurança. Laboratório de Saneamento. Medições. Análise de riscos. Mapa de Riscos.

## 1. INTRODUÇÃO

A preservação da saúde e da segurança no ambiente de trabalho constitui uma das principais bases para o desenvolvimento adequado da força de trabalho, sendo indispensável quando se espera ter um ambiente produtivo e de qualidade (MONTEIRO et al., 2005).

O cumprimento das finalidades do ensino superior, embasadas na prioridade para o ensino, extensão e pesquisa, prevista no artigo 43, da Lei nº 9.394 de 20 de dezembro de 1996, justificam a necessidade de se determinar um campo de organização e alternativas de oferecimento e desenvolvimento diversificadas, consistentes e que contemplem tanto os elementos da ciência, como os componentes do ensino. A prática laboratorial está inserida na formação dos cursos técnicos e superiores auxiliando na formação do aluno.

De acordo com Brandalize (2013), pode-se fazer uma analogia dos laboratórios de pesquisa, frequentados por professores, alunos de graduação, extensão e pós-graduação, com um estabelecimento (empresa) e seus empregados, nos quais incidem normas e diretrizes a cumprir.

Dentre os diferentes ambientes de trabalho, os laboratórios universitários são ambientes de trabalho particulares em função de seus objetivos, que são voltados para o ensino, pesquisa e extensão. Nestes ambientes laboratoriais estão presentes máquinas, equipamentos e produtos químicos, considerados fatores de risco em potencial, tais como riscos físicos, químicos, biológicos, ergonômicos e riscos de acidentes. Com isso, sujeitos as leis e normas de segurança do trabalho (RANGEL et al., 2014).

A incidência de acidentes em laboratórios, infelizmente é algo que comumente acontece. Tendo em vista reduzir os riscos, a frequência e gravidade desses acidentes, as normas regulamentadoras do Ministério do Trabalho e Emprego devem ser seguidas e executadas, a fim de tornar o laboratório um ambiente adequado e seguro para a realização de atividades práticas.

O laboratório de Saneamento da UTFPR Câmpus Londrina foi criado com o objetivo de proporcionar aos alunos e professores um ambiente propício para atividades práticas relacionadas ao saneamento, de cunho importantíssimo para a pesquisa, ensino e extensão.

Logo, percebe-se a importância do laboratório em uma universidade e faz-se necessário a adequação para garantir a segurança do trabalho e integridade de professores, pesquisadores e alunos de um modo geral. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar os riscos físicos, químicos, biológicos, ergonômicos e de acidentes através de análises qualitativas e quantitativas, bem como a utilização de um software para avaliar ergonomia dos alunos usuários do Laboratório de Saneamento. Estas análises são importantes pois por meio destas se propôs procedimentos de trabalho, melhorias do layout e no ambiente.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 SEGURANÇA DO TRABALHO NO BRASIL

A segurança do trabalho é regida atualmente através das Normas Regulamentadoras (NRs), propostas pelo Ministério do Trabalho e Emprego, elaboradas por grupos e comissões (representantes do governo, empregadores e empregados). Existem obrigações, direitos e deveres que atuam na prevenção de acidentes identificando os fatores de risco que levam a ocorrência de acidentes e doenças, devendo ser seguidas tanto pelos empregadores e colaboradores.

O descumprimento às disposições legais e regulamentares sobre segurança e saúde no trabalho ocasiona ao empregador penalidades previstas na legislação vigente. Estas empresas podem ser privadas, públicas ou órgãos públicos da administração direta e indireta, assim como órgãos dos Poderes Legislativo e Judiciário, que tenham empregados regidos pela Consolidação das Leis do Trabalho (CLT). O artigo nº 154 ao 200 do capítulo 5 da CLT trata da segurança e saúde do trabalho com base na Lei nº 6514 de 22 de dezembro de 1977.

### 2.2 ACIDENTES DE TRABALHO EM INSTITUIÇÕES DE ENSINO

Conforme Oliveira (2003), a incidência de acidentes relacionada ao cometimento de erros no trabalho não é pequena no universo dos acidentes registrados e estudados. Desta forma, milhares de trabalhadores morrem ou sofrem mutilações todos os anos no Brasil e em outras partes do mundo, em decorrência de acidentes do trabalho cujas causas vão desde a precariedade das condições físicas do ambiente onde o trabalho se realiza às diversas formas de distorções em sua forma de organização, até os comportamentos

inadequados dos trabalhadores, traduzidos em erros comprometedores na execução de suas tarefas.

Apesar de acidentes de trabalho em instituições de ensino superior não serem registrados com tanta frequência no Brasil, em 2010 ocorreu uma explosão no laboratório de química da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG (Pampulha) enquanto um estudante manuseava um reagente que estava guardado na geladeira. A explosão foi provocada pelo motor da mesma, acarretando queimaduras e ferimentos no rosto do jovem (UFMG, 2010).

Ainda segundo a UFMG (2010), a estocagem de líquidos inflamáveis não deve ser feita em geladeiras domésticas, devido aos riscos envolvidos. A refrigeração não evita a formação de vapores altamente inflamáveis e a estocagem deve ser feita em recipientes adequados, em armários destinados a essa finalidade, e em local afastado e bem ventilado. No Brasil, são comuns os laboratórios de universidades utilizarem geladeiras domésticas para fins de armazenagem de produtos químicos devido ao preço das geladeiras apropriadas. As geladeiras apropriadas são chamadas “blindadas” (explosion-proof).

Em 2012 segundo o Portal G1 (Globo), foi registrado na Universidade de Brasília – UnB – localizada no Distrito Federal outro acidente, desta vez envolvendo uma estudante de graduação e um pesquisador de mestrado, onde os mesmos foram atingidos por uma garrafa que sofreu reações químicas inesperadas no laboratório de pesquisas em combustíveis.

Na Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) em fevereiro de 2017, também de acordo com o Portal G1, uma aluna sofreu queimaduras no rosto e braços enquanto manuseava uma substância química. A aluna estava com um recipiente na mão caminhando, quando houve uma explosão de pequeno porte, a suspeita é de que as queimaduras tenham sido provocadas pelo vapor gerado na explosão.

### 3.METODOLOGIA

O estudo foi realizado no Laboratório de Saneamento S-004 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR (Câmpus Londrina) situada na Estrada dos Pioneiros, nº 3131 – Jardim Morumbi.

Para saber a situação do ambiente escolhido, foi feito um levantamento no Laboratório de Saneamento de modo a atender as recomendações das legislações vigentes. De acordo com as medições e observações feitas, foram quantificados e qualificados os riscos (pequeno, médio e grande) propiciando desta forma a elaboração do mapa de risco.

Classificou-se os riscos encontrados de acordo com a gravidade, normas vigentes, observações e medições realizadas. Utilizou-se os critérios de probabilidade (Quadro 1) e gravidade (Quadro 2).

Quadro 1 - Critérios para gradação da probabilidade de ocorrência do dano (P)

P (Índice de probabilidade)	Critério Utilizado		
	Perfil de exposição qualitativo	Porcentagem	Fator de proteção
1 Altamente improvável	Exposição baixa.	Inferior a 10%.	As medidas de controle existentes são adequadas e eficientes.
2 Improvável	Exposição moderada.	Estimada entre 10% e 50%.	As medidas de controle existentes são adequadas e eficientes.
3 Pouco Provável	Exposição significativa Ou importante	Estimada entre 50% e 100%.	As medidas de controle existentes são adequadas, mas apresentando desvios ou problemas significativos, a eficiência é duvidosa.
4 provável	Exposição excessiva.	Estimada acima de 100%.	Medidas de controle inexistentes ou as medidas existentes são reconhecidamente inadequadas.

Fonte: Adaptado de MULHAUSEN & DAMIANO (1998) e Apêndice D da BS 8800 (1996).

Quadro 2 - Critérios para gradação da gravidade do dano

Gravidade do possível dano (Índice de gravidade do dano)	Critério utilizado (genérico)
1 Reversível Leve	Lesão ou doença leves, com efeitos reversíveis levemente prejudiciais.
2 Reversível Severo	Lesão ou doença sérias, com efeitos reversíveis severos e prejudiciais.
3 Irreversível	Lesão ou doença críticas, com efeitos irreversíveis severos e prejudiciais que podem limitar a capacidade funcional.
4 Fatal ou Incapacitante	Lesão ou doença incapacitante ou fatal.

Fonte: Adaptado de MULHAUSEN & DAMIANO (1998) e Apêndice D da BS 8800 (1996).

A partir da combinação dos valores atribuídos para probabilidade (P) e gravidade (G) do dano, estimou-se e definiu-se a categoria de cada risco (Figura 1).

Figura 1 - Matriz para estimativa do risco

Pprobabilidade (p)	4 Provável	RISCO MÉDIO	RISCO ALTO	RISCO ALTO	RISCO CRÍTICO
	3 Pouco provável	RISCO BAIXO	RISCO MÉDIO	RISCO ALTO	RISCO ALTO
	2 Improvável	RISCO BAIXO	RISCO BAIXO	RISCO MÉDIO	RISCO ALTO
	1 Altamente improvável	RISCO IRRELEVANTE	RISCO BAIXO	RISCO BAIXO	RISCO MÉDIO
		1 Reversível Leve	2 Reversível Severo	3 Irreversível	4 Fatal ou Incapacitante
		GRAVIDADE (G)			

Fonte: Adaptado de MULHAUSEN & DAMIANO (1998) e Apêndice D da BS 8800 (1996).

Acompanhou-se as práticas realizadas nas aulas ministradas para os alunos de graduação de Engenharia Ambiental, sendo estas da disciplina de Monitoramento Ambiental e Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Sólidos, visando verificar a utilização dos EPIs adequados, a postura dos alunos e professor, manuseio com vidrarias, exposição ao ruído, temperatura e solução específica da prática.

Houve também o acompanhamento da preparação da solução em cada prática para as aulas da disciplina de Monitoramento Ambiental, possibilitando desta forma analisar a exposição da estagiária, professor e alunos.

Realizou-se análises microbiológicas do esgoto utilizado em aulas práticas, sendo feito o teste dos tubos múltiplos: presuntivo (presença ou não de coliformes), confirmativo (confirmação da presença de coliformes totais) e complementar (confirmação da presença de coliformes termotolerantes) nas concentrações 0,1 mL, 0,01 mL e 0,001 mL conforme a metodologia Standard Methods (APHA et al., 2012).

Foram feitas medições no laboratório (layout), dos usuários do laboratório, da altura das bancadas, cadeiras e bancos. Para a análise da ergonomia utilizou-se o programa computacional Ergolândia, através do Método OWAS, o qual analisa posturas das costas, braços, pernas e esforços realizados durante a execução de tarefas. O software também foi alimentado com a altura média dos alunos da disciplina de Monitoramento Ambiental, o qual calculou a antropometria de uma pessoa sentada e em pé.

Para medições de iluminância, temperatura/ umidade e ruído utilizou-se os seguintes equipamentos, respectivamente: Luxímetro Digital modelo LDR-225, Termômetro ICEL Manaus modelo HT-208, Medidor de Stress Térmico Digital Portátil modelo TGD-200 e Decibelímetro modelo DL-4020.

Os equipamentos que medem umidade, temperatura e luminosidade foram instalados no laboratório para monitoramento no período das 8:00 às 18:30, abrangendo o horário comercial praticado no laboratório (8:00 às 18:00). A temperatura/umidade foi medida de hora em hora, o IBUTG (índice de bulbo úmido – termômetro de globo) foi calculado através da Equação 1:

## Equação 1 – IBUTG

$$IBUTG_{calculado} = 0,7 * t_{bn} + 0,3 * t_g$$

Nas medições com o luxímetro foram pré-estabelecidos 17 pontos e as medições foram divididas em 4 períodos: manhã (8:00 e 10:30), intermediário (12:00), tarde (14:00 e 17:00) e entardecer (18:30). O luxímetro foi posicionado em cada ponto e tomou-se como medida padrão à altura da bancada (70 cm).

Utilizou-se o decibelímetro para a medição dos seguintes equipamentos: capelas de exaustão e compressor, com e sem interferência de aula. O aparelho foi colocado na altura dos ouvidos.

Os produtos químicos foram separados por aulas práticas, conforme previsto no Plano de Ensino. Separou-se doze compostos mais perigosos utilizados na disciplina de Monitoramento Ambiental (Hidróxido de amônio, Solução álcali-iodeto-azida, Ácido sulfúrico, Dicromato de Potássio, Sulfato Ferroso Amoniacal, Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 6N, Solução de N-(1-naftil)-etilenodiamino dihidroclorídrico, Molibdato de Amônia, Sulfanilamida, Solução padrão de Permanganato de Potássio, Ácido Sulfâmico e Ácido nítrico) selecionados conforme a FISPQ (Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos). Além disso, para os reagentes disponíveis consultou-se também o limite de exposição de acordo com a ACGIH, ou seja, Conferência americana de higienistas industriais.

Na disciplina de Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Sólidos são realizadas aulas práticas no Laboratório de Saneamento, onde se mede o pH, a condutividade elétrica, sólidos totais e sólidos voláteis dos materiais utilizados na compostagem proposta pela disciplina todo semestre.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 ANÁLISE DO LAYOUT

#### 4.1.1 ESTRUTURA FÍSICA DO LABORATÓRIO

O Laboratório de Saneamento (S-004) possui as seguintes medidas: 7,25 metros de largura e 9,67 metros de comprimento, com o pé direito de 3,5 metros, totalizando uma área de aproximadamente 70,11 metros quadrados.

Para escolas e estabelecimentos de ensino, o Plano Diretor Participativo do Município de Londrina, através do Código de Obras (2017) estabelece que o pé direito para salas acima de 50 metros quadrados deverão ser acrescidos dez centímetros no pé direito (3 metros) a cada 10 metros quadrados.

Como o laboratório tem uma área de 70,11 metros quadrados, o pé direito deveria ter aproximadamente 3,2 metros, contudo tem uma altura de 3,5 metros e desta maneira atende ao código em questão.

Em conformidade com a NR 8, o piso do laboratório não apresenta saliências e é impermeável.

Conforme orienta Mariano et al. (2012), as janelas são afastadas das áreas de trabalhos e equipamentos afetados pela circulação do ar e há uma distância de maior que 40 centímetros entre bancadas laterais, paredes e também no meio de bancadas centrais, o que evita áreas de confinamento.

As instalações elétricas são externas as paredes para facilitar a manutenção e há um quadro de força em local visível e de fácil acesso, além disso as tomadas são diferenciadas pela voltagem através de cores diferentes (110 volts – branca e 220 volts – vermelha). Diante do exposto acima, o layout do laboratório segue o recomendado pela NR 10.

Verga Filho (2009) afirma que laboratórios devem possuir duas ou mais saídas com portas, abrindo para o lado de fora e dotadas de visor. Porém, o laboratório de Saneamento possui apenas uma porta (de correr). Já as capelas, não devem ser posicionadas em rotas de circulação, pois são locais de possíveis acidentes. As capelas no laboratório de saneamento são localizadas em cima das prateleiras de produtos químicos, além disso, o compressor se localiza logo ao lado, interferindo na circulação de pessoas e a saída de gases apesar de ser do lado de fora, não tem altura superior à do telhado.

#### 4.1.2 PRODUTOS QUÍMICOS

Pode-se observar que os todos os reagentes estão dispostos dentro do próprio laboratório. Sabe-se que os produtos químicos deveriam ser preferencialmente abrigados em um ambiente separado devido aos riscos que expõem aos usuários do mesmo. Na UTFPR Londrina existe uma sala no almoxarifado para armazenar reagentes do curso de Licenciatura em Química.

De acordo com Oliveira et al. (2007), sempre que possível deve ser destinada uma sala, em separado, para armazenagem de reagentes, para que estes não sejam conservados na área de trabalho, evitando congestionamento de bancadas e possíveis acidentes. O armazenamento de produtos químicos deve ser armazenado levando em consideração o tipo do produto: voláteis, corrosivos, tóxicos, inflamáveis, explosivos e peroxidáveis, bem como a incompatibilidade com outros reagentes. No laboratório S-004 não se leva em consideração o tipo de produto para a separação nas prateleiras, ou seja, separa-se conforme a utilidade.

#### 4.1.3 EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO COLETIVA (EPCS)

O laboratório de Saneamento dispõe de chuveiro e lava olhos de segurança, além de extintores, os quais são condizentes com as atividades desenvolvidas no ambiente (tipo “B”, “C” e água). Também possui capelas de exaustão e luz de emergência. Notou-se a ausência de saída de emergência e caixa de primeiros socorros para eventuais acidentes. Não são ministrados treinamentos e não há conhecimento sobre o uso prévio da FISPQ por parte de todos os usuários do laboratório.

## 5.2 MEDIÇÕES COM EQUIPAMENTOS

### 5.2.1 MEDIÇÃO DE TEMPERATURA E UMIDADE

Nos dias analisados, os valores de temperatura (máxima, mínima e média) e umidade relativa foram retirados do banco de dados do IAPAR (Quadro 3) para que possam ser comparados com os do laboratório.

Quadro 3 - Dados dos dias analisados

	14 de setembro	06 de outubro	19 de outubro
Temperatura máxima (°C)	32,8	35,2	35,2
Temperatura mínima (°C)	17,2	13,2	21,4
Temperatura média (°C)	24,9	27,0	24,9
Umidade relativa (%)	38	54	65

Fonte: IAPAR (2017).

Quanto às medições de temperatura e umidade realizadas no laboratório obtiveram-se os dados contidos nos Quadros 4 a 6.

Os dados coletados no TGD-200 foram: termômetro de bulbo úmido natural (tbn – convecção natural (sem ventilação próxima)), termômetro de globo (tg – calor radiante) e termômetro de mercúrio comum (temperatura de bulbo seco (tbs) – temperatura do ar). Por fim, calculou-se o IBUTG e a média de cada dado.

Quadro 4 - Dados obtidos de temperaturas e umidade do dia 13 de setembro de 2017

Horário	Termômetro ICEL Manaus modelo HT- 208		Medidor de Stress Térmico Digital Portátil modelo TGD-200				
	T ambiente (°C)	Umidade relativa (%)	IBUTG interno	T Globo (°C)	T bulbo seco (°C)	T bulbo úmido (°C)	IBUTG calculado (°C)
08:00	25,4	42	20,8	23,8	22,4	18,4	20,02
09:00	24,8	42	21,5	25,2	24,7	19,1	20,93
10:00	26,9	41	22,1	25,8	25,6	19,6	21,46
11:00	27,9	37	22,2	26,7	27	19,4	21,59
12:00	28,4	33	22,4	27,7	28	19,2	21,75
13:00	28,9	34	23	28,4	29	19,8	22,38
14:00	29,6	31	23	29,4	30	19,3	22,33
15:00	30,4	31	23,6	30,3	30,9	19,8	22,95
16:00	30,6	25	23,5	30,5	31,1	19,6	22,87
17:00	31,5	24	23,3	30,1	31,2	19,3	22,54
18:00	30,3	24	23,3	30,3	30,8	19,4	22,67
Média	28,4	34	22,54	27,79	27,99	19,35	21,88

Fonte: Próprios autores.

Quadro 5 - Dados obtidos de temperaturas e umidade do dia 06 de outubro de 2017

Horário	Termômetro ICEL Manaus modelo HT-208		Medidor de Stress Térmico Digital Portátil modelo TGD-200				
	T ambiente (°C)	Umidade relativa (%)	IBUTG interno	T Globo (°C)	T bulbo seco (°C)	T bulbo úmido (°C)	IBUTG calculado (°C)
08:00	25,9	50	22,8	25,1	25,1	20,9	22,16
09:00	26,6	50	23,4	25,8	25,9	21,5	22,79
10:00	27,5	49	23,7	26,3	26,6	21,7	23,08
11:00	28,3	50	24,2	27,2	27,7	22,0	23,56
12:00	28,5	48	24,4	27,8	28,4	22,0	23,74
13:00	28,6	47	24,4	28,0	28,9	22,1	23,87
14:00	30,1	42	25,1	29,2	29,7	22,4	24,44
15:00	30,5	41	25,3	29,6	30,2	22,7	24,77
16:00	30,6	40	25,3	29,5	30,4	22,5	24,6
17:00	30,9	40	25,4	29,5	30,2	22,7	24,74
18:00	29,9	46	26,0	29,0	29,4	23,8	25,36
Média	28,8	45,7	24,4	27,8	28,31	22,05	23,78

Fonte: Próprios autores.

Quadro 6 - Dados obtidos de temperaturas e umidade do dia 19 de outubro de 2017

Horário	Termômetro ICEL Manaus modelo HT-208		Medidor de Stress Térmico Digital Portátil modelo TGD-200				
	T ambiente (°C)	Umidade relativa (%)	IBUTG interno	TGlobo (°C)	T bulbo seco (°C)	T bulbo úmido (°C)	IBUTG calculado (°C)
08:00	28,4	47	24,6	27,4	26,7	22,4	23,90
09:00	28,6	45	25,3	27,8	27,8	23,1	24,51
10:00	29,9	44	25,4	28,6	28,5	23,1	24,75
11:00	29,5	44	25,1	29,0	29,0	22,5	24,45
12:00	29,9	43	25,4	29,7	30,0	22,6	24,73
13:00	30,0	40	25,1	30,1	30,5	21,9	24,36
14:00	30,4	36	25,6	30,7	31,2	22,3	24,82
15:00	29,9	40	25,2	29,7	28,7	22,5	24,66
16:00	28,0	51	24,2	27,1	26,2	22,2	23,67
17:00	27,4	52	24,1	26,7	25,6	22,1	23,48
18:00	27,0	52	23,9	26,2	25,4	22,0	23,26
Média	29,2	44,2	25	28,68	28,42	22,47	24,33

Fonte: Próprios autores.

De acordo com o estabelecido pela NR 17 (NBR 10152:1987) para laboratórios o valor de conforto humano de temperatura efetiva deve estar entre 20°C e 23°C e umidade relativa do ar não inferior a 40%.

Conforme a NR 15 (anexo 3), para atividades de pé, trabalho leve em máquina ou bancada, com alguma movimentação, como é o que ocorre no laboratório, considera-se o trabalho como moderado (175 Kcal/h), o IBUTG máximo deve ser igual a 30,5° C.

Varella (2014) afirma que os meteorologistas sempre alertam para umidade relativa do ar, ou seja, sobre a quantidade de vapor d'água contido na atmosfera em relação à quantidade máxima que poderia suportar nessa mesma temperatura (ponto de saturação). Para períodos de longa estiagem, que são característicos no final do inverno, a umidade do ar cai muito e fica mais alta nos dias quentes de verão, por causa da evaporação que ocorre depois das pancadas de chuva.

Ainda ressalta que segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), o nível ideal para o organismo humano gira entre 40% e 70%, pois acima desses valores o ar fica praticamente saturado de vapor d'água, o que interfere no mecanismo humano de controle da temperatura corporal exercido pela transpiração, ou seja, quanto mais alta a temperatura e mais úmido o ar, mais lenta será a evaporação do suor, que ajuda a dissipar o calor e a resfriar o corpo.

Classificando a taxa metabólica conforme a NHO 06 (2002) para trabalhos de pé em máquina ou bancada, com alguma movimentação o valor é de 175 kcal/hora e considerado como leve. Assim, o limite de exposição ocupacional ao calor (IBTUG máximo permissível) é de 30,63 °C.

O laboratório de Saneamento não conta com climatizadores ou condicionadores de ar e os ventiladores

instalados não podem ser ligados, pois não apresentam interruptores, por isso, a temperatura ambiente e a umidade relativa variam.

De acordo com a NR 17 a temperatura ambiente esteve acima do valor recomendado (entre 20º e 23º C) nos dias observados e durante todo o horário de funcionamento do laboratório, tendo uma média variando entre 28,4º e 29,2º C.

Já a umidade relativa, foi inferior a 40% no dia 13 de setembro a partir das 11 horas da manhã, contudo no dia 06 de outubro se manteve igual ou superior a tal valor e no dia 19 de outubro esteve inferior somente às 14 horas. Deste modo, das 33 medições de umidade no laboratório, o mesmo atende a NBR 10152 e as recomendações da OMS (Organização Mundial da Saúde) em 24 medições. Considerando a umidade média de cada dia, no dia 13 de setembro a umidade relativa média foi de 34%, valor típico para o final de inverno e abaixo do valor de conforto humano.

Contudo, o IBUTG calculado atendeu aos parâmetros em todos os dias observados, tanto para a NR 15 (abaixo ou igual a 30,5º C) quanto para a NHO 06 (abaixo ou igual a 30,63º C), chegando a uma média máxima de 24,33º C.

### 5.2.2 MEDIÇÃO DE RUÍDO

A medição do ruído foi realizada nos dias 13 (sem presença de alunos/professor) e 14 de setembro de 2017 (com alunos/professor). A partir das observações durante as aulas de Monitoramento Ambiental e preparo de reagentes, definiu-se o tempo máximo de operação, conforme o Quadro 7. A capela 1 é da marca LUCADEMA, a 2 CASALABOR, já o compressor é da marca MOTO PRESSURE.

Quadro 7 - Medição com decibelímetro

Aparelho	Medida (dBA)	Tempo máximo de operação (minutos)
Capela 1	68,1	30
Capela 2	70,4	30
Compressor	81,2	30
Capela 1 + compressor	93,8	30
Capela 2 + compressor	91,2	30
Capela 1 + alunos	71,1	30
Capela 2 + alunos	72,3	30
2 capelas	70,7	30
2 capelas + alunos	72,5	30
Compressor + capela 1 + alunos	86,6	30
Compressor + capela 2 + alunos	98,3	30
Compressor + alunos	86,0	30
Compressor + 2 capelas + alunos	98,9	30

Fonte: Próprios autores.

De acordo com a NR 17 (NBR 10152:1987), para locais de trabalho onde são executadas atividades que exijam solicitação intelectual e atenção constantes, tais como laboratórios, é recomendado para condições de conforto um valor até 65 dB. Já a NHO (Norma de Higiene Ocupacional) 01 (2006), para 30 minutos, o nível de ruído pode ser de até 97 dB.

Na NR 15 (anexo 1), tal valor pode variar de acordo com o tempo de exposição aos equipamentos. Considerando o tempo máximo de operação de equipamentos (30 minutos), o nível de ruído permitido é de 105 dB.

Assim, considerando a pior situação de ruídos dos equipamentos (compressor + 2 capelas + alunos – 98,9 dB) para o tempo de exposição estipulado, atende-se a NR 15.

Contudo, para a NHO 06 (até 97 db), a situação compressor + 2 capelas + alunos (98,9 dB) e compressor + capela 2 + alunos (98,3 dB) não atendem aos parâmetros e todos os valores de medições estão acima do estipulado pela NR 17 para conforto humano. Deste modo, recomenda-se o uso de protetores auriculares como medida de controle.

### 5.2.3 MEDIÇÃO DE ILUMINÂNCIA

A medição foi feita em 17 pontos durante vários períodos do dia, conforme a Figura 2.

Figura 2 - Pontos de medição com o luxímetro



Fonte: Próprios autores.

Os resultados das medições encontram-se nos Quadros 8 à 10 com a média de cada ponto.

Quadro 8 - Medições com o luxímetro no dia 13 de setembro de 2017

Pontos/ Horário	Manhã (lux)		Intermediário (lux)		Fim da tarde (lux)		Média
	8:00	10:30	12:00	14:00	17:00	18:10	
1	1158,0	2017,0	1326,0	1636,0	1022,0	361,2	1253,4
2	566,5	816,4	793,1	735,6	603,2	420,5	655,9
3	568,1	599,4	620,6	570,8	489,5	340,8	531,5
4	624,0	684,4	703,9	604,3	666,2	397,8	613,4
5	654,7	705,3	731,7	754,5	670,8	393,6	651,8
6	647,1	705,2	700,4	673,1	623,9	363,8	618,9
7	632,7	577,8	677,8	679,3	604,7	367,6	590,0
8	510,7	632,4	673,3	734,2	651,7	375,1	596,2
9	514,8	614,3	623,5	628,9	549,6	287,8	536,5
10	555,1	665,2	647,2	966,6	818,4	309,0	660,3
11	600,7	751,7	874,8	953,7	710,9	359,7	708,6
12	511,1	674,7	657,9	627,5	522,1	248,7	540,3
13	501,1	651,3	664,2	644,8	513,9	322,2	549,6
14	414,1	646,2	789,6	1290,0	335,1	149,0	604,0
15	586,2	699,7	903,3	1321,0	714,1	333,3	759,6
16	561,5	664,3	821,5	1233,0	998,0	338,2	769,4
17	542,3	505,9	544,2	674,8	583,3	327,1	529,6

Fonte: Próprios autores.

Quadro 9 - Medições com o luxímetro no dia 06 de outubro de 2017

Pontos/ Horário	Manhã (lux)			Intermediário (lux)		Fim da tarde (lux)		Média
	8:00	8:30	10:30	12:00	14:00	17:00	18:10	
1	2153,0	1620,0	4713,0	1092,0	1916,0	804,3	387,8	1812,3
2	800,9	1165,0	1070,0	596,1	959,4	444,8	397,4	776,2
3	354,7	648,7	1060,0	563,8	852,1	382,7	342,2	600,6
4	307,6	710,1	1111,0	655,9	1018,0	440,3	370,1	659,0
5	392,5	793,9	1158,0	715,1	912,0	493,3	406,2	695,9
6	395,0	639,9	903,0	640,7	899,7	464,1	387,6	618,6
7	226,9	552,7	697,8	580,3	840,8	417,2	386,9	528,9
8	229,5	602,8	685,1	552,8	847,7	409,8	383,8	530,2
9	284,7	504,5	681,2	541,5	621,8	407,4	350,3	484,5
10	239,9	550,7	539,7	551,6	957,1	292,8	336,1	495,4
11	246,5	671,6	842,9	672,3	1130,0	455,4	386,6	629,3
12	243,1	524,4	716,3	509,5	801,5	362,4	289,9	492,4
13	313,8	473,5	845,7	565,7	787,6	397,7	111,7	499,4
14	240,2	302,2	647,8	525,1	966,8	167,3	349,7	457,0
15	267,7	619,4	1024,0	601,3	1390,0	372,4	298,3	653,3
16	179,3	522,8	520,9	630,8	1185,0	404,1	277,5	531,5
17	268,0	492,2	692,3	472,6	698,7	338,9	306,1	467,0

Fonte: Próprios autores.

Quadro 10 - Medições com o luxímetro no dia 19 de outubro de 2017

Pontos/ Horário	Manhã (lux)		Intermediário (lux)		Fim da tarde (lux)		Média
	8:00	10:30	12:00	14:00	17:00	18:10	
1	1272,0	2711,0	2899,0	2661,0	432,0	416,4	1731,9
2	981,4	1335,0	1302,0	972,0	440,7	379,2	901,7
3	1124,0	918,4	843,9	709,2	309,7	358,1	710,6
4	635,2	909,1	739,2	784,8	390,9	408,3	644,6
5	738,1	1052,0	929,7	992,0	446,2	418,1	762,7
6	848,5	1113,0	922,0	896,3	414,3	405,2	766,6
7	578,6	784,1	683,6	734,4	396,2	359,1	589,3
8	542,7	701,9	667,5	743,2	392,1	388,0	572,6
9	579,3	659,3	618,8	742,8	370,1	334,6	550,8
10	489,7	689,4	725,3	770,7	374,3	377,3	571,1
11	523,8	732,1	877,4	746,6	395,9	394,6	611,7
12	431,4	731,9	735,2	813,8	327,4	292,2	555,3
13	575,5	720,6	739,8	695,2	327,2	306,8	560,9
14	267,8	760,5	697,4	706,1	163,0	154,2	458,2
15	451,7	857,4	1020,0	872,2	382,5	318,7	650,4
16	365,8	756,9	860,2	915,2	368,3	311,3	596,3
17	382,0	649,2	637,6	599,1	334,7	303,4	484,3

Fonte: Próprios autores.

O céu estava limpo e sem nuvens (dia 13 de setembro), já no dia 06 de outubro haviam nuvens e ocorreu chuva.

No dia 06 de outubro de 2017 o laboratório estava com problemas elétricos, deste modo a análise das 8 horas foi feita com a luz apagada, contando apenas com a iluminação natural. Assim, fez-se uma análise extra às 08 horas e 30 minutos, quando a situação foi regularizada. Às 17 horas ocorreu uma chuva, então a luminosidade foi afetada em todos os pontos. Já no dia 19 de outubro, o céu estava limpo com apenas algumas nuvens e a partir das 15 horas o tempo fechou com chuva e ventos fortes.

De acordo com a NR 17 (item 17.5.3), em todos os locais de trabalho deve haver iluminação adequada, natural ou artificial, geral ou suplementar, apropriada à natureza da atividade. A NBR 5413:1992 traz valores de iluminância de interiores, mas adotou-se a NBR 8995-1/2013 por ser mais atual.

Conforme a ABNT (NBR 8995-1/2013) o valor mínimo recomendado para laboratórios é de 500 lux, deste modo observou-se que o laboratório não atende as recomendações em diversos pontos. Entretanto nos

pontos 4 a 12, os quais correspondem as bancadas, e o ponto 2 (mesa do professor) na maioria das vezes atendem aos parâmetros nos dias analisados. Contudo, nota-se que a média nos pontos inferiores a 500 lux foi superior a 450 lux.

### 5.3 PREPARO DE REAGENTES E LAVAGEM DAS VIDRARIAS

O preparo dos reagentes para as aulas de Monitoramento Ambiental é feito pela estagiária. Tais preparados foram acompanhados e pode-se relatar que a mesma utiliza os equipamentos de segurança: óculos de proteção, jaleco manga longa, sapato fechado e capela de exaustão quando necessário.

Contudo, conforme especificado nas FISPQs já indicadas, para alguns produtos químicos seria necessário o uso de máscaras específicas além da capela de exaustão, porém o laboratório não disponibiliza as mesmas.

A lavagem das vidrarias é feita tanto pelos alunos quanto pela estagiária do laboratório e segue um protocolo de limpeza, o qual fica fixado no ambiente. Ressalta-se que, apesar da importância de luvas devido aos riscos químicos e biológicos, às vezes isso não ocorre.

Caso a vidraria quebre durante os procedimentos, a mesma deve ser descartada em local apropriado, o qual é indicado no laboratório e esta ocorrência deve ser registrada.

### 5.4 EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL (EPIS)

Durante as aulas práticas é necessário o uso de jalecos de manga longa, sapato fechado, calça, luvas e óculos de proteção quando necessário. A NR 1 afirma que cabe ao empregado (no caso, usuário do laboratório), utilizar os EPIS fornecidos pelo empregador (universidade). O item 6.3 da NR 6 ressalta que a empresa é obrigada a fornecer aos empregados, gratuitamente, EPI adequado ao risco, em perfeito estado de conservação e funcionamento, nas seguintes circunstâncias: sempre que as medidas de ordem geral não ofereçam completa proteção contra os riscos de acidentes do trabalho ou de doenças profissionais e do trabalho; enquanto as medidas de proteção coletiva estiverem sendo implantadas; e, para atender a situações de emergência.

Pode-se observar algumas irregularidades, mostradas na Figura 3, como o uso de sapatilhas, shorts e a existência de garrafa de água em cima da bancada.

Figura 3 - Usuários sem EPIS



Fonte: Próprios autores.

Quanto aos EPIS usados na coleta do efluente do Restaurante Universitário (realizada pelo professor e estagiária), utiliza-se luvas de látex, máscara e jaleco manga longa. Contudo, de um total de 15 aulas práticas, somente em 8 delas se utiliza tal efluente. Devido ao corte de gastos da universidade, são disponibilizadas luvas apenas para os membros da equipe (as quais são separadas por bancadas durante as aulas) que está manipulando o efluente.

Entretanto, a limpeza do laboratório ocorre uma vez por semana, então possivelmente as bancadas estão

contaminadas biologicamente (microrganismos). Caso não haja uma devida higiene por parte dos usuários pós utilização do laboratório, os mesmos correm grande risco de contaminação.

Para o preparo de reagentes, conforme analisado nas FISPQs, além dos EPIs usuais das aulas práticas (jaleco manga longa, sapato fechado, calça e óculos de segurança, quando necessário), seria necessário para o manuseio de alguns produtos químicos a utilização de EPIs como máscaras semi faciais específicas, luvas de proteção de borracha em neoprene ou nitrila, avental de PVC, capuz de PVC, botas de borracha e roupa impermeável. Contudo, tais EPIs não estão disponíveis no laboratório.

## 5.5 ERGONOMIA

Para análise ergonômica, foi levada em consideração a altura média (1,69 m)

dos usuários do laboratório da turma de Monitoramento Ambiental com 30 alunos. Com esses dados, o software Ergolândia calculou a antropometria de uma pessoa de 1,702 metros (pré-estabelecida pelo programa) em pé, calculou-se também a antropometria de uma pessoa com a mesma altura sentada, que é o valor mais aproximado da altura média dos alunos conforme a NR 17 (item 17.3).

Foram medidas também a altura da bancada (96 cm), altura das banquetas (70 cm), mesa do professor (80 cm) e cadeira com altura regulável utilizada pelo professor. Mariano et al (2012) orienta que as bancadas de laboratórios tenham uma altura aproximada de 90 cm para atividades em pé e 75 cm para atividades sentadas.

Deste modo, considerando somente o trabalho em pé, nota-se que o valor é superior a 90 cm. O mesmo acontecendo com para atividade sentada (mesa do professor). Conforme a antropometria sentado, a mesa do professor deveria ter uma altura de aproximadamente 72 cm, como a cadeira é regulável, o ajuste poderia ser feito (para aproximadamente 42 cm).

Pôde-se observar a falta de ergonomia no ambiente (Figura 4), tais como: pés pressionando a estrutura da banquetta, coluna curvada e braços não fazendo 90° com a bancada.

Figura 4 – Ergonomia



Fonte: Próprios autores.

Com o auxílio do programa computacional Ergolândia, analisou-se algumas situações cotidianas através do método de OWAS.

Na Figura 5, considerou-se a postura das costas ereta, os dois braços abaixo dos ombros, ambos os joelhos flexionados e esforço menor que 10 quilogramas. Nesta análise são necessárias ações corretivas em um futuro próximo.

Figura 5 - Análise de ergonomia com o método OWAS



Fonte: Próprios autores e Ergolândia (2017)

Já para a situação: postura ereta, braços abaixo do nível dos ombros, com um dos joelhos dobrados e carga menor que 10 quilogramas. Para tal ergonomia recomendou-se também ações corretivas em um futuro próximo.

Para a situação na qual a aluna estava com as costas inclinadas, braços abaixo do nível do ombro, ambos os joelhos flexionados e carga menor que 10 quilogramas. Neste caso recomenda-se ações corretivas tão logo quanto possível, mostrando situação mais crítica.

O item 17.1 da NR 17 visa estabelecer parâmetros que permitam a adaptação das condições de trabalho às características psicofisiológicas dos trabalhadores, de modo a proporcionar um máximo de conforto, segurança e desempenho eficiente. Deste modo, a ergonomia no laboratório pode ser considerada importante, pois em várias situações são necessárias ações corretivas. Outra questão é a necessidade de ajuste da altura da banquetela e da bancada.

## 5.6 MAPA DE RISCOS

O laboratório tem aproximadamente 80 usuários semestralmente, de ambos os sexos e na maioria jovens.

Para agentes físicos, considerou-se o ruído, calor e umidade os quais estão expostos os usuários do laboratório. Após análise dos resultados obtidos nas medições classificou-se o risco em médio por todo o ambiente, pois a probabilidade de ocorrência de dano é pouco provável e a gravidade é reversivelmente leve.

Já para danos químicos, pode-se classificar previamente conforme a AGCIH (Quadro 11).

Quadro 11 - Danos químicos

Critério Utilizado					
G (índice de gravidade do dano)	Potencial carcinogênico, mutagênico ou teratogênico (Agentes químicos e físicos)	Potencial de danos locais por contato com olhos e pele (Agentes químicos)	TLVs (ACGIH) – Contaminantes atmosféricos		Grupos de Risco de Biossegurança (microorganismos patogênicos)
			Gás ou Vapor	Particulados	
1 Reversível Leve	Agentes sob suspeita de ser carcinogênico, Mutagênico ou teratogênico, Mas os dados Existentes são insuficientes para classificar. (Grupo A4 da ACGIH)	Agente classificado Como irritante leve para a pele, Olhos e mucosas.	> 500 ppm	$\geq 10$ mg/m <sup>3</sup>	Agentes do Grupo de Risco 1: risco individual e para a comunidade Ausente ou muito baixo.
2 Reversível Severo	Agente carcinogênico, Teratogênico ou mutagênico confirmado para animais. (Grupo A3 da ACGIH)	Agente classificado como irritante Para mucosas, olhos, pele e sistema respiratório superior.	101 a 500 ppm	$> 1$ e $< 10$ mg/m <sup>3</sup>	Agentes do Grupo de Risco 2: risco individual moderado, baixo risco para a comunidade.
3 Irreversível	Agente carcinogênico, Teratogênico ou mutagênico suspeito para seres humanos. (Grupo A2 da ACGIH)	Agente altamente irritante ou corrosivo para mucosas, pele, sistema Respiratório e digestivo, Resultando em lesões irreversíveis Limitantes da capacidade funcional.	11 a 100 ppm	$0,1$ e $\leq 1$ mg/m <sup>3</sup>	Agentes do Grupo De Risco 3: alto risco individual, baixo risco para a comunidade.
4 Fatal ou Incapacitante	Agente carcinogênico, Teratogênico ou mutagênico confirmado para seres humanos. (Grupo A1 da ACGIH)	Agente com Efeito cáustico Ou corrosivo severo sobre a pele, mucosa e Olhos (ameaça causar perda da visão), podendo Resultar em morte ou lesões incapacitantes.	$\leq 10$ ppm	$\leq 0,1$ mg/m <sup>3</sup>	Agentes do Grupo De Risco 3: alto risco individual, alto Risco para a comunidade.

Fonte: Adaptado de MULHAUSEN & DAMIANO (1998) e Apêndice D da BS 8800 (1996).

Deste modo, para agentes químicos, levou-se em consideração a grande quantidade de produtos químicos, suas características de acordo com as FISPQs e a frequência de utilização, além dos odores desagradáveis presentes no laboratório.

Conforme a FISPQ, nove dos doze produtos separados neste trabalho estão na lista da ACGIH (75% dos analisados), a qual determina o limite de exposição: hidróxido de amônio, solução álcali-iodeto-azida, ácido sulfúrico, dicromato de potássio, sulfato ferroso amoniacal, hidróxido de sódio, molibdato de amônia, permanganato de potássio e ácido nítrico.

Além disso, de acordo com TLVs® e BEIs® (2012), o ácido sulfúrico é classificado como A2 e o TLV® (limite de exposição) pode causar problemas na função pulmonar. Já o ácido nítrico pode com base no TLV® causar irritação nos olhos, problemas no trato respiratório superior e corrosão dental. Têm-se ainda o hidróxido de sódio, que conforme o TLV® pode provocar irritação nos olhos, pele e trato respiratório superior.

Deste modo, como o ácido sulfúrico é classificado como A2, a gravidade do dano é irreversível. Tem-se ainda de acordo com a FISPQ produtos químicos com elevados riscos a saúde e ao meio ambiente, assim a gravidade pode ser considerada como grau 4 e com probabilidade 4. O risco pôde ser considerado então crítico, sendo de tamanho grande e presente no ambiente como um todo.

Para agentes biológicos, o laboratório em questão é de saneamento ambiental, ou seja, manipula-se efluentes e resíduos sólidos constantemente. Conforme a NR 15 anexo XIV (Atividades e operações insalubres), as atividades que envolvem agentes biológicos, são caracterizadas por avaliação qualitativa

(insalubridade de grau máximo/ trabalho ou operações), quando ocorre contato permanente com esgotos (galerias e tanques) e lixo urbano (coleta e industrialização).

De acordo com a análise das aulas práticas, o contato com esgoto do efluente do Restaurante Universitário ocorre em 53,33% das aulas (8 das 15 práticas das aulas de Monitoramento Ambiental). A análise microbiológica deste efluente mostrou a presença de coliformes totais em todas as amostras, sendo que os coliformes termotolerantes estavam presentes nas três amostras de diluição de 0,1 mL, já para as diluições de 0,01 mL e 0,001 mL os termotolerantes estavam em duas das três amostras, porém em pouca quantidade. Para os testes confirmativo e complementar, obteve-se o número mais provável (NMP) de acordo com Standard Methods (2012), significando que apesar da probabilidade de existir coliformes o número ainda é pequeno.

Conforme Thoman e Mueller (1987) *apud* Von Sperling (2007), o grupo de coliformes totais constitui um grande grupo de bactérias que tem sido isolado em amostras de água, bem como de fezes de seres humanos e outros animais de sangue quente. Esse grupo foi amplamente utilizado no passado como um indicador, e continua a ser usado em algumas áreas, embora as dificuldades associadas à ocorrência de bactérias não fecais sejam um problema, pois não existe uma relação quantificável entre coliformes totais e microrganismos patogênicos.

Assim, como as amostras eram de esgoto, encontrou-se tanto coliformes totais quanto termotolerantes, porém isso não significa que necessariamente ocorra a presença de patógenos.

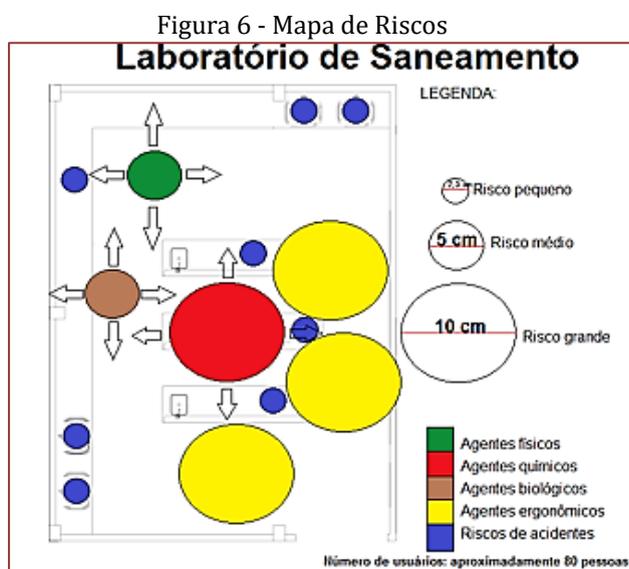
Existe também a presença de agentes biológicos em aproximadamente três práticas das aulas de Gerenciamento e Tratamento de Resíduos Sólidos decorrentes da compostagem.

Considerando-se ainda o fato que a limpeza do laboratório (higienização do piso e bancadas) ocorre uma vez por semana, e os usuários do laboratório utilizam com frequência os EPIs, classificou-se o risco como médio em todo ambiente, pois não há contato permanente com esgotos e resíduos sólidos, tendo probabilidade de risco pouco provável e gravidade reversível severa.

Para os agentes ergonômicos utilizou-se como parâmetro o esforço físico, as exigências de postura, quantidade de horas da jornada e os resultados obtidos com o software Ergolândia (OWAS e antropometria), resultando em risco grande com exigências de ações corretivas em várias das situações analisadas e observadas durante as aulas, pois a probabilidade foi classificado como provável e a gravidade como reversível severa.

Os riscos de acidentes foram determinados com base na iluminação deficiente, que ocorre em menos de 35% das médias dos pontos, o armazenamento inadequado (produtos químicos no interior do laboratório, caixas e materiais sobre o piso), a não utilização de EPIs em determinadas situações e com base no relato sobre a ocorrência de acidente dentro do laboratório durante aula prática. Diante disso, o risco de acidentes foi considerado pequeno (probabilidade improvável e gravidade reversível leve).

Assim, com base nas análises quantitativas e qualitativas, construiu-se o Mapa de Riscos (Figura 6).



Fonte: Próprios autores.

## 6. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que:

- A estrutura física do laboratório apresenta algumas falhas tais como: a altura de bancadas e tipo de porta;
- A temperatura ambiente e a umidade do laboratório variam devido a falta de climatizadores, acarretando o não atendimento da NR 17 em várias das medições realizadas;
- A iluminação do laboratório apesar de não atender a NBR 8995-1/2013 (500 lux) em todos os pontos e horários observados não foi inferior a 450 lux (média de cada ponto em cada dia). Esses resultados variam em decorrência do tempo e presença de nuvens;
- Mesmo em um período curto de 30 minutos no interior do laboratório, recomenda-se o uso de protetores auriculares por causa do ruído das capelas ou compressor;
- A avaliação quanto à ergonomia apontou que são necessárias ações corretivas devido a posturas inadequadas;
- Os resultados da análise microbiológica mostraram que apesar da presença do risco, a quantidade de coliformes e a frequência de contato é pequena. A minimização do risco também ocorre pela utilização de EPIs;
- Os riscos presentes na execução das atividades práticas podem ser minimizados com boas práticas laboratoriais;
- Devido a gravidade dos riscos é necessária a utilização de EPIs durante as aulas práticas e uso adequado dos EPCs;
- Conforme as FISPQs e ACGIH observou-se que os EPIs utilizados para o preparo de soluções (jaleco manga longa, sapato fechado, calça comprida, luvas descartáveis e óculos de proteção) são ineficientes devido aos riscos apresentados;
- A elaboração do Mapa de Riscos do laboratório baseada em análises quantitativas e qualitativas é imprescindível para garantir a segurança e saúde do trabalho;

## REFERÊNCIAS

- [1] Apha; Awwa; Wef. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. 22 ed. Washington, DC: APHA, 2012.
- [2] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10152: Níveis de ruído de conforto acústico. 1987 (atualizada em 1992)
- [3] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5413: Iluminação de interiores. 1992. NBR 8995-1: Iluminação de ambientes de trabalho. 2013
- [4] Brandalize, M. V. Avaliação dos riscos ambientais de um laboratório de pesquisa. 53 p. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Segurança do Trabalho, Departamento Acadêmico de Construção Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [5] Brasil. Lei nº 9.394 de 20 de dezembro de 1996. “Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional.”. Portaria nº 5 de 17 de agosto de 1992 do Departamento Nacional de Segurança e Saúde do Trabalhador do Ministério do Trabalho. “Altera a Norma Regulamentadora nº 9 estabelecendo a obrigatoriedade de elaboração do Mapa de Riscos Ambientais.”. Portaria nº 3.214 de 08 de junho de 1978. “Aprova as Normas Regulamentadoras - NR - do Capítulo V, Título II, da Consolidação das Leis do Trabalho, relativas a Segurança e Medicina do Trabalho.” Plano Diretor Participativo do Município de Londrina. “Institui o Código de Obras do Município de Londrina e dá outras providências.”
- [6] British Standard Institution. Guia para sistemas de gestão de saúde e segurança industrial: norma BS (British Standard) 8800. 1996.
- [7] Borzani, W.; Foresti, E.; Zaiat, M.; Moraes, E. de M.; Adorno, M. A. T.; Paim, A. P. S.; Rodrigues, J. A. D.; Ratusznei, S. M.; Canto, C. S. do; Damasceno, L. H. S. Métodos de análises físico-químicas de rotina de águas residuárias tratadas biologicamente. 2005.
- [8] FBF Sistemas. Software Ergolândia 6.0. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Ácido Nítrico. 2009 e 2010.

- . Ácido Sulfâmico. 2017.
  - . Ácido Sulfúrico. 2011.
  - . Dicromato de Potássio. 2003.
  - . Hidróxido de Amônio.
  - . Hidróxido de Sódio Solução 6 N. 2003 e 2015.
  - . Molibdato de Amônio. 2009 e 2012.
  - . Solução Alcalina Iodeto e Azida. 2016.
  - . Solução Padrão de Permanganato de Potássio. 2001 e 2015.
  - . N-(1-naftil)-etilenodiamino dihidroclorídrico. 2015.
  - . Sulfanilamida. 2010.
  - . Sulfato Ferroso Amoniacal. 2011 e 2015.
- [9] G1, Globo. Aluna da UEPB sofre queimaduras após explosão em laboratório. Campina Grande, 10 de fevereiro de 2017. Disponível em: <<http://g1.globo.com/pb/paraiba/noticia/2017/02/aluna-da-uepb-sofre-queimaduras-apos-explosao-em-laboratorio.html>> Acesso em 01/05/2017. Explosão em laboratório de química da UnB deixa dois feridos. Distrito Federal, 09 de outubro de 2012. Disponível em: <<http://g1.globo.com/distrito-federal/noticia/2012/10/explosao-em-laboratorio-de-quimica-da-unb-deixa-dois-feridos.html>> Acesso em: 19/10/2016
- [10] Iida, I. Ergonomia: projeto e produção. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.
- [11] Mariano, A. de B.; Caires, A. C. P.; Oliveira, C. M. A. de; Barbaio, D.; Uzulín, E. M.; Mancilha, J. C.; SASSA, L. H.; Mello, M. A. de; Bergamo, M.E.; Del Rey, M.; Podadera, P. Guia de Laboratório para o Ensino de Química: instalação, montagem e operação. Conselho Regional de Química – IV Região. 33 p. São Paulo, 2012.
- [12] Ministério do Trabalho e Emprego. Norma de Higiene Ocupacional: Avaliação da Exposição Ocupacional ao Calor. Procedimento Técnico NHO 06. Fundacentro. 2002
- . Norma de Higiene Ocupacional: Avaliação da Exposição Ocupacional ao Ruído. Procedimento Técnico NHO 01. Fundacentro. 2001
  - . Norma Regulamentadora nº 1: Disposições Gerais. Atualizada em 2009.
  - . Norma Regulamentadora nº 5: Comissão Interna de Prevenção de Acidentes. Atualizada em 2011.
  - . Norma Regulamentadora nº 6: Equipamento de Proteção Individual – EPI. Atualizada em 2017.
  - . Norma Regulamentadora nº 8: Edificações. Atualizada em 2011.
  - . Norma Regulamentadora nº 9: Programa de Prevenção de Riscos Ambientais. Atualizada em 2017.
  - . Norma Regulamentadora nº 10: Segurança em Instalações e Serviços de Eletricidade. Atualizada em 2016
  - . Norma Regulamentadora nº 15: Atividades e Operações Insalubres. Atualizada em 2014.
  - . Norma Regulamentadora nº 17: Ergonomia. Atualizada em 2007.
  - . Norma Regulamentadora nº 18: Condições e Meio Ambiente de Trabalho na Indústria da Construção. Atualizada em 2015.
  - . Norma Regulamentadora nº 23: Proteção Contra Incêndios. Atualizada em 2011.
  - . Norma Regulamentadora nº 25: Resíduos Industriais. Atualizada em 2011.
  - . Norma Regulamentadora nº 26: Sinalização de Segurança. Atualizada em 2015.
  - . Normatização. 2015.
- [13] Monteiro, L. F.; Lima, H. L. M.; Souza, M. J. P. A importância da saúde e segurança no trabalho nos processos logísticos. XII Simpep - Bauru, SP, Brasil, Novembro de 2005.
- [14] Mulhauren, J. R.; Damiano, J. A strategy for assessing and managing occupational exposures. Fairfax, Virginia: AIHA. 1998.
- [15] Oliveira, C. M. A. de; Mancilha, J. C.; Rocha, L. M. S.; Sassa, L. H.; Mello, M. A. de; Sanvido, M. de C.; Bergamo, M.

E.; Rey, M. D.; Oliveira, P. C. A. de; Lopes, W. A. C. Guia de laboratório para o Ensino de Química: instalação, montagem e operação. Conselho Regional de Química – IV Região. 53 p. São Paulo, 2007.

[16] Oliveira, J. C. de. Segurança e saúde no trabalho: uma questão mal compreendida. *Perspec.* v.17, n. 2. São Paulo, 2003.

[17] Programa de Prevenção de Riscos Ambientais. 1994. Disponível em: <<http://www.normaslegais.com.br/legislacao/trabalhista/nr/nr9.htm>> Acesso em: 26/10/2016

[18] Rangel, S. V. D; Silva, M. B. C.; Rangel, L. A. D.; Soares, R. A. R. Segurança em práticas de ensino em Laboratórios de Engenharia. *Revista Práxis*, ano IX, n. 12. Dezembro de 2014.

[19] TLVs® e BEIs®. Limites de Exposição Ocupacional (TLVs®) para Substâncias Químicas e Agentes Físicos & Índices Biológicos de Exposição (BEIs®). Tradução ABHO, 256 p. 2012. UFMG. Princípio de incêndio isola prédio da Química. Minas Gerais, 3 de novembro de 2010. Disponível em: <<https://www.ufmg.br/online/arquivos/017267.shtml>> Acesso em: 19/10/2016

[20] Varella, D. Umidade do ar: reflexos na saúde. 2014. Disponível em: <<https://drauziovarella.com.br/doencas-e-sintomas/umidade-do-ar-reflexos-na-saude/>> Acesso em: 01/11/2017

[21] Verga Filho, A. F. Segurança em Laboratório Químico. Conselho Regional de Química – IV Região (SP). 2009.

[22] Von Sperling, M. Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal. Editora IWA, v. 1, 292 p. Minas Gerais, 2007.

Autores

**AILTON FREITAS BALIEIRO FERREIRA**

Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, com ênfase em termodinâmica de petróleo. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Ceará (2018). Tem experiência nas áreas de equilíbrio líquido-líquido (ELL), sistemas aquosos bifásicos (SAB's), simulação de processos, determinação e cálculo de propriedades termodinâmicas, em especial, propriedades volumétricas e de transporte. Graduado em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Amapá (2016). Na graduação, foi aluno bolsista do CNPq (2013-2015), realizando trabalhos nas áreas de modelagem e simulação de processos, secagem de biomassas/materiais, reaproveitamento e reciclagem de resíduos para o desenvolvimento de novos materiais. Atualmente, trabalha com petróleo e seus derivados, em especial, precipitação de asfaltenos em condições ambientes e em altas temperaturas e pressão (HTHP).

**ALESSANDRO ESTARQUE DE OLIVEIRA**

Bacharel e Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Atualmente é aluno de Doutorado do PPGEQ-UFSCar. Possui experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química, atuando principalmente nos temas: filtração de gases a altas pressões, lavadores Venturi, simulação de gaseificação de biomassa via Aspen Plus, precipitação eletrostática de nanopartículas, electrospinning de meios filtrantes de nanofibras para filtração de ar.

**ALEX VAZZOLER**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal Fluminense (2010), mestrado em Engenharia Química (COPPE-UFRJ, 2013) e especialização em Engenharia de Processos Upstream (Escola de química, 2015) pela universidade Federal do Rio de Janeiro. Atuou na área de Catálise Heterogênea e Engenharia das Reações Químicas, com ênfase em reforma catalítica. Atualmente desenvolve trabalhos na área de otimização e eficiência energética. Na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) obteve os títulos de Especialista em Engenharia de Sistemas Químicos (2017) e Doutor em engenharia química (2018). Interesses adicionais envolvem síntese de processos, projeto de processos, integração energética, projeto de equipamentos de troca térmica, cálculo de reatores, programação matemática (otimização), simulação e modelagem.

**AMANDA GABRIELA MOREIRA GOUVEIA**

Graduanda do curso de Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Atualmente monitora da disciplina de Princípios de Processos Químicos (PPQ).

**AMANDA LETÍCIA DE CARVALHO CARDOSO**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Atualmente mestranda em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Possui experiência na área de Engenharia Química, com ênfase na produção de enzimas.

**ANA REGINA NASCIMENTO CAMPOS**

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (2000), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (2003) e doutorado em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande (2008). Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Fermentação Semi Sólida e Eletrodeposição de ligas metálicas.

**ANAMÉLIA DE MEDEIROS DANTAS RAULINO**

Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Campina Grande (2015), atuando principalmente nos seguintes temas: eletrodeposição, corrosão, metodologia de superfície de resposta, ligas metálicas.

**ANTÔNIO AUGUSTO PEREIRA DE SOUSA**

Doutor em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande (2007) e Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal da Paraíba (1994). Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Federal da Paraíba (1990) e graduação em Química Industrial pela Universidade Regional do Nordeste (1991). Atualmente é professor Associado da Universidade Estadual da Paraíba. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Sanitária, com ênfase em Materiais Não-Metálicos, atuando principalmente nos seguintes temas: desenvolvimento de produtos e processos de minerais não-metálicos, gestão ambiental, desenvolvimento sustentável e educação ambiental.

**ANTONIO DANIEL BURITI DE MACEDO**

Graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Campina Grande (2016) e mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia pela Universidade Federal de Campina Grande (2018). Participou de projetos de pesquisa na área de Química e Biotecnologia atuando nos seguintes temas: fermentação semissólida, enriquecimento proteico e tecnologia de alimentos.

**ANTONIO OSIMAR SOUSA DA SILVA**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (1997), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (1999) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2004). Atualmente é Professor Associado I da Universidade Federal de Alagoas. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Catálise e Petroquímica, atuando principalmente nos seguintes temas: síntese hidrotérmica de zeólitas e outras peneiras moleculares, termogravimetria, materiais mesoporosos, reações catalíticas.

**ARTHUR HENRIQUE FERREIRA RAMOS**

Técnico em química industrial desde 2009, formado pelo SENAI-PE, graduando em Química Industrial pela Universidade Federal da Paraíba, atuando na área industrial efetivamente desde 2014 como responsável técnico em indústrias de Saneantes no estado de Pernambuco, e na área de pesquisa e desenvolvimento de produtos cosméticos. Monitoria de Tecnologia e Gestão de Cosméticos e Saneantes - Duração : 1 ano

**BENEDICTO AUGUSTO VIEIRA LIMA**

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Maranhão (2007), mestrado em Química pela Universidade Federal de São Carlos (2010) e doutorado em Química (Físico-Química) - IQSC/USP pela Universidade de São Paulo (2015). Atualmente é professor adjunto a da Universidade Federal do Maranhão. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Campos de Coordenação, atuando principalmente nos seguintes temas: rutênio, ruthenium, anticâncer, bifosfinas e ruthenium complexes. Atualmente é professor na Universidade Federal do Maranhão.

**BRUNA LIMA VÉRAS MAIA**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Alagoas (2015) e Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2018). Também é Técnica em Química pelo Instituto Federal de Alagoas (2011). Tem experiência em Engenharia Química com ênfase em Mecânica dos Fluidos, Transferência de Calor, Termodinâmica, e Processos de Separação. Atualmente é colaboradora do Grupo de Pesquisa em Poluição do Ar e Meteorologia Aplicada da

Universidade Federal de Minas Gerais, onde estuda a aplicação da fluidodinâmica computacional em problemas de ventilação industrial.

### **BRUNO JOSÉ BARROS DA SILVA**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alagoas (2014) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alagoas (2017). Atualmente é doutorando em Materiais pelo PPGMat/UFAL e faz especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho na FAT/AL. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Catálise e Petroquímica, atuando principalmente nos seguintes temas: síntese de zeólitas e outras peneiras moleculares, termogravimetria, materiais mesoporosos, reações catalíticas.

### **CARLA FABIANA DA SILVA**

Doutoranda em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco, Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (2016), Especialista em Gestão Pública pelo Instituto Federal de Pernambuco (2015). Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2011) e graduanda em Engenharia de Alimentos (2019). Trabalha como técnica de laboratório no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Tem experiência na área de polímeros, com ênfase em embalagens para Alimentos.

### **CARLY KATHLEEN PIRES MOREIRA**

Engenheira química formada pela Universidade do Estado do Amapá. Pós-graduanda em engenharia química com foco em engenharia genômica e engenharia biomédica atuante no Laboratório Integrado de Engenharia Biológica da Universidade Federal de Santa Catarina.

### **DAVI LEONARDO DE SOUZA**

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia-MG (2005). É Mestre pela Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia-MG (2007), e Doutor pela Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia-MG (2011). Iniciou na carreira de Professor do Magistério Superior no ano de 2010, na Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ) onde ficou até 2013. Atualmente é Professor na Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM). Tem experiência em modelagem, identificação de sistemas, redes neurais, simulação, controladores preditivos, controlabilidade dinâmica, sintonia de controladores, monitoramento de sistemas de controle e otimização. Também tem conhecimento em produção de açúcar e álcool e controle de qualidade.

### **DIOGO PIMENTEL DE SÁ DA SILVA**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alagoas - UFAL, bolsista CNPq no Laboratório de Síntese de Catalisadores - LSCat. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Catálise e Petroquímica, atuando principalmente nos seguintes temas: síntese de zeólitas e outras peneiras moleculares, materiais mesoporosos e reações catalíticas. Atualmente monitor das disciplinas de Cinética 1 e Mecânica dos Fluidos aos alunos de Engenharia Química do Centro de Tecnologia.

### **ELBA PINTO DA SILVA BON**

Graduada em Ciências Biológicas (UERJ, Rio de Janeiro - RJ), com Mestrado em Bioquímica (UFRJ, Rio de Janeiro - RJ) e em Engenharia Bioquímica (University of Manchester Institute of Science and Technology / UMIST, Manchester-UK), Doutorado em Engenharia Bioquímica (UMIST) e Pós-Doutorado no Departamento de Biologia do Massachusetts Institute of Technology (MIT, Cambridge - USA). Atualmente é Professora Titular do Departamento de Bioquímica do Instituto de Química da UFRJ e coordena o Laboratório Bioetanol IQ-COPPE/UFRJ. Atua nas áreas de

Microbiologia Aplicada, Biocatálise com ênfase na produção e uso de enzimas industriais e especiais e no processamento de biomassa por rotas biotecnológicas.

### **EMÍLIA SAVIOLI LOPES**

Possui graduação em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Maringá (2012) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2015), atualmente doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas.

### **ERICK LORRAN DE ARAÚJO LOPES**

Graduando em licenciatura em Química, professor particular e professor de cursinho, ex-bolsista do projeto Pibid e atual bolsista do projeto residência.

### **FÁBIO CEZAR FERREIRA**

Possui pós-doutorado pela Universidade Estadual Paulista (FCT-UNESP, em 2004). Doutor em Físico-Química pela Escola de Engenharia de São Carlos - USP (2002, IQSC - USP). Mestrado em Físico-Química pela Escola de Engenharia de São Carlos - USP, (1998, IQSC - USP). Graduado em química (Bacharel e Licenciado) pela Universidade Estadual de Maringá - UEM (1995). Atualmente é professor na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR,

### **FELIPE AUGUSTO SANTOS**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB. Possui experiência com processos biotecnológicos, como produção de enzimas. Foi bolsista CAPES pelo programa Ciência sem Fronteiras - EUA (2015/2016) na South Dakota School of Mines and Technology, Dakota do Sul.

### **FERNANDA LIMA DOS SANTOS**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alagoas (2015) e Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2019), assim como especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Faculdade de Tecnologia de Alagoas (FAT).

### **GEOVANA MATIAS DOS SANTOS**

Graduanda do curso de Licenciatura Plena em Química pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Atualmente, participa de Projeto de Extensão e do Programa Residência Pedagógica pela CAPES na Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

### **GEOVANNA MIRANDA TEIXEIRA**

Graduanda em Engenharia Química na Universidade Salvador como bolsista, membro do Grupo de Pesquisa Catalise e Ambiente (CATAM), atuante nas áreas de Processos Bioquímicos, Processos de Transformação de Biomassas e Energia de Biomassa, por meio de Projetos de Pesquisa de Iniciação Científica como bolsista PIBIC/UNIFCAS.

### **GERMANA JOYCE BEZERRA LEÔNIO**

Bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), possui experiência em Gestão da Qualidade, análises físico-químicas e microbiológicas de alimentos e água. Atuou, como pesquisadora bolsista do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste - CERTBIO, no desenvolvimento de membranas biodegradáveis de polímeros naturais para aplicação em sistemas transdérmicos. Atuou como monitora nas disciplinas de Química

Análítica Experimental e Química Industrial. Assumiu cargo de diretoria na Empresa Júnior QQuality do curso de Química industrial da UEPB.

### **GLÓRIA MARIA VINHAS**

Fez graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (1997), mestrado em Biotecnologia de Produtos Bioativos pela Universidade Federal de Pernambuco (1999) e doutorado em Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2004). Tem experiência na área de Engenharia Química e de materiais com ênfase em: i) processos biotecnológicos na produção e fracionamento de biopolímeros (levana) e ii) polímeros, atuando principalmente nos seguintes temas: PVC, poliésteres, degradação, aditivação, biodegradação e modificação química em polímeros. Atualmente é professora adjunto no Departamento de Engenharia Química da UFPE.

### **IGOR MACIEL DA COSTA FERNANDES**

Bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), possui experiência em Gestão de Qualidade, bem como, em análises físico-químicas e microbiológicas de alimentos e água. Atuou, como pesquisador bolsista (PIBIC) do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste - CERTBIO, no desenvolvimento de membranas biodegradáveis, a partir de polímeros naturais, para fins biomédicos. Teve a oportunidade, durante a graduação, de trabalhar como monitor bolsista responsável pelo Laboratório de Química Experimental e monitor do componente de Química Analítica Instrumental, como também, fazer parte dos alunos fundadores do Grupo de Estudos em Ciências Forenses da UEPB.

### **IVO DIEGO DE LIMA SILVA**

Licenciado em Química pela Unidade Acadêmica de Serra Talhada da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UAST/UFRPE), possui mestrado em Ciência de Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e atualmente cursa o doutorado na mesma instituição. Desenvolve pesquisa na área de materiais poliméricos aplicados a embalagens ativas. Tem experiência nas áreas de Materiais Poliméricos Convencionais, Quimiometria e Ensino de Química.

### **JAQUELINE COSTA MARTINS**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Uberlândia (1998), Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2001) e Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade de São Paulo (2011). Atuação principalmente nos seguintes temas: gasodutos, oleodutos, propagação de ondas, regimes de escoamentos, energias renováveis e poluição gás-sólido.

### **JEFFERSON ALMEIDA ROCHA**

Graduado em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual do Piauí - UESPI onde participou do grupo de pesquisas em microbiologia - LABMICRO. Possui Especialização em Gestão Ambiental pela Faculdade Latino-americana de Educação - FLATED, com ênfase em Recursos Hídricos. Mestre em Biotecnologia pela Universidade Federal do Piauí - UFPI. Doutor em Biotecnologia pela Rede Nordeste de Biotecnologia - RENORBIO. Atualmente é Professor Adjunto na Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Diretor do Campus de Grajaú e Líder/Fundador do Grupo de Pesquisa em Ciências Naturais e Biotecnologia - CIENATEC. Membro permanente do Mestrado Profissional em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia em Rede (PROFNIT/UFMA). Atua nas linhas de Biotecnologia, Química Medicinal, Química Quântica Computacional, Bioprospecção de extratos vegetais bioativos, Pesquisas contra Doenças Negligenciadas e Propriedade Intelectual e Inovação.

### **JEFFERSON SANTOS OLIVEIRA**

Mestre em Ciência dos materiais pela universidade federal do Maranhão (PPGCM-UFMA). Licenciado em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA). Atual linha de pesquisa constitui de síntese de cristais orgânicos e caracterização por Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman, e Análise térmica. Foi bolsista de Iniciação científica na área de microbiologia, onde investigou a contaminação de Estafilococos no leite comercializado informalmente em Açailândia-MA. Ainda como aluno de Iniciação Científica, estudou as potencialidades de resíduos siderúrgicos (Escória de alto forno e pó do balão) como corretivos agrícolas. Também foi voluntário no Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência (PIBID), no qual desenvolveu atividades pedagógicas em uma escola de ensino médio em Açailândia MA, e estudou a utilização de mapas conceituais para a revisão de currículo de Química do Ensino Médio.

### **JÉSSICA ALVES DA SILVA**

Engenheira Química formada pela Universidade do Estado do Amapá - UEAP e mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade Tropical (PPGBIO) na Universidade Federal do Amapá - UNIFAP. Possui experiência em processos de tratamento de água, controle de qualidade de água potável (análises físico-químicas e microbiológicas), secagem, simulação de processos, em desenvolvimento de nanoformulações e em docência no ensino superior.

### **JOABE LIMA ARAUJO**

Graduado em Licenciatura Plena em Ciências Naturais/Química pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Atuou como Coordenador Geral do Centro Acadêmico do Curso de Ciências Naturais/Química - UFMA - Campus de Grajaú. E no Programa Institucional de Bolsa de Iniciação à Docência (PIBID). Atualmente faz parte do grupo de Pesquisa em Ciências Naturais e Biotecnologia (CIENATEC), atuando nas linhas de Biotecnologia, Química Quântica Computacional e Pesquisas contra Doenças Negligenciadas. E-mail: joabearaujobiotec@gmail.com

### **JOANA JÚLIA DOS SANTOS MORAES**

Graduanda em Licenciatura em Química; Estagiaria na Embrapa Amazônia Oriental; Trabalhou no Programa de Iniciação a Docência; Atualmente bolsista no Projeto Residência Pedagógica;

### **JOSÉ ANDERSON MACHADO OLIVEIRA**

Possui Graduação em Licenciatura em Química (2014) e Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia (2016) pela Universidade Federal de Campina Grande. Atualmente é aluno de doutorado em Química na Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Tem experiência na área de eletroquímica, com ênfase nas seguintes linhas de pesquisa: deposição eletroquímica e corrosão.

### **JOSÉ CARLOS DE ANDRADE ALVES**

Graduando em Química Industrial na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), trabalha no Centro de Tecnologias e Desenvolvimento Regional da UFPB. Já trabalhei com pesquisas relacionadas a materiais poliméricos para aplicação em embalagens alimentícias. Possui o curso Técnico em Química Industrial pelo Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de Pernambuco (IFPE).

### **JOSÉ EUDES LIMA SANTOS**

Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Campina Grande (2014) e mestrado em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2016). Tem experiência na área de Eletroquímica com ênfase em corrosão, eletroanálise, eletrocatalise.

### **JOSÉ LEONARDO COSTA RAULINO**

Possui graduação em Química pela Universidade Federal de Campina Grande(2014), especialização em Neuropedagogia e psicanálise pela Faculdade de Ciências Empresariais de Natal(2017), mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia pela Universidade Federal de Campina Grande(2016) e ensino-medio-segundo-grau pela EEEFM de Baraúna(2008). Atualmente é Professor da EEEMP Severino Pereira Gomes. Tem experiência na área de Química. Atuando principalmente nos seguintes temas: Eletrodeposição, corrosão, metodologia de superfície de resposta, liga Ni-Co-Fe.

### **JOSÉ LUIZ VIEIRA NETO**

Possui Graduação (2004), Mestrado (2007) e Doutorado (2011) em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Foi Professor na Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ) de 2012 a 2013. Desde 2013 é Professor de Magistério Superior na Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM). Possui experiência nas áreas de Processos de separação e mistura; Escoamento multifásico granular (leito fixo, leito de jorro e leito fluidizado); Simulações pela técnica de Fluidodinâmica Computacional (CFD) e por Elementos Discretos (DEM); Secagem de biomassas (resíduos e frutas), secagem e granulação de fertilizantes, secadores solares, extração sustentável de óleos essenciais, e ainda, escoamentos em seções anulares.

### **JULIO CESAR DE ALMEIDA NASCIMENTO**

Graduando em Bacharelado em Química Industrial pela Universidade Federal da Paraíba UFPB com aprofundamento na área de tecnologia de cosméticos e saneantes com atuação na Monitoria de Tecnologia e Gestão de Cosméticos e Saneantes, realizando atividades na área de pesquisa e desenvolvimento juntamente com controle e gestão da qualidade - Duração : 2 anos e Assistente de Laboratório de Produtos Fermentos e Destilados, realizando atividades na área de produção, análise e controle de qualidade de bebidas e produtos fermentados - Duração: 1 ano

### **JULYANE DA ROCHA SANTOS**

Possui Graduação (2014) e Mestrado (2018) em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alagoas, especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Faculdade de Tecnologia de Alagoas (FAT) e atualmente cursa Doutorado em Materiais pela Universidade Federal de Alagoas. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Síntese de Catalisadores.

### **LAURA PLAZAS TOVAR**

Formada em Engenharia Química pela Universidade Industrial de Santander (Colômbia, 2007) e diploma revalidado no ano de 2015 pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2008). Possui doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas com conclusão em 2012. Atualmente, atua como Professora Adjunta A nível I do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP.

### **LEILA MARIA AGUILERA CAMPOS**

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1981) e, em Licenciatura em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (1990). Especialização em Didática do Ensino Superior pela Faculdade Montenegro. Mestre e doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia (2010 e 2017). Atualmente, sócia do Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação, professora do curso de engenharia da Universidade Salvador e orientadora no Programa de Pós-graduação da UNIFACS, no Mestrado em Energia. Experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em transformação de biomassa, meio ambiente e energia, atuando com diversas biomassas, a saber: bagaço de cana de açúcar, cana energia, mesocarpo do

coco, sisal, folha da bananeira, desde o pré-tratamento até a produção de etanol de segunda geração.

### **LETÍCIA PEREIRA ALMEIDA**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Amapá (2016) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2019). Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Engenharia de Bioprocessos, atuando principalmente nos seguintes temas: fermentação extrativa, bioetanol e integração de processos.

### **LOURDELENA DE ALMEIDA DA SILVA**

Graduada em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Amapá - UEAP (2016). Participou de projeto de pesquisa como bolsista de Iniciação Científica do CNPq-UEAP, trabalhando na área de modelagem hidrodinâmica no estudo da qualidade da água na bacia hidrográfica Igarapé da Fortaleza (Amapá). Foi monitora da disciplina de Química Orgânica Experimental I, para acadêmicos de Licenciatura em Química. Estagiou no Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas do Estado do Amapá - IEPA na área de técnicas de controle de qualidade para medicamentos fitoterápicos e fitocosméticos.

### **LUAN BRUNO PINHO FLORES**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Amapá (2016) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Sergipe (2018). Tem experiência em processos de separação por adsorção, síntese e caracterização de MOFs, análises químicas laboratoriais de derivados de petróleo e reaproveitamento de resíduos.

### **LUCIENE SANTOS DE CARVALHO**

Graduação em Química Bacharelado (1988) e Licenciatura em Química (1991), pela Universidade Federal da Bahia, mestrado em Química pela Universidade Federal da Bahia (2002) e doutorado em Química pela Universidade Federal da Bahia (2008). Atuou na Universidade Salvador - UNIFACS - Salvador-BA, de 1998 a 2010, como professora, pesquisadora e coordenadora de curso. Atualmente é professora associada e pesquisadora da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, (desde 2010), atuando no curso de Química do Petróleo e nos cursos de Pós-Graduação em Química - PPGQ e Mestrado Profissional em Química em Rede Nacional - PROFQUI na área de Ensino de Química. É coordenadora do Laboratório LTEN - Laboratório de Tecnologias Energéticas. Tem experiência na área de Química e Petroquímica, com ênfase em Combustíveis, Biomassa, Catálise e Adsorção. Atua principalmente em pesquisas voltadas à Conversão de Biomassas em Produtos Químicos e Petroquímicos; Síntese e Caracterização de Sílicas Mesoporosas, Zeólitas, Argilas e Carvões para Adsorção e Catálise; Caracterização de Petróleo, Combustíveis e Biocombustíveis.

### **LUIZ ANTÔNIO MAGALHÃES PONTES**

Graduação em Engenharia Química pela Escola de Química da UFRJ (1981), mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela UFRJ (1984) e doutorado em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Química (1997) da UNICAMP. Foi presidente do Centro de Inovação e Tecnologia da Unigel por 2 anos e engenheiro e gerente de P&D da Braskem (ex-Copene) por 13 anos. Foi professor titular na Universidade Salvador de 1998 a 2017, atuando como Pró-reitor de pós-graduação, pesquisa e extensão por 11 anos. Desenvolveu um trabalho junto a Secretaria de Ciência Tecnologia e Inovação SECTI para a implantação de um Centro de Estudos em Biorrefino no CEPED/Bahia. Atualmente é professor concursado adjunto da Universidade Federal da Bahia, dedicação exclusiva, presidente do Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação - IBTR, consultor ad hoc de agências de fomento e revisor de diversas revistas nacionais e internacionais. Leciona . Orienta no Programa de Pós-graduação Interinstitucional UFBA/Unifacs (Mestrado e Doutorado) - PPEQ e leciona no curso de graduação Engenharia Química da UFBA. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em petróleo e petroquímica, transformação de biomassa e meio

ambiente, atuando principalmente nos seguintes temas: reações, catalisadores, combustíveis, biocombustíveis, energia e ambiente.

### **MARCELO BORGES DE SOUSA**

Discente do curso de licenciatura em ciências naturais/Química, na universidade federal do Maranhão-UFMA campus de Grajaú; bolsista do aprimoramento acadêmico pelo programa PROAES; membro do grupo de pesquisa em ciências naturais e biotecnologia - CIENATEC; atuante na linha de biotecnologia com docagem molecular e química quântica computacional.

### **MARIA LIDIANE DA CONCEIÇÃO SILVA**

Graduanda do Curso de Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

### **MARIA LUIZA ANDRADE DA SILVA**

Graduação em Licenciatura em Química pela Universidade do Estado da Bahia (2008) , mestrado em Química Aplicada pela Universidade do Estado da Bahia (2011) e Doutorado em Química pela Universidade Federal da Bahia (2017) na área de catalisadores heterogêneos para obtenção de hidrogênio, na célula a combustível de óxido sólido. Atualmente, é Professora da Universidade Salvador - UNIFACS, atuando nos cursos de engenharias, lecionando disciplinas nas áreas de Química Geral, Inorgânica, Físico-Química, Cinética Heterogênea, Corrosão Industrial. Como pesquisadora na referida instituição, vem desenvolvendo projetos na área de catálise, heterogênea, com ênfase na síntese e caracterização de catalisadores destinados à produção de hidrogênio, desidrogenação oxidativa do etano, fotocatálise e transformação do bio-óleo. Além disso, é coordenadora do Projeto Acadêmico Interdisciplinar ARHTE, projeto de extensão da UNIFACS, que abrange os cursos de engenharias e TI da Universidade Salvador

### **MARIA ROBERTA DE OLIVEIRA PINTO**

Possui graduação em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba (1991), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (1994) e doutorado em Engenharia de Processos pela Universidade Federal da Paraíba (2004). Atualmente é professor doutor C da Universidade Estadual da Paraíba. Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Engenharia de Materiais e Metalúrgica, atuando principalmente nos seguintes temas: Biomateriais, compósitos, reciclagem, poliolefinas, propriedades mecânicas e ensino de química.

### **MELÂNIA LOPES CORNÉLIO**

Professora e pesquisadora, Adjunto III da Universidade Federal da Paraíba do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia (CT-UFPB-Campus I). Atualmente é Diretora de Transferência e Licenciamento de Tecnologia- INOVA -UFPB, onde tem a responsabilidade de possibilitar a aproximação entre os entes privados e públicos para realizar a possível transferência de tecnologia e/ou licenciamento. Tem experiência abrangente em outras áreas do conhecimento. Atuou na área educacional, como professora em ciências farmacêuticas e química possui doutorado pela Universidade de São Paulo (USP) em Química Orgânica, mestrado em Farmacologia e Química de Produtos Naturais (UFPB); também exerceu atividade como pesquisadora na área de Pesquisa, Desenvolvimento & Inovação de produtos em empresas privadas. Têm pedidos de patentes e artigos publicados em revistas científicas.

### **MELINA SAVIOLI LOPES**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (2005), mestrado, doutorado e pós-doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas respectivamente (2008), (2011),(2013). Possui experiência em processos de separação, destilação molecular, destilação molecular reativa, resíduos de petróleo, craqueamento de petróleo

e caracterização de petróleos. Atualmente é professora Adjunto da Universidade Federal de Alfenas/ UNIFAL-MG, Campus Poços de Caldas, Instituto de Ciência e Tecnologia.

### **MIGUEL SARTORI PANARO**

Engenheiro de Bioprocessos formado pela Escola de química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ). Tem experiência na área de Engenharia Química com ênfase em Bioquímica. Foi aluno de iniciação científica do Laboratório de Tecnologia Enzimática (ENZITEC) e do Laboratório Bioetanol (2013-2016). Durante esse período trabalhou com pesquisas voltadas para a produção de enzimas celulolíticas, pré-tratamento e hidrólise enzimática de biomassas vegetais. Atualmente é coordenador de Gás Natural da Secretaria de Desenvolvimento Econômico do Estado do Rio de Janeiro.

### **NAYARA DE OLIVEIRA BATISTA**

Possui graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná e mestrado em Engenharia Ambiental (PPGEA) na UTFPR - campus Apucarana/Londrina, na linha de pesquisa de saneamento ambiental.

### **OSVALDO OLIVEIRA DE ARAÚJO SILVA**

Graduando do curso de Licenciatura Plena em Química pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Atualmente, participa de Projeto de Extensão e do Programa Residência Pedagógica pela CAPES na Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

### **RENAN TEIXEIRA BAIA**

Engenheiro Químico formado pela Universidade do Estado do Amapá - UEAP (2016). Especialista em Gestão e Docência no Ensino Superior pela Faculdade de Teologia e Ciências Humanas - FATECH (2018). Mestre em Engenharia Química pelo Programa em Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) pela Universidade Federal do Pará - UFPA (2019). Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA-UFPA). Tem experiência em processos de tratamento de água, modelagem e simulação de processos, análise e caracterização mineral, lixiviação mineral e processo de separação por membrana.

### **RENATO ALEXANDRE COSTA DE SANTANA**

Possui graduação em Licenciatura em Química (2006) e graduação em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (2000), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (2003) e doutorado em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande (2007). Tem experiência no desenvolvimento e caracterização de ligas metálicas.

### **RICARDO FRANCISCO PIRES**

Formado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2005), Mestre em Engenharia Química pela mesma instituição (2007), na área de Termodinâmica aplicada a sistemas eletrolíticos. Em 2011 tornou-se Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU), na área de Termodinâmica aplicada a sistemas eletrolíticos. Tem também experiência em Termodinâmica aplicada à conservação de alimentos e aumento de tempos de prateleira de frutos e hortaliças. Exerceu por 1(um) ano atividades de pós-doutoramento na Faculdade de Engenharia Química da UFU na área de catálise com ênfase em produção de energia. Atualmente é professor adjunto II na Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM).

### **RICARDO SPOSINA SOBRAL TEIXEIRA**

Ricardo Sposina Sobral Teixeira é professor Adjunto A da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Possui graduação em Biomedicina pela UNIRIO (2004). Possui doutorado em Bioquímica pelo Instituto de Química da UFRJ (2006-2010) e realizou pós-doutorado no Laboratório Bioetanol da UFRJ (2010-2014). Atuou em atividades de pesquisa na Universidade de Kobe (2009), durante o doutorado, e no Biomass Refinery Research Center do AIST, Japão (2011), durante o pós-doutorado. Tem experiência na área de Bioquímica, com ênfase em Tecnologia Enzimática, principalmente nos seguintes temas: produção, purificação e caracterização de enzimas hidrolíticas, pré-tratamento e hidrólise de biomassas lignocelulósicas para produção de etanol de segunda geração e bioprodutos.

### **ROBSON OLIVEIRA GOES**

Graduado em Engenharia Química. Mestrando em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul atuando na área de revestimentos orgânicos aplicados sobre aço comum.

### **RODRIGO DA ROCHA OLIVIERI DE BARROS**

Engenheiro Químico formado pela Escola de química da UFRJ (2010), obteve no final de 2016 o título de Doutor em Bioquímica pelo Instituto de química da UFRJ onde também cursou o seu mestrado (2012) na mesma área. Atualmente é pesquisador no Laboratório Bioetanol / COPPE - IQ / UFRJ, coordenado pela professora Elba Bon. Possui experiência nas áreas de produção de celulases, pré-tratamento de biomassas vegetais, análise composicional de biomassas vegetais, concentração de enzimas por ultrafiltração e análise de ciclo de vida. Em 2010 foi Trainee da JICA / AIST, vivendo durante um ano no Japão. Em 2012, participou de um treinamento de 3 meses em análise de ciclo de vida (LCA) no Fraunhofer-UMSICHT, em Oberhausen, Alemanha.

### **ROGÉRIO ADELINO SOUSA**

Graduação em Química pela Universidade Federal de São Carlos (2002), Mestrado e Doutorado, ambos em Química, área de concentração em Química Analítica, pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Doutorado Sanduíche na Universidade de Coimbra (10/2007 a 04/2008). Experiência na área de Química analítica na determinação de minoxidil usando volumetria, espectrofotometria, análise por injeção em fluxo, eletroanalítica e cromatografia líquida (HPLC). Pós-doutorado pela EMBRAPA instrumentação São Carlos-São Paulo (2009 - 2010). Professor universitário no UNIFAE de 2009 a 2018. Coordenador Geral de Pós Graduação da UNIFAN.

### **RUAN SOUSA BASTOS**

Graduando em Ciências Naturais/Química pela Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Campus de Grajaú. Participou do Programa Institucional de Bolsa de iniciação a Docência - PIBID. Atualmente é bolsista do Programa de Residência Pedagógica. Membro do Grupo de Pesquisa em Ciências Naturais e Biotecnologia - CIENATEC. Atua nas linhas de Biotecnologia, Química Quântica Computacional, Química Teórica, Modelagem Molecular e Química Medicinal.

### **SCHILIENE DE OLIVEIRA MORENO**

Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Sergipe (UFS), bolsista CAPES (2018). Graduada em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Amapá- UEAP (2016), atuou durante a graduação nas áreas de pesquisa, extensão e estágio. Na iniciação científica, foi aluna bolsista do CNPq (2014-2015)

### **SELMO QUEIROZ ALMEIDA**

Graduação em Química Industrial pela Universidade Federal da Bahia (1999), Mestrado em Regulação da Indústria de Energia pela Universidade Salvador (2002) e Doutor Química Analítica na UFBA (2018) e Professor Adjunto e Coordenador Laboratórios Engenharias - Campus Federação da Universidade Salvador - UNIFACS. Gerente de Qualidade do Laboratório de Combustíveis do IBTR (UNIGEL-Camaçari-BA). Tem experiência em Química dos Combustíveis e Biocombustíveis. Cursos EAD: Competências para o Ciclo de Desenvolvimento de Inovações (UFSC), Curso Geral de Propriedade Intelectual (INPI) e Laureate Certificate in Teaching and Learning in Higher Education.

### **SHARLINE FLORENTINO DE MELO SANTOS**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (Campina Grande, 1998) mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba (Campina Grande, 2001) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2007). Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Biotecnológicos, atuando principalmente nos seguintes temas: produção de enzimas, cerveja, biossurfactantes e etanol.

### **SORAYA LIRA ALENCAR**

Possui graduação em ENGENHARIA QUÍMICA (1986), mestrado em ENGENHARIA QUÍMICA pela Universidade Federal da Paraíba (1989) e doutorado em MATERIAIS pela Universidade Federal de Alagoas (2017). Atualmente é professora da Universidade Federal de Alagoas, atuando principalmente nos seguintes temas: Reatores Químicos e Catálise.

### **SUELI TAVARES DE MELO SOUZA**

Possui graduação em Engenharia Civil pela Universidade Católica de Pernambuco (1987), pós-graduação em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Universidade Estadual de Londrina (2009), mestrado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1991) e doutorado em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1997). Atualmente é professor adjunto da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Londrina.

### **SUELY PEREIRA FREITAS**

Engenheira Química pela UFBA (1977), fez mestrado em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ (1980) e doutorado em Engenharia Nuclear e Planejamento Energético pela COPPE/ UFRJ (1990). Fez pós-doutorado na Embrapa Agroindústria de Alimentos com bolsa CNPq na área de processamento de óleos e gorduras (1991-1994) ; De 1995 a 1998 atuou como pesquisadora Visitante na Embrapa Agroindústria de Alimentos. De 1999 a 2003 foi consultora na Embrapa Agroindústria de Alimentos e atualmente é professor Associado I da EQ/UFRJ e coordena o Laboratório de Processamento de Matérias Primas Vegetais do LADEQ/EQ/UFRJ.

### **THALYNE DE ALMEIDA FERREIRA ROCHA**

Técnica em Análises de Processos Industriais pelo Instituto Federal de Alagoas, formada em Engenharia Química na Universidade Federal de Alagoas e atualmente é bolsista de doutorado do Programa Pós-graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos na linha de secagem de biomassa em leito fluidizado para a produção de combustíveis sólidos.

### **VÁDILA GIOVANA GUERRA**

Bacharel e Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Docente do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Possui experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química, atuando principalmente nos temas: Poluição do ar, limpeza de gases, equipamentos para

controle de materiais particulados, filtração de partículas micrométricas e nanométricas, lavadores de gases, precipitadores eletrostáticos, atomização de líquido e medida de tamanho de gotas.

### **VAGNER MARCELO GOMES**

Graduado em Engenharia Química pela UNIFAE (2011-2015), Mestre em Engenharia Química pela UNIFAL (2016-2018) e Licenciado Pleno em Química pela UNIFRAN (2017-2018). Possui pós-graduação em metodologia de ensino de química além de cursos técnicos em Química (2008-2009), Farmácia (2009-2010) e em Administração de Empresas (2007-2009). Tem experiência como professor de ensino médio e técnico no Centro Educacional Estadual de Tecnologia Paula Souza.

### **VERÔNICA EVANGELISTA DE LIMA**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba, graduação em Farmácia pela Universidade Estadual da Paraíba, Especialização em Engenharia de Segurança no Trabalho, mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba e doutorado em Engenharia de Processos pela Universidade Federal de Campina Grande. Atualmente é professor Associado B da Universidade Estadual da Paraíba. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos de separação por adsorção, atuando principalmente nos seguintes temas: processos de adsorção aplicados à descontaminação ambiental, educação ambiental e Engenharia de segurança no trabalho.

### **VIVIANE FONSECA CAETANO**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2007), Especialização em Engenharia Campo - Qualidade pela Universidade Federal de Pernambuco (2013), Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2010) e Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2015). Tem experiência na área de Polímeros sintéticos, Polímeros biodegradáveis, Embalagens ativas, Espectroscopia do Infravermelho e Quimiometria.

### **WAGNER ROBERTO DE OLIVEIRA PIMENTEL**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Alagoas (1997), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2001) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (2005). Atualmente é professor adjunto da Universidade Federal de Alagoas. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Engenharia Química, atuando principalmente nos seguintes temas: redes neurais artificiais, modelagem e otimização de processos, modelos cinéticos, termodinâmica do equilíbrio de fases, quimiometria.

### **WANDSON LUKAS DO NASCIMENTO AMORIM**

Bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) e Técnico em Petróleo e Gás pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - Campus Campina Grande (IFPB-CG). Foi monitor bolsista das componentes curriculares Química (IFPB-CG), Química Inorgânica I (UEPB), Química Analítica Experimental II (UEPB) e Físico-Química Experimental (UEPB) em ambas instituições e participou, como voluntário, em projetos de pesquisa (PIBIC-UEPB-CNPq) e de extensão (PROBEX\_UEPB).

### **WILDSON URSULINO LEITE**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Alagoas, mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte e doutorado em andamento na mesma instituição. Na graduação desenvolveu trabalhos relacionados ao ensino de cinética e cálculo de reatores químicos com a utilização do simulador de processos EMSO, na pós-graduação desenvolve

trabalhos na linha de pesquisa em engenharia ambiental, com ênfase em destilação solar para fins de dessalinização para dessedentação humana.

## **WILLIAS DA LUZ RODRIGUES**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (2000) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia (2002). Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Operações de separação e misturas, atuando principalmente nos seguintes temas: processos de separação seletiva, desenvolvimento de novos métodos de obtenção de bioativos (extração enzimática e com líquido pressurizado), levantamento de dados experimentais equilíbrio termodinâmico líquido-vapor de misturas binárias. Atualmente é Professor Assistente Nível IV do Quadro de Docentes do Curso de Engenharia Química da Universidade do Estado do Amapá.

Agência Brasileira do ISBN

ISBN 978-85-7042-194-4



9 788570 421944