

REVISTA

Processos Químicos

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 11
n° 22
Jul/Dez
2017

www.rpqsenai.org.br

Unidade Piloto de Destilação de Água



ISSN 1981-8521

REVISTA **Processos**
Químicos

Revista Científica da Faculdade de
Tecnologia SENAI Roberto Mange



Goiânia, v.11, n.22, ano 11, jul/dez 2017.

Pedro Alves de Oliveira

Presidente do Conselho Regional do SENAI

Paulo Vargas

Diretor Regional do SENAI

Ivone Maria Elias Moreyra

Diretora de Educação e Tecnologia

Weysler Matuzinhos de Moura

Gerente de Educação Profissional

Misclay Marjorie Correia da Silva

Diretora da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Diego Freire Vieira

Supervisor de Educação e Tecnologia

Kenia Francisca Barbosa

Coordenadora da Área de Química

Corpo Editorial

Ademir João Camargo

Anselmo Eucana de Oliveira

Carlito Lariucci

Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior

Gilberto Lúcio Benedito Aquino

Guilherme Roberto de Oliveira

Hamilton Barbosa Napolitano

Kleber Carlos Mundim

Maria Assima Bittar Gonçalves

Roberta Signini

Solemar Silva Oliveira

Valter Henrique Carvalho Silva

Revista Processos Químicos / SENAI.

Departamento Regional de Goiás - v.11,
n.22 (jul/dez 2017). Goiânia: SENAI/
DR. Gerência de Educação Profissional /
Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto
Mange, 2017.
v.: il.

Semestral
Núcleo de Material Didático da Gerência
de Educação Profissional do SENAI/DR/GO
Capa e Diagramação: diagramdesign.com.br

ISSN 1981-8521

1. Educação Profissional - Periódicos. 2.
Processos Químicos.
I. SENAI. Departamento Regional de
Goiás

CDD - 540

Tiragem: 1.500 exemplares

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange
Av. Engenheiro Roberto Mange, n° 239
Bairro Jundiá - CEP 75113-630 - Anápolis-GO
Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226
e-mail: revistapq.senai@sistefafieg.org.br

ARTIGOS CONVIDADOS

- 11 *Simulação de uma Unidade Piloto de Destilação de Água para uso em Laboratórios Químicos Empregando Energia Solar*
Camila T. Damasceno, Gustavo R. Jordão & Caridad N. Pérez
- 25 *Análise do Tratamento Químico em Carvão Ativado para Remoção do Corante Azul 5g*
Noemi H. de Melo, Maria E. O. Ferreira, Nathan F. F. Potenciano, Paulo R. Martins & Indianara C. OstroskiJul

ARTIGOS GERAIS

- 35 *Desenvolvimento e Características Nutricionais de Cookie de Canela com Adição de Bagaço de Malte Tipo Weizen*
Kainan A. Weege, Bruna R. Warmling, Carolina K. Souza & Lisiane F. Carvalho
- 41 *Materiais Cristalinos Funcionais e Desenvolvimento Tecnológico*
Agnaldo M. J. Junior, Igor L. de Andrade, Wesley F. Vaz, Eduardo C. M. Faria & Hamilton B. Napolitano
- 53 *Síntese e Caracterização Físico-Química de Derivados de Óleos Vegetais Nativos para Uso como Óleo Base Lubrificante*
Amanda S. Almeida, Paulo R. R. de Matos & José Roberto S. Politi
- 59 *Avaliação da Expressão do Antígeno 503 de Leishmania I. Chagasi por Escherichia coli M15 Utilizando Diferentes Concentrações de IPTG*
Estéfani A. Asevedo, Vitor T. I. Ribeiro & Everaldo S. dos Santos
- 63 *Estudo Estatístico Multivariado da Qualidade do ar em Localidades com Perfil Residencial e Industrial*
Taisa C. Dantas, Thainá C. Souza & Sergio M. Corrêa

- 71 *Estudo de Adsorção para Remoção do Corante Remazol Preto B em Solução Aquosa Utilizando Carvão Ativado*
Iara A. Freire, Gabriel N. C. Nova & Nelson M. L. Filho
- 77 *Estudo Cinético da Adsorção de Quinolina em Carvão Ativado de Casca de Dendê Funcionalizado Quimicamente*
Nathan F. F. Potenciano, Maria E. O. Ferreira, Christian G. Alonso & Indianara C. Ostroski
- 83 *Dimensionamento e Comparação de Estações de Tratamento de Efluentes Utilizando Lodos Ativados e Reator UASB para uma Cervejaria Artesanal*
Carolina M. Rocha, Karina S. C. Machado, Laura H. de Andrade & Emanuel M. F. Brandt
- 87 *Dimensionamento de um Reator UASB para Tratar o Vinhoto Gerado na Produção de Cachaça e Avaliação do Potencial Energético Advindo do Biogás e do Aproveitamento do Bagaço da Cana-de-Açúcar*
Thaís M. M. Leitão, Yago S. Melgaço, Ana Paula L. Pimenta, Emanuel M. F. Brandt & Marcela R. Menezes
- 91 *Estudo de Resolução Cinética do Intermediário do Crizotinibe*
Rebeca V. Neves, Alexandre S. França, Marcus V. M. Silva, Stefania P. de Souza, Raquel A. C. Leão & Rodrigo O. M. A. de Souza
- 95 *Preparação e Caracterização de Nanofibras de Celulose a partir de Bagaço de Mandioca*
Isabella S. Silvestre & Rita de Cássia Bergamasco
- 101 *Processo de Inertização do Rejeito de Perfuração de Petróleo Através do Processo de Flotação por Ar Induzido*
Beatriz I. O. Vieira, Dannielle J. Silva, Hermano G. Fernandes & Osvaldo Chivone-Filho

105 OPINIÃO

A Engenharia Química e o Meio Ambiente

Margarete Martins Pereira Ferreira

Uma publicação científica com viés tecnológico não dispensa o rigor acadêmico nem os fundamentos das boas práticas científicas. Nessa direção e alinhada à missão institucional do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), a Revista Processos Químicos (RPQ) publica o vigésimo segundo volume. Essa edição é dedicada à vigésima sétima edição do Congresso Nacional dos Estudantes de Engenharia Química (CONEEQ), realizado na Universidade Federal de Goiás (UFG), entre os dias 14 a 21 de janeiro de 2018.

No artigo convidado intitulado “Simulação de uma Unidade Piloto de Destilação de Água para uso em Laboratórios Químicos Empregando Energia Solar” foi apresentado os fundamentos da construção e modelagem de um destilador solar de água. Na sequência, o artigo “Análise do Tratamento Químico em Carvão Ativado para Remoção do Corante Azul 5g” estuda o equilíbrio de adsorção do corante reativo azul 5G utilizando carvão ativado de osso de boi bruto e tratado com NaOH, em sistemas de leito-fixo. Tem ainda o artigo geral “Materiais Cristalinos Funcionais e Desenvolvimento Tecnológico” que aborda a descrição e a metodologia para determinação estrutural de materiais sólidos cristalinos funcionais. Todos esses artigos, assim como os demais incluídos neste volume, têm forte comprometimento com a transferência de tecnologia para demandas socialmente qualificadas do setor produtivo brasileiro.

Cabe destacar que desde a sua fundação, o SENAI vem cumprindo a missão de elevar a competitividade da indústria brasileira por meio da transferência de tecnologia para demandas qualificadas da indústria brasileira. Entre as ações que efetivamente cumprem essa missão institucional, está a RPQ da Federação das Indústrias do Estado de Goiás (FIEG). Desejo a todos uma boa leitura.

Hamilton B. Napolitano
Editor da Revista Processos Químicos

Simulação de uma Unidade Piloto de Destilação de Água para uso em Laboratórios Químicos Empregando Energia Solar

Camila T. Damasceno, Gustavo R. Jordão & Caridad N. Pérez

No presente trabalho foi construído e modelado um destilador solar de água. O equipamento foi instalado no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em Goiânia ($16^{\circ}40'S$ $49^{\circ}15'W$). A escolha do destilador solar se deve à alta incidência de irradiação solar no Brasil. Com os dados de irradiação solar e usando o modelo ambiental foi determinado que 20° seria o melhor ângulo para a inclinação da cobertura do equipamento. Além disso, usando os dados de temperatura da água e da cobertura de hora em hora das 7 às 18, e o balanço de energia, proposto por Dunkle em 1961, foram calculados os coeficientes de transferência de calor, as taxas de transferência de calor e de massa e a eficiência do destilador para a cidade de Goiânia. Os resultados obtidos permitiram concluir que o coeficiente de transferência de calor de evaporação e sua taxa correspondente foram maiores do que os respectivos de convecção, a produção de água destilada no inverno e no verão foram de 0,31 e 1,51 kgm-2dia-1, respectivamente e a eficiência do destilador foi de 5,4% no inverno e 41,33% no verão. A água obtida atende aos parâmetros da Farmacopeia Brasileira e pode ser usada nos laboratórios químicos em substituição à obtida nos destiladores elétricos.

Palavras chaves: *Energia solar; destilação solar; água destilada.*

In the present work was constructed and modeling a solar distiller water pilot installation. The equipment was installed in the Institute of Chemistry of the Federal University of Goiás, in Goiânia ($16^{\circ}40'S$ $49^{\circ}15'W$). The choice of solar distiller is due to the high incidence of solar irradiation in Brazil. With the data of solar irradiation and using the environmental model it was determined that 20° would be the best angle for the coverage inclination of the equipment. Besides that, using the temperature data of water and coverage, each hour from 7 to 18, and the energy balance, proposed by Dunkle in 1961, the heat transfer coefficients, heat transfer, mass transfer rates, and the efficiency of the distiller were calculated. We conclude that the heat transfer coefficient of evaporation and its corresponding rate were higher than the respective convection, the production of distilled water in winter and summer were 0.31 and 1.51 kgm-2day- 1, respectively, and the efficiency of the distiller was 5,4% in the winter and 41,33% in the summer. The water obtained meets the parameters of the Brazilian Pharmacopoeia and can be used in chemical laboratories in substitution to that obtained in the electric distillers.

Keywords: *Solar energy; Solar distillation; distilled water.*

Introdução

O acesso à água potável no planeta tem criado grandes problemas devido a sua escassez, principalmente em países em desenvolvimento. Aproximadamente 75% da crosta terrestre está coberta por água, dela 97,5% encontra-se nos oceanos e 2,5% é água doce que se encontra na terra. Mesmo assim, somente 0,3% da água doce está ao alcance do homem e o restante está distribuída em glaciais, águas subterrâneas, rios, etc^{1,2}.

A destilação solar de água é a única tecnologia que pode ser considerada renovável, devido a que usa a energia solar como fonte de energia. Uma unidade de destilação solar é ambientalmente aceitável, de fácil operação, de baixo custo de manutenção e fácil de instalar e de controlar. Além disso, a grande vantagem da destilação solar é que pode ser utilizada em qualquer lugar devido ao baixo custo de manutenção e à tecnologia simples³. A obtenção de água destilada por meio de energia solar foi experimentada no século IV a.C. por Aristóteles para evaporar água contaminada, que após condensação foi usada como água potável. Os primeiros trabalhos documentados sobre destilação solar datam do século XVI, onde os árabes produziam água potável por este método. Em 1589 Della Porrrta usava vasos de barro expostos aos raios solares para a evaporação de água³.

Em 1872 foi instalado o primeiro destilador solar moderno em Las Salinas, Chile, para produzir água potável para os animais a partir de água salgada. Diversas unidades usando a mesma ideia, com variações geométricas, de materiais e formas de construção e de operação foram construídas depois⁴. No Egito foi instalada uma planta piloto para obter água doce a partir de água salgada pré-aquecida, antes de trocar o calor com o coletor solar⁵.

Destiladores em forma piramidal ou prisma triangular feitos em cloreto de vinilo foram testados para obtenção de água potável. A produção de água foi de 0,5 a 0,9 l/dia a um custo médio entre US \$ 0,046/l e US \$ 0,063/l. Já no Chipre e na Turquia foram usados destiladores solares inclinados para produzir água doce e quente simultaneamente para abastecimento doméstico^{7,8} e na Jordânia a destilação solar de água é usada para abastecer pequenas comunidades

com água potável⁹. Além disso, destiladores solares apresentaram também alta eficiência na remoção de mais de 99% dos contaminantes de das bactérias da água. Assim, destiladores solares de bacia única são capazes de produzir de água potável de alta qualidade a partir de água com alto grau de contaminação¹⁰.

A dessalinização da água de mar é um dos processos mais importantes para obter água potável. A destilação é o método mais prático e econômico, mas tem associado um alto custo energético devido à evaporação da água. Assim, a destilação solar torna-se atraente por causa do emprego da energia solar para a evaporação da água¹¹. Já uma das desvantagens da destilação solar é que o tempo de recuperação do investimento varia de 2,1 a 4,6 anos, mas podem ser usados em países com alta incidência de raios solares¹².

Os destiladores solares de água são classificados em passivos e ativos. Nos destiladores ativos uma parcela extra de energia é fornecida na bacia de água, para aumentar a evaporação^{2,13,14,15,16}. No caso do destilador passivo nenhum modo extra de energia é usado. Segundo Tiwari e col.14 os destiladores ativos produzem de 3 a 4 vezes mais do que os passivos. Outra desvantagem da destilação solar é sua baixa capacidade de produção. No caso dos destiladores solares passivos, a produção diária é, em média, de 1-3 kg/m²/dia, enquanto que nos destiladores solares ativos esse número sobe até cerca de 3-7 kg/m²/dia. Devido à baixa produtividade por unidade de área, a tecnologia solar requer uma grande área de instalação para produzir grandes quantidades de água destilada¹⁴.

O princípio da destilação solar é uma transposição, em escala menor, do ciclo hidrológico da água, na qual a água da superfície terrestre se evapora pela ação da radiação solar se transformando em vapor, e a seguir, se acumula e condensa em contato com as camadas mais frias, originando as chuvas⁴. Assim, o funcionamento dos destiladores solares de água se baseia no princípio de evaporação e condensação. A água é alimentada em na unidade formando uma camada fina de água na bacia. A profundidade das bacias varia de 10-20 mm (rasas) e de 100 mm ou mais (profundas). A largura das bacias varia de 1 a 2

m e o comprimento pode chegar a 100 m^{4,9}. Tiwari e col.¹⁴ concluíram que o melhor rendimento de um destilador solar passivo se obtém com bacias rasas.

A radiação solar direta e difusa ao chegar à cobertura sofre reflexão, absorção e transmissão. Após ter sido refletida e absorvida na cobertura, a radiação solar, que foi transmitida pelo meio transparente, sofre reflexão na superfície da água, absorção na camada de água e reflexão e absorção no fundo da bacia. Assim, a água contida na bacia é aquecida e evaporada em condições de saturação no interior da unidade. Nem toda a energia refletida pela água é perdida, já que uma porção desta é novamente refletida pela superfície interior da cobertura. Uma fração da energia solar absorvida pela cobertura é emitida para a água provocando, junto com a energia refletida o efeito de estufa, que possibilita o aquecimento da água a uma temperatura superior à da cobertura. A bacia de água troca calor com a cobertura por processos de transferência de calor por radiação, convecção natural e transferência simultânea de calor e massa por evaporação. Existe também perda de calor da água para o ambiente através de condução pela base e as paredes laterais da bacia. A água evaporada sobe por convecção natural até à cobertura onde é condensada na parte inferior. Uma vez condensada, a água flui por gravidade para os tanques de armazenamento localizados na extremidade inferior da cobertura. A quantidade de calor que chega à cobertura, proveniente da água, junto com a porção de energia solar absorvida pela cobertura é dissipada para a atmosfera por convecção e radiação⁴.

Dentre os parâmetros que afetam o desempenho dos destiladores solares estão a velocidade do vento, a radiação solar, a inclinação da cobertura e a temperatura ambiente², a profundidade da bacia¹⁷, o material de construção da superfície interna da cobertura¹⁸, a inclinação da cobertura, tipo de cobertura de uma ou duas pendentes e a estação do ano¹⁹ e a presença ou não de tensoativos²⁰. A diferença entre a temperatura da água, T_w , e da cobertura, T_g , é a força motriz para a transferência de calor e determina a produção de água. Para os destiladores solares passivos a única fonte de energia é a radiação solar, sendo esta sua principal desvantagem. Nos destiladores ativos, o fornecimento

de energia térmica adicional permite aumentar a taxa de evaporação e como consequência a produtividade².

A simulação, modelagem e validação dos modelos para diversos estudos de destilação solar de água faz uso de expressões com as temperaturas da água, T_w , e da cobertura, T_g , para obter o rendimento horário e a eficiência de destiladores solares com cobertura de dupla inclinação. As análises se baseiam no balanço de energia do sistema. A faixa de temperatura de operação tem efeito significativo nos coeficientes internos de transferência de calor e o emprego da temperatura da cobertura interna, T_g , conduziu a um bom ajuste entre os resultados teóricos e os experimentais. Assim, na modelagem térmica de destiladores solares devem ser empregados os dados de T_g para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor^{19,21,22}.

O rendimento e a eficiência térmica global horária de vários modelos de destiladores solares ativos foram avaliados e validados a diversas profundidades de água usando o modelo térmico do coletor de chapa plana integrado com a energia solar ativa e tubo de aquecimento evacuado²².

A associação Brasileira de Indústria Elétrica e Eletrônica publicou na sua página na internet que os valores máximos de irradiação solar são observados na parte oeste da região Nordeste, que inclui parcialmente o norte de Minas Gerais, o nordeste de Goiás e o sul de Tocantins. Assim como na região Norte, a região Centro-Oeste do Brasil recebe a maior incidência de radiação solar durante o período de seca, entre os meses de julho e setembro, período de céu claro e poucas precipitações²³.

O objetivo principal do presente trabalho foi o dimensionamento de uma unidade piloto de destilação solar de água para ser instalada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG). Outro objetivo foi a modelagem e validação do destilador fazendo uso do modelo de Dunkle simplificado, para a avaliação dos coeficientes e das taxas de transferência de calor por convecção e por evaporação, da massa de água produzida e da eficiência do destilador solar. Além disso, com a água destilada coletada no equipamento fazer a análise química para avaliar se a água obtida poderia substituir a água destilada dos destiladores elétricos.

Metodologia Experimental

MODELO AMBIENTAL E BALANÇO DE ENERGIA

O cálculo da radiação incidente no plano inclinado da superfície do destilador pela determinação da geometria solar e da variável tempo solar foi realizado usando o modelo ambiental desenvolvido por Duffie e Beckman²⁴. Com a radiação incidente foi possível analisar a composição e variação da radiação na cidade de Goiânia e prever o ângulo ideal para a construção do equipamento. Já, os coeficientes de transferência de calor por convecção e evaporação, as taxas de transferência de calor, a produção horária de água destilada e o rendimento de destilador foram obtidos usando modelo de Dunkle²⁵ para o balanço de energia no destilador solar. As Tabelas 1 e 2 apresentam as variáveis de entrada de ambos os modelos.

Tabela 1. Variáveis de entrada do modelo ambiental de Duffie e Beckman²⁴

Variável	Unidade
Altitude	km
Longitude	0
Latitude	0
Meridiano Local	0
Dia do ano (n)	-
Albedo	-
Inclinação da superfície	0
Fatores de correção para o clima tropical	
r0	-
r1	-
K	-

Tabela 2. Variáveis de entrada do modelo de Dunkle²⁵ para o balanço de energia

Variável	Unidade
Temperatura da cobertura, Tg	oC
Temperatura da água, Tw	oC
Calor latente de vaporização	J/kg
Radiação horária no plano inclinado	W/m ²
(It)	-

CONSTRUÇÃO DO DESTILADOR SOLAR

O destilador foi construído em vidro comum de 3 mm de espessura, com um ângulo de 20° de inclinação da cobertura e as medidas da bacia de água foram de 0,6x0,8x0,1m (comprimento x largura x altura). Vidros de menor espessura permitem obter maior produção de água do que vidros com espessuras maiores²⁶. O equipamento foi instalado entre os prédios I e II do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – Campus Samambaia, na cidade de Goiânia, latitude -16° 40' 43". O destilador solar. Na Figura 1 se apresenta o esquema de montagem do destilador solar, a peça que forma a vista do perfil do equipamento é a única que não tem formato retangular, as outras são retângulos de 0,1x0,8m utilizados para ligação entre a vista frontal e a posterior do aparato. Além disso, no fundo foi utilizado uma peça de 0,6x0,8m e nas coberturas, duas peças de 0,48x0,85m.

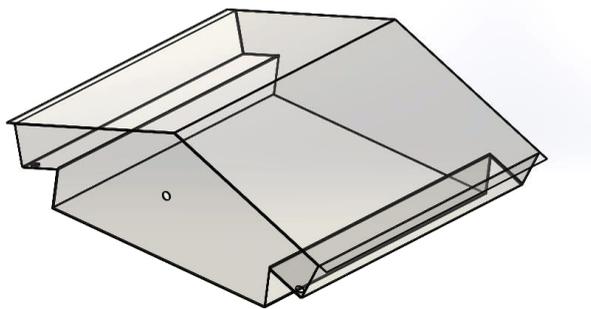


Figura 1. Esquema de montagem do destilador solar

A cobertura do destilador foi fixada com silicone à parte inferior do equipamento. No fundo da bacia que armazena água bruta foi colocada uma placa de alumínio revestida com tinta preta fosca, a fim de aumentar a absorção de energia. Um barril conectado ao destilador armazena água para manutenção do nível de água a ser destilada. Galões conectados às canaletas armazenam o destilado de ambos os lados do equipamento. O destilador foi colocado sob um suporte com tampo de madeira para que houvesse isolamento térmico. As coletas de temperatura da água e da cobertura foram realizadas entre 18/05/2016 e 07/07/2016, no inverno; e entre 20/10/2016 e 10/11/2016, no verão. Termopares do tipo K calibrados foram utilizados para registro das temperaturas da água na bacia, no teto de vidro e da temperatura ambiente. Os dados foram colhidos de hora em hora, das 8 às 18h de cada dia.

ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS

Amostras de água foram coletadas ao final de cada dia, armazenadas em recipiente hermeticamente fechado e refrigeradas para posterior análise de condutividade. O condutivímetro Schot t, modelo CG 853 foi empregado para fazer as medidas de condutividade da água coletada. Lavou-se o eletrodo com água Milli-Q e calibrou-se com solução de KCl de referência na concentração de 0,01M, em seguida prosseguiu-se com as medidas de condutividade das coletas de água destilada, tomando o devido cuidado de

lavar o eletrodo com água Milli-Q sempre que houvesse a troca da amostra.

BALANÇO DE ENERGIA

O modelo para o balanço de energia desenvolvido por Dunkle²⁵ para sistema de destilação solar foi usado para avaliar os coeficientes e as taxas de transferência de calor por convecção e por evaporação, assim como a taxa horária de água destilada produzida. De acordo com a lei da conservação de energia: a energia acumulada é igual à diferença entre a quantidade de energia que entra e que sai do volume de controle.

$$q_{entra} - q_{sai} = m_w \cdot L_w \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

Adotando um ponto de água na bacia como volume de controle tem-se:

$$\alpha \cdot \tau_c \cdot I_g = q_e + q_{r,w-g} + q_{c,w-g} + q_k + (mL)_w \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

Os subscritos e, r, c, k, w e g referem-se à evaporação, radiação, convecção, condução, água da bacia e cobertura, respectivamente. O termo τ_c representa a transmitância no vidro, α é a absorvidade no vidro, I_g é a radiação que entra na cobertura (W/m^2), L_w é o calor latente de vaporização (J/kg). A partir das definições de taxa de transferência de calor por convecção entre a água e a cobertura e a taxa de transferência de calor por radiação entre a cobertura e o ambiente, obtém-se a seguinte equação:

$$\alpha \cdot \tau_c \cdot I_g \cdot A_g + h_{tw} \cdot A_w (T_w - T_c) = m_w \cdot L_w \frac{\partial T}{\partial t} + h_{1g} \cdot A_g (T_g - T_a) \quad (3)$$

Onde A_g é a área da cobertura (m^2); A_w é a área da camada de água na bacia (m^2); h_{tw} é o coeficiente total de transferência de calor da água para a cobertura ($W/m^2 \cdot oC$). T_w é a temperatura da água oC ; T_g é a temperatura da cobertura oC . T_a é a temperatura ambiente oC . h_{1g} é o

coeficiente de transferência de calor convectivo e radiativo da cobertura para o meio ambiente (W/m². oC); **mw** é a taxa de condensação (kg/h).

O coeficiente total de transferência de calor da água para a cobertura (h_{tw}) é a soma dos coeficientes de convecção (h_{cw}), radiação (h_{rw}) e evaporação (h_{ew}). A transferência de calor e de massa num destilador ocorre simultaneamente, sendo assim, Dunkle25 sugeriu uma modificação no número de Rayleigh considerando os efeitos da flutuação (empuxo) devido às variações de densidade e ao gradiente de temperatura. Assim, na equação

$$Ra = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot L^3 \cdot \rho^2 C_p}{\mu \cdot k} \quad (3a)$$

o número de Rayleigh passa a ter uma diferença de temperatura equivalente, levando em conta as diferenças de densidade no vapor de água, dado pela Equação 4.

$$\Delta T = (T_w - T_g) + \frac{T_w(P_w - P_g)}{268,9 \cdot 10^3 - P_w} \quad (4)$$

Onde **Tw** é a temperatura da água (K); **Tg** é a temperatura da cobertura (K); **Pw** é a pressão parcial de vapor da água em função da temperatura Tw (Pa); **Pg** é a pressão parcial de vapor da água em função de Tg (Pa). Em que Pw e Pg são calculadas pelas Equações 5 e 6. O termo $T_w + 273$ e $T_g + 273$ é a conversão da temperatura em graus Celsius para temperatura absoluta.

$$P_w = \exp \left[25,317 - \left(\frac{5144}{T_w + 273} \right) \right] \quad (5)$$

$$P_g = \exp \left[25,317 - \left(\frac{5144}{T_g + 273} \right) \right] \quad (6)$$

Substituindo-se Rayleigh na equação do número de Nusselt:

$$Nu = \frac{h_{cw} \cdot L}{k} = 0,075 \cdot \left(\frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot L^3 \cdot \rho^2 C_p}{\mu \cdot k} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6a)$$

A partir da equação anterior, e adotando parâmetros físicos aplicáveis na gama de funcionamento de um destilador, Dunkle25 obteve a relação:

$$h_{cw} = 0,884 \left[(T_w - T_g) + \frac{(P_w - P_g)(T_w + 273)}{268,9 \cdot 10^3 - P_w} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

Em que as pressões são dadas em Pa, e as temperaturas em graus Celsius. A taxa de transferência de calor por convecção é dada pela Equação 8:

$$q_{cw} = h_{cw} \cdot (P_w - P_g) \quad (8)$$

O coeficiente evaporativo, h_{ew} , e o calor transferido por unidade de área e tempo por evaporação, q_{ew} , podem ser calculados a partir das Equações 9 e 10.

$$h_{ew} = 0,016273 \cdot h_{cw} \cdot \frac{P_w - P_g}{T_w - T_g} \quad (9)$$

$$q_{ew} = h_{ew}(T_w - T_c) \quad (10)$$

Desse modo, sendo L_w o calor latente de vaporização (J/kg), a taxa de transferência de massa pode ser obtida por:

$$\dot{m}_{ew} = \frac{q_{ew}}{L_w} \quad (11)$$

A eficiência do equipamento de destilação pode então ser obtida através da taxa de transferência de calor por evaporação (q_{ew}), e da radiação horária incidente na superfície do destilador (I_t) de acordo com a Equação 10.

$$\eta_i = \frac{q_{ew}}{I_t} \times 100 \quad (12)$$

Resultados e Discussão

MODELO AMBIENTAL

O estudo da radiação solar na cidade de Goiânia, onde está o maior campus da Universidade Federal de Goiás, foi realizado usando o modelo ambiental²⁴. Na Figura 2 se apresentam os resultados da radiação total no plano horizontal (I_h) - e suas componentes direta (I_d) e difusa (I_b) para a cidade de Goiânia (latitude $-16^\circ 40' 43''$) no Estado de Goiás, Brasil - durante as 24 horas dos dias 21 de junho (solstício de inverno) e 21 de dezembro (solstício de verão). O clima de Goiás é predominantemente tropical com duas estações bem definidas: verão úmido e inverno

seco. Os solstícios foram escolhidos por caracterizarem o início das duas estações características.

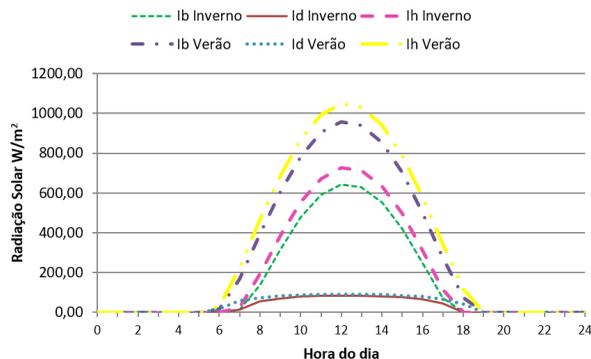


Figura 2. Radiação no plano horizontal total, e suas componentes direta e difusa, para os solstícios de inverno e verão em Goiânia.

Da Figura 2 é possível afirmar que a radiação total no verão é sempre maior que no inverno, porém, não há grandes diferenças na radiação total, havendo por tanto uma boa disponibilidade deste recurso nas duas estações. Como a radiação difusa sofre pequena alteração, a maior parcela da radiação total é referente à radiação direta. Os valores da radiação obtidos no inverno e verão para a cidade de Goiânia foram bem próximos, assim como o número de horas de sol como mostrado na Figura 3.

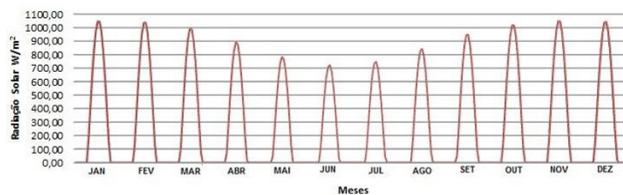


Figura 3. Radiação no plano horizontal média mensal para a cidade de Goiânia.

Na Figura 3 evidencia-se a variação da radiação solar incidente numa superfície horizontal ao longo de um dia de cada mês do ano para a cidade de Goiânia. O

comportamento observado é característico de clima Tropical, em que há uma redução nos meses de inverno e aumento nos meses de verão, porém, em ambas as estações, a radiação total incidente é alta tornando a cidade propícia para a instalação do destilador solar. Para determinar o melhor ângulo de inclinação da cobertura do destilador, foi feita uma simulação para obter a variação da radiação incidente numa superfície inclinada nos solstícios de inverno e de verão para a cidade em função do ângulo de inclinação da cobertura. Nessa simulação foram usados os ângulos de 5o, 15o, 25o, 35o e 55o para Goiânia nos solstícios de inverno e verão, e os resultados desta simulação são apresentados nas Figura 4 e 5.

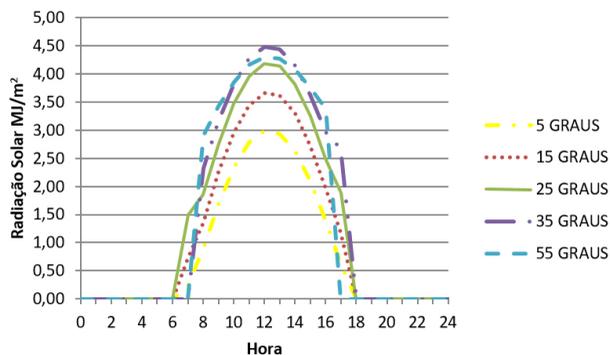


Figura 4. Radiação incidente numa superfície inclinada no solstício de inverno para a cidade de Goiânia

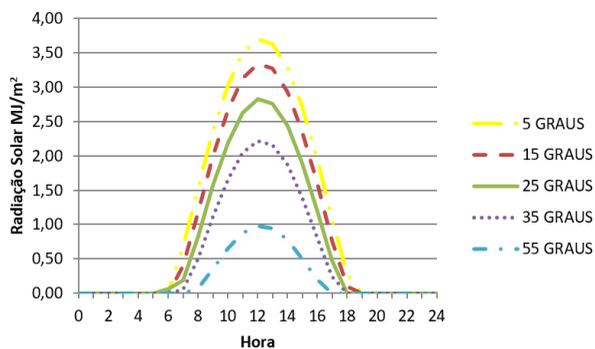


Figura 5. Radiação incidente numa superfície inclinada no solstício de verão para a cidade de Goiânia.

Dos resultados apresentados nas figuras anteriores observa-se que para o inverno, na cidade de Goiânia a cobertura com ângulo de inclinação igual a 35o recebe a maior incidência de radiação. Enquanto que no verão a radiação foi maior nas inclinações mais baixas, sobretudo o ângulo de 5o proporcionou a maior incidência de energia. Resultados similares foram obtidos por Jorge²⁷ e Singh e Tiwari²⁸. Sendo assim, para o projeto do destilador solar, tornou-se necessário definir o ângulo ótimo em que será possível coletar o maior índice de energia durante todo o ano. A Figura 6 foi construída a partir da média anual de radiação incidente numa superfície inclinada para cada ângulo estudado para a cidade de Goiânia.

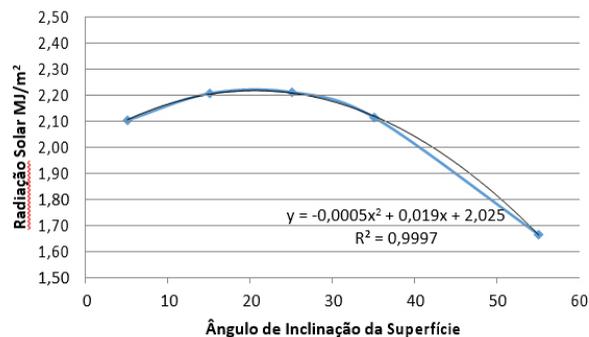


Figura 6. Influência da inclinação da superfície na radiação média anual para a cidade de Goiânia.

O ponto máximo da curva da radiação foi obtido para um ângulo de inclinação da superfície de 19,0o em Goiânia. O ângulo ótimo obtido está próximo ao ângulo da latitude da cidade em estudo -16° 40' 43". Segundo Singh e Tiwari²⁸, com o ângulo de inclinação da cobertura semelhante ao ângulo de latitude, os raios solares incidirão de forma normal à superfície durante todo o ano. O ângulo encontrado no modelo ambiental está próximo de 20°, e próximo do ângulo da latitude da cidade de Goiânia, por isso foi escolhido este ângulo, 20o, para a inclinação da cobertura e foi usado no desenho e construção do destilador.

A Figura 7 representa a radiação solar incidente num plano inclinado (It) para o ângulo de inclinação da cobertura

de 20° na cidade de Goiânia ao longo dos dias 20/05/2016 e 27/10/2016 - datas em que foram realizadas coletas de temperatura no equipamento de destilação. A radiação obtida permitiu, através do modelo de balanço de energia, calcular a eficiência do destilador.

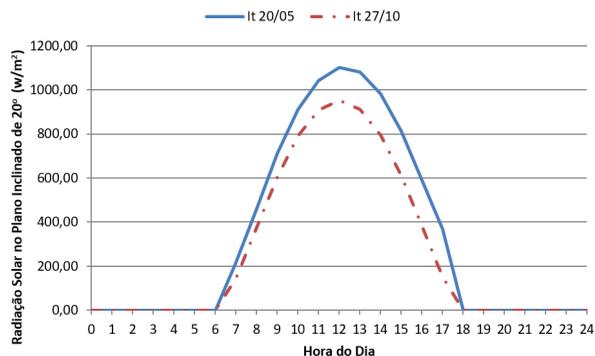


Figura 7. Radiação solar incidente no plano inclinado de 20° na cidade de Goiânia ao longo dos dias 20/05/2016 e 27/10/2016.



Figura 8. Fotografia da unidade piloto de destilação solar de água (Camila T. Damasceno) Coleta de temperatura da água e da cobertura no verão e no inverno.

CONSTRUÇÃO DO DESTILADOR SOLAR

O equipamento construído em vidro comum de 3 mm de espessura, possui dimensões de 0,6m x 0,8m (0,48 m² de área da bacia), com 0,14 m de altura, e espaço entre a superfície da bacia e o topo medindo 0,60 m, conforme representado no desenho apresentado no material suplementar. A instalação foi feita com o maior comprimento no sentido leste-oeste. De acordo com Pina²⁹, o tamanho ideal para destiladores de pequeno porte está entre 80 e 90 cm, e segundo Bezerra³⁰, as faces dos destiladores de duas águas devem estar voltadas para a nascente e poente de modo favorecer a incidência dos raios solares. A cobertura foi construída com design de duas águas, formada por duas placas de vidro de 0,48 m x 0,85 m com ângulo de inclinação de 20°. Segundo Murugavel e col. ³¹, este é o modelo ideal para locais em que a latitude é inferior à 20°. A Figura 8 a seguir mostra uma fotografia do equipamento construído e utilizado para os testes.

As temperaturas foram registradas em todos os dias de análises e, para efeito dos cálculos subsequentes, considerou-se um dia característico do inverno (20/05/2016) e outro no verão (27/10/2016). As Figuras 9 e 10 mostram os valores de temperatura da água da bacia (T_w) e da parte inferior da cobertura (T_g), de hora em hora das 8h às 18h de cada dia.

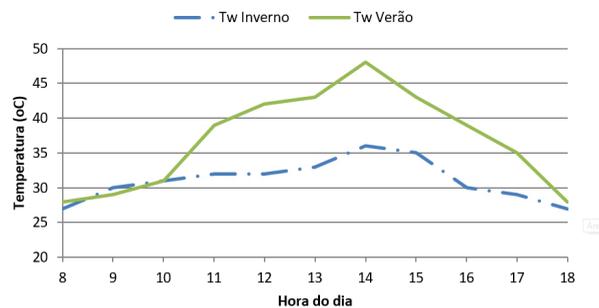


Figura 9. Temperatura da água (T_w) versus hora em dias característicos do inverno e do verão.

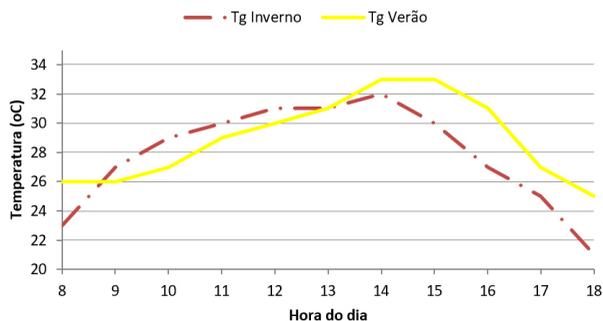


Figura 10. Temperatura interna da cobertura (Tg) versus hora em dias característicos do inverno e do verão.

Nas primeiras horas do dia as temperaturas da água na bacia (Tw) no inverno e no verão apresentaram uma diferença de apenas um grau. Porém, observou-se que no verão acontecia um grande acréscimo na temperatura da água no período das 10h às 18h, quando a intensidade da radiação solar é maior. A variação das temperaturas da água nos dois dias foi de 1oC à 12oC. Porém, a temperatura da cobertura (T_g) pouco se alterou se comparado um dia de inverno com um dia de verão, onde a variação máxima foi de 4°.

Isso se deve ao fato da temperatura ambiente (T_a), que influencia diretamente a temperatura da cobertura, não ter se alterado significativamente nos dois dias em estudo, conforme Figura 11.

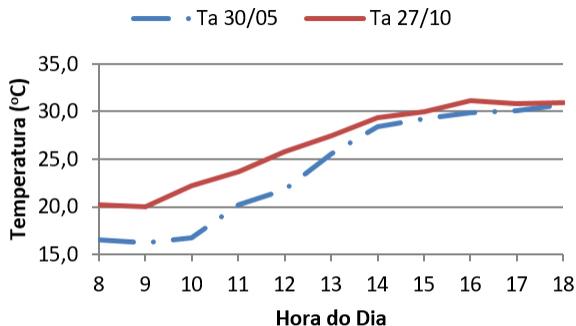


Figura 11. Variação da temperatura ambiente dos dias 30/05/2016 e 27/10/2016 para a cidade de Goiânia, segundo estação meteorológica. Fonte de dados: Instituto Nacional de Meteorologia – INMET³².

Os resultados da diferença de temperatura entre a água e a parte interna da cobertura são mostrados na Figura 12. Sendo que esta diferença é a força motriz para a transferência de calor dentro do destilador, promove a circulação por convecção, possibilita o fluxo do fluido e a condensação posterior do vapor de água no topo do equipamento. Assim, quanto maior seja essa diferença de temperatura, maior será a produção de água destilada.

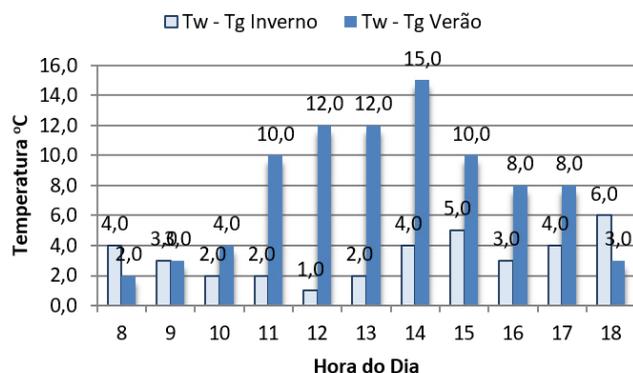


Figura 12. Diferença de temperatura entre a cobertura do destilador e a superfície da água na bacia em um dia característico de inverno e verão.

Dimri³³ avaliou o efeito da diferença de temperatura entre a cobertura e a água na bacia de um destilador projetado para Nova Deli, e observou um rendimento maior do equipamento quando foi fornecida energia extra à água na bacia, devido a maior diferença de temperatura. Para um dia de verão observou que a diferença de temperatura aumentava até às 14h e chegou a 15,0, tendo a seguir uma diminuição da diferença de temperatura nas horas posteriores. Além disso, a dependência da temperatura da água na bacia também depende da intensidade da radiação incidente. Na coleta dos dados do presente trabalho, as

menores diferenças de temperatura foram registradas nas primeiras horas do dia, o que poderia ser atribuído à perda da energia acumulada na massa de água durante a noite. A diminuição da diferença de temperatura na última hora de análise, pode ser devido à que nessas horas a radiação incidente na cobertura do destilador diminuiu consideravelmente. No inverno ocorre que a diferença de temperatura entre T_w e T_g é menor ao longo do dia devido à dois fatores: a temperatura baixa da água (consequência da menor radiação incidente), e a temperatura ambiente bem próxima da que se obtém no dia de verão.

Balço de Energia

Com as temperaturas da cobertura (T_g) e da água na bacia (T_w), coletadas durante os experimentos foram feitos os cálculos usando as Equações 7 a 11, para obter os coeficientes de transferência de calor por convecção e evaporação (h_{cw} e h_{ew} , respectivamente), a taxa de transferência de calor por convecção (q_{cw}) e por evaporação (q_{ew}), e a produção horária de água destilada (m_w). Nas Figuras 13 a 15 se apresenta o comportamento dos coeficientes e das taxas de transferência de calor por evaporação e convecção, calculados para as temperaturas de um dia de inverno e um dia de verão.

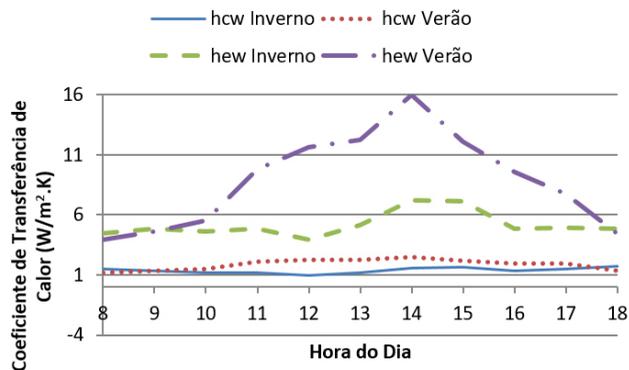


Figura 13. Coeficientes de transferência de calor por convecção e por evaporação versus hora calculado para um dia de inverno e de verão.

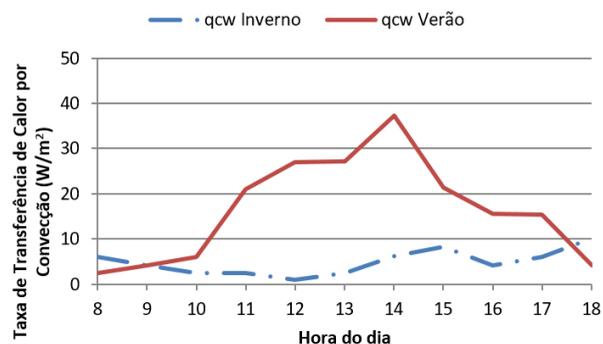


Figura 14. Taxa de transferência de calor por convecção versus hora calculada para um dia de inverno e verão.

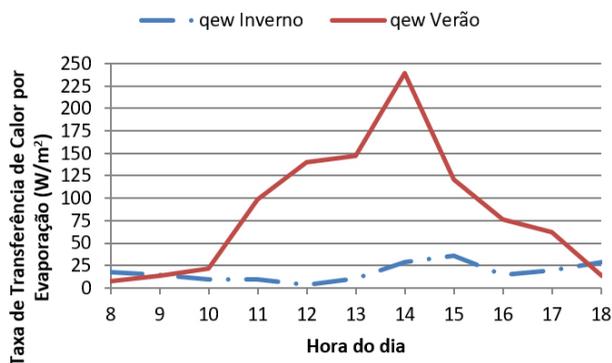


Figura 15. Taxa de transferência de calor por convecção versus hora calculada para um dia de inverno e verão.

Das figuras anteriores pode-se concluir que o coeficiente de transferência de calor de evaporação, e consequentemente, a taxa de transferência de calor por evaporação foram maiores do que o coeficiente de transferência de calor por convecção e sua respectiva taxa, em ambos os dias avaliados. Estes resultados, evidenciam que a principal forma de transferência de calor no destilador solar é devida à evaporação da água. Analisando apenas os coeficientes e as taxas de transferência de calor por convecção (Figuras 13 e 14), no inverno têm-se os maiores valores na primeira e última hora de análise, enquanto que

das 9h às 18h os maiores valores são obtidos no verão. Tal fato pode ser explicado pela diferença de temperatura entre T_w e T_g , força motriz do fluxo de calor por convecção. Com relação aos coeficientes e às taxas de transferência de calor por evaporação (Figuras 13 e 15), houve grande aumento no verão durante o período das 9h às 18h correspondente ao intervalo de maior incidência de radiação, demonstrando a forte dependência da transmissão de calor evaporativo com a temperatura da água.

Por fim, foi possível então prever a produção de água destilada para cada dia em análise a partir da Equação 11, usando as medidas de temperatura T_w e T_g , e adotando o calor latente de vaporização médio da água dado em J/kg. Os resultados desses cálculos são apresentados na Figura 16.

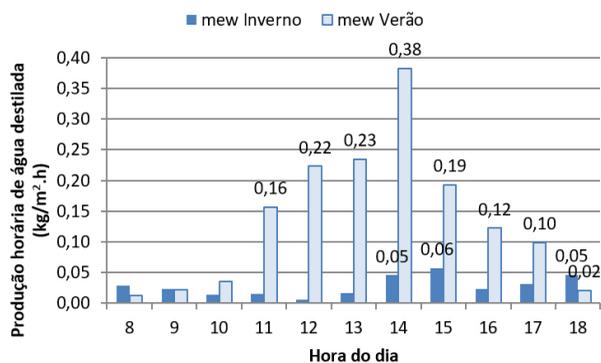


Figura 16. Produção de água destilada em um dia de inverno e verão.

A produção de água destilada no período das 8h às 18h durante o verão foi substancialmente maior do que no inverno, passando de 0,31 kg/m² para 1,51 kg/m², sendo muito próximos dos valores reportados na literatura para destiladores solares passivos com água salgada¹⁴. Sendo que o momento de maior produção foi às 14h, hora em que foi registrada a maior temperatura da água da bacia, como também a maior variação entre T_w e T_g , contribuindo para aumento da transmissão de calor por convecção e por evaporação.

A Tabela 3 mostra os valores de eficiência horária de produção de água obtida para o destilador solar para um dia de inverno e um dia de verão. O cálculo da eficiência foi feito usando a Equação 12.

Analisando os dados da Tabela 3 anterior podemos concluir que o rendimento foi muito baixo no dia de inverno, apresentando a eficiência mais altas nas primeiras e últimas horas do dia, onde a incidência da radiação é menor e diminuiu consideravelmente nas horas de maior radiação, devido a que a diferença de temperatura média no dia foi muito pequena, na faixa de 3 a 6°C, não sendo capaz de compensar o aumento da incidência da radiação sobre a massa de água, fazendo com que a eficiência diminua.

Para os dados coletados no verão, observou-se que já desde as primeiras horas do dia, a diferença de temperatura compensava o aumento da radiação e a eficiência aumentou até um valor máximo de 30,13 às 14 horas, quando começou a diminuir. As 17 horas foi observado um pico de eficiência de 41,33, que pode ser associado à diminuição da radiação incidente.

Tabela 3. Dados de radiação horária incidente na superfície inclinada (I_t), taxa de transferência de calor por evaporação (q_{ew}) e eficiência do destilador no dia de verão e inverno.

Hora	I(t)		q _{ew}		i	
	W/m ²	W/m ²	W/m ²	W/m ²	%	%
	30/mai	27/out	30/mai	27/out	30/mai	27/out
8	459,86	377,08	17,77	7,85	3,86	2,08
9	711,37	605,49	14,61	13,85	2,05	2,29
10	910,87	790,17	9,22	22,05	1,01	2,79
11	1043,94	909,33	9,72	98,31	0,93	10,81
12	1101,64	951,04	3,96	139,76	0,36	14,70
13	1080,23	911,38	10,25	147,21	0,95	16,15
14	981,44	794,08	28,73	239,25	2,93	30,13
15	812,74	610,83	35,78	121,07	4,40	19,82
16	588,65	383,16	14,61	76,66	2,48	20,01
17	366,92	150,27	19,80	62,11	5,40	41,33

Análise da Água Destilada

A análise da água utilizada para abastecer o destilador apresentou condutividade média de 66,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e resistividade de 0,0150 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. Após destilação, os valores de condutividade obtidos nas amostras analisadas foram em média 3,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, e a resistividade média de 0,26 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, sendo que todos os resultados atenderam às especificações da Farmacopeia Brasileira para água Tipo Reagente, que são: 1,0 a 5,0 mS/cm para a condutividade, e resistividade $> 0,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$. Amostras de água destilada obtidas nos destiladores de água elétricos, utilizados nos laboratórios da Universidade Federal também foram analisadas e apresentaram condutividade média de 3,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e resistividade de 0,33 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.

Após um mês de uso sem limpeza do equipamento, amostras da água da bacia do destilador foram coletadas para análise e o valor médio de condutividade obtido foi de 102,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e resistividade de 0,0098 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. Porém, mesmo com o aumento da concentração de impurezas na água da bacia, os valores de condutividade e resistividade das amostras de água destilada produzidas permaneceram dentro do padrão.

Conclusões

O uso do modelo ambiental de Duffie e Beckman²⁴ para o cálculo da radiação permitiu concluir que o ângulo de inclinação da cobertura ideal para o destilador solar de água, para ser instalado na cidade de Goiânia, é de 20o, muito próximo à latitude local. A radiação incidente local varia durante o ano na cidade de Goiânia é alta e permite o aproveitamento da energia solar para o fim desejado.

O coeficiente e a taxa de transferência de calor por evaporação são as principais formas de transmissão de calor dentro do destilador solar de água, e estes dependem do valor da temperatura da água na bacia e consequentemente da radiação incidente.

O coeficiente e a taxa de transferência de calor por convecção contribuem para a produção da água, mas não são as determinantes e dependem da diferença de temperatura entre a água da bacia e a parte interna da cobertura do destilador.

A temperatura ambiente não afeta os coeficientes e as taxas de transferência de calor por convecção e evaporação. A produção de água destilada foi maior no verão do que no inverno, o que pode ser relacionado com os valores de radiação solar incidente e a diferença entre a temperatura da água e da parte interna da cobertura. Os valores de produção obtidos foram similares aos reportados na literatura para destiladores solares passivos.

A eficiência do destilador solar foi significativamente maior no teste do mês de verão do que no do inverno, o que foi atribuído a diferença na radiação incidente nas diferentes estações do ano. A água destilada obtida no equipamento atende aos parâmetros da Farmacopeia Brasileira para água Tipo Reagente, sendo assim, pode ser usada para substituir a água destilada obtida nos destiladores elétricos.

Referências

1. Morrison, J., Morikawa, M., Murphy, M., & Schulte, P. (2009). *Water Scarcity & Climate Change: Growing Risks for Businesses & Investors*. Ceres, Pacific Institute.
2. K. Sampathkumar, T.V. Arjunan, P. Pitchandi, P. Senthilkumar; Active solar distillation—A detailed review; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 1503–1526
3. Tiwari, G. N., Singh, H. N., & Tripathi, R. (2003). Present Status of Solar Distillation. *Solar Energy*, 75, 367-373.
4. Duffie, J., & Beckman, W. (1991). *Solar Engineering of Thermal Processes* (2.^a ed.). New York: John Wiley and Sons.
5. Adel M. Abdel Dayem; Experimental and numerical performance of a multi-effect condensation–evaporation solar water distillation system; *Energy* 31 (2006) 2710–2727
6. Peter Wassouf, Tom Peska, Randeep Singh, Aliakbar Akbarzadeh; Novel and low cost designs of portable solar stills; *Desalination* 276 (2011) 294–302
7. Hikmet S. Aybar, Fuat Egelioglu, U. Atikol; An experimental study on an inclined solar water distillation system; *Desalination* 180 (2005) 285-289
8. Emrah Deniz; An Investigation of Some of the Parameters Involved in Inclined Solar Distillation Systems; *Environmental Progress & Sustainable Energy* (Vol.32, No.2), 2013
9. Imad Al-Hayek, Omar O. Badran; The effect of using different designs of solar stills on water distillation; *Desalination* 169 (2004) 121-127

10. A. Hanson, W. Zachritz, K. Stevens, L. Mimbela, R. Polka d, L. Cisneros; Distillate water quality of a single-basin solar still: laboratory and field studies; *Solar Energy* 76 (2004) 635–645
11. R. Saidura, E.T. Elceevvadia, S. Mekhilefb, A. Safari b, H.A. Mohammed; An overview of different distillation methods for small scale applications; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 4756– 4764
12. Iyad M. Muslih, Salan M. Abdallah, and Wafa Abu Husain; Cost Comparative Study for New Water Distillation Techniques by Solar Energy Using; *Applied Solar Energy*, 2010, Vol. 46, No. 1, pp. 8–12.
13. Rai, S. N., & Tiwari, G. N. (1982). Single Basin Solar Still Coupled with Flat Plate Collector. *Journal of Energy Conversion and Management*, 23, 145-150.
14. Tiwari, G. N., Dimri, V, & Chel, A. (2009). Parametric Study of an Active and Passive Solar Distillation System: Energy and Exergy Analysis. *Desalination*, 242, 1-18.
15. A. El-Bahi, D. Inan; A solar still with minimum inclination, coupled to an outside condenser; *Desalination* 123 (1999) 79-83
16. B. Tleimat, B., & Tleimat, M. (1993). Developments in Saline Water Distillation Technology. *Desalination*, 93, 293-296.
17. Rajesh Tripathi, G.N. Tiwari; Effect of water depth on internal heat and mass transfer for active solar distillation; *Desalination* 173 (2005) 187-200
18. R. Bhardwaj, M.V. ten Kortenaar, R.F.Mudde; Influence of condensation surface on solar distillation; *Desalination* 326 (2013) 37–45
19. Anil Kr. Tiwari and G. N. Tiwari; Annual performance analysis and thermal modelling of passive solar still for different inclinations of condensing cover; *Int. J. Energy Res.* 2007; 31:1358–1382
20. A.S. Nafeya, M.A. Mohamadb, M.A. Sharaf; Enhancement of solar water distillation process by surfactant additives; *Desalination* 220 (2008) 514–523
21. Shailendra Kumar SHUKLA and Ajeet Kumar Rai; Analytical Thermal Modelling Of Double Slope Solar Still By Using Inner Glass Cover Temperature; *Thermal Science: Vol. 12 (2008)*, No. 3, pp. 139-152
22. G. N. Tiwari,y, Vimal Dimri, Usha Singh, Arvind Chel and Bikash Sarkar; Comparative thermal performance evaluation of an active solar distillation system; *Int. J. Energy Res.* 2007; 31:1465–1482
23. http://gsfotovoltaico.com.br/?page_id=70, Associação Brasileira de Indústria Elétrica e Eletrônica, Mapa de Radiação Solar no Brasil, acessado no dia 28 de maio de 2014.
24. Duffie, J. A.; Beckman, W. A. *Solar Engineering of Thermal Processes* 4ª edição, 2013. New York: John Wiley and Sons.
25. Dunkle, R.V. *Solar Water Distillation: The Roof Type Still and a Multiple Effect Diffusion Still.* 1961. International Heat Transfers Conference, ASME, Part V, University of Colorado, Boulder, 895-902, 1961.
26. Ghoneyem, A.; Ileri, A. Software to Analyze Solar Stills and an Experimental Study on the Effects of the Cover. *Desalination*, 1997. 114, p. 37- 44.
27. Jorge, B. M. J. Simulação de Processos de Destilação Solar de Água Salgada, 2011. 103f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Técnica de Lisboa – Portugal.
28. Singh, H.N.; Tiwari, G.N. Monthly Performance of Passive and Active Solar Stills for Different Indian Climatic Conditions. *Desalination*, 2004. 168, p. 145-150.
29. Pina, A. V. V., Dessalinização solar no abastecimento de água para uma família no arquipélago de Cabo Verde, 2004. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – RS/Brasil.
30. Bezerra, M. A. S. Desenvolvimento de um destilador solar para tratamento de águas de produção de petróleo com vistas a sua utilização na agricultura e geração de vapor. 2004. 106f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN.
31. Murugavel, K. K.; Chockalingam, Kn. K. S. K.; Srithar, K. Progresses in Improving the Effectiveness of the Single Basin Passive Solar Still. *Desalination*, 2008. 220, p. 677-686.
32. Instituto Nacional de Meteorologia – INMET
33. Dimri, V. et al., Effect of condensing cover material on yield of an active solar still: an experimental validation. *Desalination v. 227 (2008)*, p. 178–189

Camila T. Damasceno,
Gustavo R. Jordão &
Caridad N. Pérez*

Universidade Federal de Goiás, 74001-970, Goiânia, Goiás, Brasil.

*E-mail: carynoda@gmail.com

Análise do Tratamento Químico em Carvão Ativado para Remoção do Corante Azul 5g

Noemi H. de Melo, Maria E. O. Ferreira, Nathan F. F. Potenciano,
Paulo R. Martins & Indianara C. Ostroski

A maioria dos estudos em adsorção são realizados em sistemas batelada, que são limitados a escala laboratorial e tem menor aplicação nos processos industriais. Os leitos fixos são particularmente interessantes devido à sua fácil operação e possibilidade de regeneração sem que o leito seja desmontado. Assim, o presente trabalho teve por objetivo estudar o equilíbrio de adsorção do corante reativo azul 5G utilizando carvão ativado de osso de boi bruto e tratado com NaOH, em sistemas de leito-fixos. Testes dinâmicos foram realizados com o fluxo ascendente em coluna, a 30 °C e diâmetro médio de partícula de 0,0765 mm. A vazão ótima de trabalho encontrada para ambos os adsorventes foi de 2 mL min⁻¹. As isotermas foram obtidas pelo balanço de massa nas curvas de ruptura, e foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. O carvão ativado de osso de boi demonstrou ter potencial para ser usado como um adsorvente alternativo na remoção do corante azul 5G presente em efluentes têxteis. E na adsorção também foi verificado que a funcionalização da superfície química do carvão não foi significativa no processo.

Palavras-chave: *Adsorção; Leito Fixo; Funcionalização.*

The majority of adsorption studies have been carried out in batch models, which are limited to a laboratory scale and has less application in industrial processes. The fixed beds are particularly interesting due to their easy operation and possibility of regeneration without the bed being dismantled. Thus, the present work had the objective of studying the adsorption equilibrium of reactive blue 5G dye by using raw bone char and its NaOH treated form in bed-fixed system. Dynamic tests were performed with the column flow rising at 30 °C and mean particle diameter of 0.0765 mm. The optimum flow-rate found for both adsorbents was 2 mL min⁻¹. The dynamic isotherms were obtained by the mass balance in the rupture curves, and were adjusted to the Langmuir and Freundlich models. Bone char demonstrated potential to be used as an alternative adsorbent in the removal of blue 5G dye present in textile effluents. And in the adsorption it was also verified that the functionalization of the chemical surface of the adsorbent was not significant in the process.

Keywords: *Adsorption; Fixed Bed; Functionalization.*

Introdução

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia brasileira. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção (Abit), em 2016 a produção média têxtil foi de 1,7 milhão de toneladas, colocando o país como o quinto maior produtor deste setor do mundo¹. Os resultados promissores fazem com que haja cada vez mais investimentos no setor têxtil, com o objetivo de atingir um desenvolvimento e um faturamento adequados para competir no mercado externo.

Entretanto, do ponto de vista ambiental, o setor é considerado potencialmente poluidor. Os efluentes gerados nos processos da indústria têxtil apresentam uma carga de cor muito elevada devido ao uso de corantes e sua baixa fixação nas fibras durante processo de tingimento. Além de problemas estéticos, a alteração na cor decorre na redução da penetração da luz e conseqüentemente comprometimento da vida aquática². Por isso, tais efluentes devem ser tratados conforme procedimentos estabelecidos por normas e leis antes do descarte nos corpos hídricos³.

Os tratamentos usualmente aplicados na remoção de corantes sintéticos em efluentes envolvem o uso de tecnologias tais como separação por membranas, oxidação eletroquímica, foto-oxidação, adsorção, coagulação e tratamentos biológicos envolvendo enzimas^{4,5}. A adsorção se destaca dentre estas técnicas devido a sua simplicidade e elevada eficiência^{6,7}.

A adsorção é descrita por Ruthven (1984)⁸ como uma operação de transferência de massa, na qual se explora a capacidade de certos sólidos (adsorventes) em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos.

Diversos adsorventes têm sido testados com o objetivo de reduzir a concentração de corantes em efluentes aquosos⁹⁻¹⁶. Dentre esses materiais, os carvões ativados têm se mostrado muito eficientes, pois apresentam elevada capacidade de adsorção para vários compostos orgânicos. Isso se dá, principalmente porque possuem uma estrutura de poros altamente desenvolvida, elevada área superficial, baixa

densidade e alta resistência química. A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado agente precursor, pode ser transformado em carvão ativado. É o caso do carvão ativado de osso de boi, obtido a partir da pirólise de resíduos de osso bovino.

O carvão ativado de osso de boi é um adsorvente alternativo, composto principalmente de hidroxiapatita (70-76%), carbonato de cálcio (7-9%) e uma fase de carbono amorfo (9-11%)¹⁷⁻¹⁹. Apresenta propriedades atraentes para tratamento e purificação de água e vários autores relataram sua aplicação geral na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos^{17,19-23}. No entanto, são poucos os estudos que relataram a remoção de corantes em efluentes têxteis usando o adsorvente em questão²⁴⁻²⁷.

Os estudos em adsorção podem ser realizados tanto em sistemas batelada quanto em colunas de leito fixo. Este último é interessante devido à facilidade de operação e à possibilidade de regeneração sem que o leito seja desmontado²⁸. Desta forma, o objetivo deste trabalho é realizar um estudo do mecanismo de adsorção do corante reativo Azul 5G em carvão ativado de osso de boi puro e tratado quimicamente com solução de hidróxido de sódio (NaOH), utilizando sistema de leito fixo. O corante reativo azul 5G é conhecido por ser muito utilizado no tingimento de algodão e em lavanderias industriais, no tingimento do jeans.

Materiais e Métodos

ADSORVENTE E ADSORVATO

Para a realização dos experimentos utilizou-se efluente sintético preparado com o corante reativo Azul 5G, o qual é produzido pela Texpal Indústria Química S/A. O corante foi utilizado sem tratamento prévio e as soluções foram feitas utilizando-se água destilada. Para a determinação da concentração de corante nas amostras foi utilizado um espectrofotômetro e comprimento de onda igual a 600 nm.

O adsorvente utilizado nos ensaios para a remoção do corante foi o carvão ativado de osso de boi, doado pela Bonechar Carvão do Brasil Ltda. A determinação do diâmetro de partícula médio do adsorvente foi feita por

peneiramento. Neste trabalho utilizou-se o diâmetro de partícula igual a de 0,0765mm.

TRATAMENTO DO CARVÃO

Duas amostras diferentes de carvão ativado foram consideradas nesse trabalho: o carvão de osso de boi puro (COB) e o carvão de osso de boi funcionalizado quimicamente com solução de hidróxido de sódio (COT). Para isso, preparou-se 100 mL de uma solução de NaOH_2 mol L^{-1} , à qual foram adicionados 20 g de carvão ativado de osso de boi. Posteriormente, a solução foi submetida a um processo de agitação numa incubadora shaker da marca Ethik modelo 430/RBD, por um período de 48 h e a temperatura constante de 30 °C. Finalizado tal procedimento, o carvão foi, então, filtrado e, em seguida, seco em estufa durante 48 h. As caracterizações físicas e químicas das amostras do carvão bruto e tratado foram realizadas e os resultados podem ser consultados em Winter et al. (2016)²⁹.

PREPARAÇÃO E OPERAÇÃO DAS COLUNAS DE LEITO FIXO

Para os ensaios em coluna com leito fixo, foi utilizado um módulo que consiste em dois reservatórios para soluções de corante (alimentação) e um para água destilada, usada na lavagem do leito e das mangueiras, e no ajuste de vazão. Há também duas bombas peristálticas (ColeParmer) que alimentam as colunas, cujo diâmetro interno é de 0,9 cm, além de um banho termostático (Solab) que alimenta as camisas das colunas, mantendo a temperatura constante. O esquema da unidade de adsorção é mostrado na Figura 1.

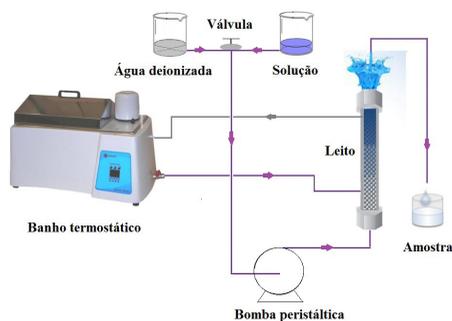


Figura 1. Unidade experimental.

Montou-se o leito de forma que um terço da coluna fosse preenchida com esferas de vidro de diâmetro aproximado de 3,94 mm. Isto foi feito para sustento do leito e para criar uma zona de normalização do fluxo em sua entrada. Logo após, colocou-se um pequeno pedaço de algodão em cima das esferas, com o objetivo de impedir que o carvão ativado penetrasse entre elas. Adicionou-se 1 g de adsorvente por cima do algodão, o qual foi coberto com outro pedaço de algodão, e completou-se a coluna com esferas de vidro. A altura do carvão na coluna foi de 2,5 cm e a temperatura do banho foi ajustada em 30 °C.

ESTUDO DA VAZÃO ÓTIMA DE OPERAÇÃO

Para a obtenção da vazão ótima do corante Azul 5G, avaliou-se vazões as de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL min^{-1} , utilizando-se concentrações fixas de alimentação iguais a 55 e 173 mg L^{-1} para o COB e COT, respectivamente. Assim, foram construídas curvas de ruptura, a partir das quais foram calculados os parâmetros de transferência de massa³⁰.

No processo de adsorção, os parâmetros de transferência de massa são extremamente importantes, uma vez que por meio deles é possível verificar se o processo é favorável ou não. Um dos principais parâmetros é o comprimento da zona de transferência de massa (*ZTM*), que pode ser calculado por meio da Eq. (1)³⁰:

$$ZTM = (1 - \tau) H_t \quad (1)$$

em que H_t é a altura total do leito e $\tau = t_u/t_t$, sendo este parâmetro considerado como a fração do comprimento útil da coluna até o ponto de ruptura (PR). O tempo equivalente à capacidade útil da coluna (t_u) e o tempo equivalente à capacidade total do leito (t_t), podem ser obtidos, respectivamente, pelas Equações (2) e (3):

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0}\right) dt \quad (2)$$

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0}\right) dt \quad (3)$$

em que o limite de integração t_b , na Eq. 2, é o tempo de ruptura, que corresponde ao tempo em que se atinge o ponto de ruptura, isto é, 5% da concentração inicial do soluto ($C_b = 0,05C_0$)³¹. Os termos C_0 e C_{out} correspondem as concentrações de alimentação e da saída da coluna em $mg L^{-1}$, respectivamente.

Outro parâmetro pertinente a ser analisado é o tempo de resistência médio (\bar{t}):

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (4)$$

em que $E(t)$ é a distribuição do tempo de resistência do fluido, que é calculado pela derivação da curva de ruptura do processo de adsorção dada por $F(t)$ nas Equações (5) e (6):

$$E = \frac{dF}{dt} \quad (5)$$

$$F = \frac{C_{out}}{C_0} \quad (6)$$

A relação entre a condição operacional ideal e a condição real é dada pela razão operacional (R_0). Valores mais próximos de zero indicam que a condição operacional se encontra mais próxima da ideal. Esta análise fornece as condições mínimas

de resistências difusionais. A razão operacional é dada pela Eq. (7) como mostrada em Pereira *et al.* (2006)³²:

$$R_0 = \left| \frac{\bar{t} - t_u}{t_u} \right| \quad (7)$$

Posteriormente, também analisou-se a capacidade dinâmica da coluna, que é a quantidade de corante retida no leito até o ponto de ruptura. A Eq. (8) fornece este parâmetro³³:

$$U_i^{t_b} = \frac{C_0 \cdot Q}{1000 \cdot m_s} t_u \quad (8)$$

em que Q é a vazão volumétrica da solução de corante em $mL min^{-1}$ e M_s é a massa de adsorvente em gramas.

Isotermas de adsorção

Com a vazão ótima de trabalho determinada em cada sistema, obteve-se os dados de equilíbrio para a adsorção do corante em COB e COT. A unidade experimental, assim como o procedimento de montagem e operação das colunas foram os mesmos para o ajuste da vazão, conforme apresentados na seção anterior.

Para este estudo, variou-se a concentração de alimentação de $10 mg L^{-1}$ à $275 mg L^{-1}$, e a temperatura foi fixada a $30 ^\circ C$. Da mesma forma como na determinação da vazão ótima, os ensaios para construção das curvas de ruptura foram realizados até a completa saturação do leito. Por meio da Eq. (9), calculou-se a quantidade de corante adsorvido (q_e) ao longo da coluna de leito fixo pelo carvão ativado em cada uma das concentrações avaliadas:

$$q_e = \frac{C_0 Q}{1000 \cdot m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0}\right) dt \quad (9)$$

A partir dos dados de q_e calculados, em função das concentrações de alimentação (C_0) utilizadas, os mesmos foram ajustados pelos modelos de Freundlich e Langmuir. O modelo de Langmuir é representado pela Eq. (10), em que K_L e q_{max} são as constantes relacionadas respectivamente com a energia livre de adsorção e a máxima adsorção possível:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (10)$$

O parâmetro R_L , permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela Eq. (11):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

A isoterma é desfavorável quando $R_L > 1$, linear quando $RL = 1$, favorável se $R_L < 1$ e irreversível se $R_L = 0$.

O modelo da isoterma de Freundlich é descrito pela Eq. (12), em que K_F e n são as constantes e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

Resultados e Discussão

ESTUDO DO EFEITO DA VAZÃO VOLUMÉTRICA

As curvas de ruptura obtidas com a variação de vazão para ambos os adsorventes são apresentadas na Figura 2. A saturação para as vazões de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL min⁻¹ ocorreu em 740, 470, 390, 210, 105 e 50 minutos para o COB, e em 360, 180, 150, 120, 105 e 90 min para o COT,

respectivamente. Desta forma, observa-se que o aumento da vazão de alimentação conduziu a uma saturação mais rápida dos adsorventes, comportamento este que já era esperado. Nas Figuras 2a e 2b é possível ainda observar que na maioria dos casos, com a aumento da vazão, o tempo de ruptura também diminui. Isso porque, segundo Geankoplis (1993)³⁴, o aumento da vazão acarreta em alterações nas resistências difusionais, diminuindo o tempo de contato do adsorvente com o adsorvato. Além disso, observa-se que as curvas de ruptura não apresentam a mesma inclinação nos dois sistemas, indicando que o mecanismo de retenção nos diferentes adsorventes não é o mesmo. Discussões sobre esses comportamentos distintos entre o carvão ativado de osso de boi tratado e não tratado serão abordadas no próximo item.

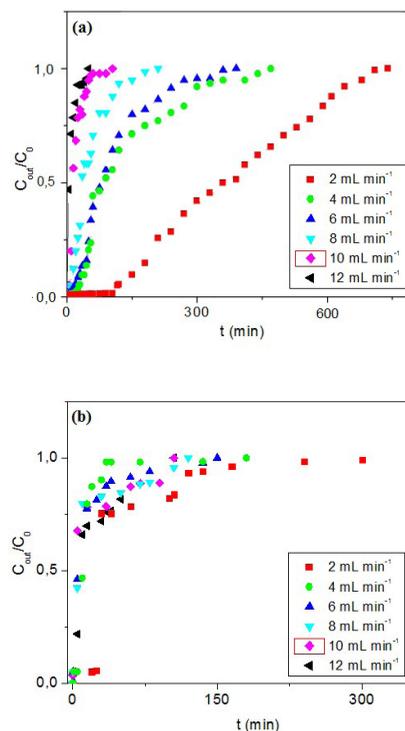


Figura 2. Curvas de ruptura para diferentes vazões (a) COB (b) COT.

Na Tabela 1 são reportados os valores calculados para o comprimento de zona de transferência de massa (*ZTM*), razão operacional (R_0), a porcentagem do leito ocupado (ZTM/H_i) e capacidade dinâmica da coluna (U_i^{tb}), em cada uma das vazões estudadas para os adsorventes em questão. Observa-se que para ambos a *ZTM* não ocupa a totalidade do leito de carvão em nenhuma das vazões estudadas. Para o COB, a maior razão ZTM/H_i foi obtida na vazão de 12 mL min⁻¹, com 95,20 %. Na vazão de 2 mL min⁻¹ observa-se o menor comprimento de *ZTM*, indicando uma razão de 69,60 %. Já para o COT, a vazão que levou a uma maior razão ZTM/H_i foi a de 10 mL min⁻¹, indicando que 98,08 % do leito foram ocupados, contra 62,12 % para a 2 mL min⁻¹, vazão na qual também observa-se o menor comprimento da *ZTM*.

De acordo com Vijayaraghavan et al. (2005)³⁵, o aumento da vazão resulta em redução da resistência à transferência de massa. A partir de um determinado ponto este efeito não é significativo e, portanto, existe uma vazão ótima de trabalho que pode ser determinada. Assim, o aumento da vazão propicia a diminuição do comprimento de *ZTM* até a vazão ótima e a partir daí, o comprimento da *ZTM* volta a aumentar. Acredita-se que, nestas condições, as resistências difusionais não são inversamente proporcionais ao aumento da vazão.

Segundo Song et al. (2016)³⁶, a capacidade de retenção até o ponto de ruptura pode diminuir com o aumento da vazão. Para vazões menores, a quantidade retida é maior,

pois diminui-se a *ZTM*. Isto pode ser explicado pois, com o aumento da vazão, diminui-se o tempo de contato entre as moléculas de corante e os sítios de adsorção do carvão, o que diminui o tempo necessário para ocorrer a difusão.

Para ambos os carvões, na vazão de 2 mL min⁻¹, tem-se o maior valor de U_i^{tb} , o que indica uma alta taxa de retenção de corante nesta vazão. À medida que se aumenta a vazão, há decréscimo desse parâmetro. Tal fato mostra que o corante azul 5 G necessita de um tempo de contato relativamente grande para vencer os problemas estéricos decorrentes da difusão em adsorventes mesoporosos. Observa-se ainda que a quantidade retida de corante até o tempo de saturação é ligeiramente maior para o COT em todas as vazões, mesmo utilizando concentrações bem mais altas para o COT.

Além disso, valores de R_0 para a menor vazão indicam uma condição ideal de trabalho, ou seja, de mínima resistência difusional³⁷. Assim, a vazão ótima de trabalho, isto é, a que minimiza os efeitos difusionais dos leitos foi a vazão de 2 mL min⁻¹ em ambos sistemas.

Isoterma Dinâmica de Adsorção

Com a vazão ótima fixada em 2 mL min⁻¹, e variando-se as concentrações, obteve-se curvas de ruptura em 30 °C. Os resultados mostraram que o aumento da concentração proporciona uma diminuição no tempo de saturação do leito. Este fenômeno é comum para leitos fixos, uma vez que já

Tabela 1. Parâmetros de transferência de massa para a adsorção do corante Azul 5G em COB e COT associados às suas respectivas vazões volumétricas.

Vazão volumétrica (mL min ⁻¹)	COB	COT	COB	COT	COB	COT	COB	COT
	ZTM (cm)		R0		Leito ocupado (%)		U _i ^{tb} (mg g ⁻¹)	
2	1,74	1,55	2,34	1,94	69,60	62,12	12,98	13,02
4	1,97	2,31	4,06	13,42	78,80	92,48	6,24	7,36
6	2,10	2,43	5,33	37,09	84,00	97,00	5,71	6,19
8	2,00	2,42	4,30	35,45	80,00	96,96	4,70	5,34
10	1,77	2,45	2,47	56,20	70,80	98,08	3,40	4,98
12	2,38	2,37	3,44	18,82	95,20	94,80	0,31	2,33

foi observado para diferentes adsorventes e adsorvatos³⁸⁻⁴⁰.

A Figura 3 apresenta os dados experimentais de equilíbrio correlacionados aos modelos de Langmuir e Freundlich para ambos os adsorventes. Segundo classificação de Giles *et al.* (1960)⁴¹, a partir dos dados experimentais é possível observar um comportamento de isoterma do tipo L, subgrupo 1, no qual a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução no início da curva. A curvatura inicial voltada para baixo, indica uma diminuição da disponibilidade dos sítios ativos com o aumento da concentração da solução.

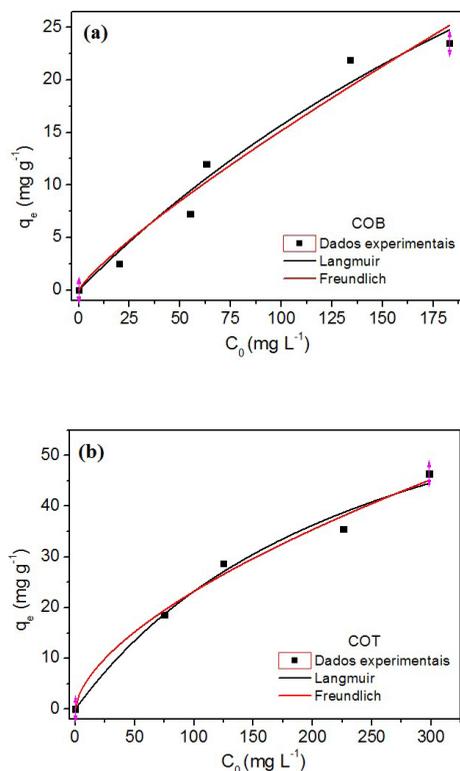


Figura 3. Isotermas de adsorção do corante Azul 5G ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich para (a) COB (b) COT.

A análise dos parâmetros e coeficientes de correlação (R^2) apresentados na Tabela 2 para o COB e COT demonstram que tanto a isoterma de Langmuir quanto a de Freundlich representam satisfatoriamente os dados experimentais de equilíbrio, pois ambos os coeficientes são valores próximos à 1. No entanto, o modelo de Langmuir apresentou valores de coeficiente de correlação relativamente maiores nos dois casos. Pelo parâmetro R_L de Langmuir vê-se que adsorção do corante azul 5G em ambos os adsorventes é favorável ($0 < R_L < 1$). Adicionalmente, o parâmetro $1 < n < 10$ de Freundlich, também aponta que o processo de adsorção para o corante azul 5G é favorável⁴².

O melhor ajuste ao modelo da isoterma de Langmuir sugere que a adsorção do corante azul 5G nos adsorventes estudados dá-se pela formação de uma monocamada. Isto indica que têm-se um número fixo de sítios acessíveis disponíveis na superfície adsorvente, sendo que todos os sítios possuem a mesma energia. Dessa forma, cada sítio pode reter uma única molécula do corante⁴³. O modelo considera que as forças que atuam na adsorção são similares, em sua natureza, àquelas que envolvem combinação química, promovendo assim interações mais fortes entre adsorvente e adsorvato.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de adsorção.

Modelo	Parâmetros	Adsorvente	
		COB	COT
Langmuir	qmax (mg g ⁻¹)	81,25	82,83
	KL (L mg ⁻¹)	0,0024	0,0039
	RL	0,7567	0,6724
	R ²	0,9627	0,9849
Freundlich	KF ((mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n})	0,3179	1,4085
	n (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	1,19	1,64
	R ²	0,9538	0,9815

Outro parâmetro importante é o q_{\max} do modelo de Langmuir, que indica a capacidade máxima de adsorção do contaminante pelo adsorvente e pode ser utilizado para comparar sua eficiência⁴⁴. É interessante avaliar, pela análise deste parâmetro, que houve um pequeno aumento na eficiência do processo de adsorção, utilizando-se o carvão ativado de osso de boi tratado com solução de hidróxido de sódio (q_{\max} 82,83 mg g⁻¹), em detrimento do que é feito sem o tratamento (q_{\max} 81,23 mg g⁻¹).

Segundo Jain e Gogate (2017)⁴⁵, o tratamento com NaOH aumenta a capacidade adsorviva do corante devido ao aumento das atrações eletrostáticas entre o adsorvente e adsorvato. Sabe-se que o corante azul 5G possui caráter aniônico e de acordo com os autores, o tratamento básico incorpora grupos catiônicos (Na⁺), fazendo com que o corante seja adsorvido seletivamente na superfície do COT. No entanto, observou-se neste estudo, que o tratamento básico não afetou significativamente a quantidade retida de corante. Acredita-se que a diminuição da área superficial específica após o tratamento (123,3 m²/g para 83,6 m²/g)²⁹ e a consequente diminuição de poros nesse caso, afetou o processo de adsorção mais do que o aumento de grupos básicos. Isso fez com que a retenção do corante não fosse tão eficiente como o esperado. Logo, acredita-se que a quimissorção tenha se sobressaído a fisissorção no caso de adsorção do corante azul 5G em leitos fluidizados. Ou seja, a ocupação dos sítios foi mais significativa no processo de adsorção em relação as possíveis ligações em multicamadas dos grupos alcalinos com os do corante estudado.

A capacidade máxima de adsorção do carvão de osso de boi foi também comparada com a obtida por outros adsorventes, para o mesmo corante. Jesus et al. (2011)⁴⁶, obtiveram um valor de q_{\max} de 43,38 mg g⁻¹, utilizando bagaço de laranja seco como biossorvente. Já os pesquisadores Honório et al. (2015)⁴⁷ conseguiram 72,43 mg g⁻¹ de q_{\max} utilizando resíduo de casca de soja. Observa-se assim, que o valor de 81,25 mg g⁻¹ obtido para o COB neste trabalho, estabelece o uso deste adsorvente como promissor na remoção do corante azul 5G. O bom resultado obtido com o carvão ativado de osso pode ser justificado pela grande área superficial e pelo tamanho

dos poros, que proporcionam um maior número de sítios de adsorção disponíveis para uma maior remoção de moléculas de corante⁴³.

Conclusão

No presente estudo, o carvão ativado de osso de boi, em sua forma bruta e funcionalizada com NaOH, foi avaliado na adsorção do corante reativo Azul 5G, em sistemas de leito fixo. Os estudos em coluna foram realizados variando a vazão de alimentação. Foi observado que a eficiência da coluna diminuiu com o aumento da vazão, sendo 2 mL min⁻¹ a vazão ótima de trabalho encontrada para ambos os adsorventes. Os dados de equilíbrio foram melhor ajustados ao modelo de Langmuir, indicando a ocorrência de uma adsorção em monocamada. A capacidade máxima de adsorção para o COB e COT foi de 81,25 e 82,83 mg g⁻¹, respectivamente. O leve aumento de q_{\max} obtido com o tratamento básico realizado no adsorvente bruto revela que o processo de funcionalização da superfície química, com objetivo de melhorar o processo de adsorção do corante, não é viável. Ademais, o carvão ativado de osso de boi, um resíduo do processo de branqueamento do açúcar, demonstrou ser um adsorvente alternativo atraente e com potencial para ser usado na remoção do corante têxtil estudado.

Agradecimentos

Os pesquisadores são gratos à CAPES pelo auxílio financeiro.

Referências

1. ABIT. Perfil do setor. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Publicado em 2016. Acesso em: 8 out. 2017.
2. Taylor, P.; Manenti, D.R.; Trigueros, D.E.G.; Oliveira, A.P.; Borba, C.E.; Kroumov, A.D. Assessment of the banana pseudostem as low-cost biosorbent for removal of the reactive blue 5G dye. *Environ Technol.* p. 37-41, 2015.
3. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S.G. de; Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

4. Huang, Z.; Li, Y.; Chen, W.; Shi, J.; Zhang, N.; Wang, X.; Li, Z.; Gao, L.; Zhang, Y. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Mater Chem Phys*. v. 202, p. 266-276, **2017**.
5. Mittersteiner, M.; Schmitz, F.; Barcellos, I.O. Reuse of dye-colored water post-treated with industrial waste: Its adsorption kinetics and evaluation of method efficiency in cotton fabric dyeing. *J Water Process Eng*. v.17, p. 181-187, **2017**.
6. Marrakchi, F.; Khanday, W.A.; Asif, M.; Hameed, B.H. Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16. *Int J Biol Macromol*. v. 93, p. 1231-1239, **2016**.
7. Cheng, Z.; Zhang, L.; Guo, X.; Jiang, X.; Liu, R. Removal of Lissamine rhodamine B and acid orange 10 from aqueous solution using activated carbon/surfactant: Process optimization, kinetics and equilibrium. *J Taiwan Inst Chem Eng*. v. 47, p. 149-159, **2015**.
8. Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons; **1984**.
9. Goswami, M.; Phukan, P. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. *J Environ Chem Eng*. v. 5, n. 4, p. 3508-3517, **2017**.
10. Stawiński, W.; Węgrzyn, A.; Dańko, T.; Freitas, O.; Figueiredo, S.; Chmielarz, L. Acid-base treated vermiculite as high performance adsorbent: Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption, regeneration, recyclability and stability studies. *Chemosphere*. v. 173, p. 107-115, **2017**.
11. Sana, D.; Jalila, S. A comparative study of adsorption and regeneration with different agricultural wastes as adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Chinese J Chem Eng*. v. 25, n. 9, p. 1282-1287, **2017**.
12. Gupta, V.K.; Agarwal, S.; Olgun, A.; Demir, H.I.; Yola, M.L.; Atar, N. Adsorptive properties of molasses modified boron enrichment waste based nanoclay for removal of basic dyes. *J Ind Eng Chem*.v. 34, p. 244-249, **2016**.
13. Kyzas, G.Z.; Lazaridis, N.K.; Kostoglou, M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. *Chem Eng J*. v. 248, p. 327-336, **2014**.
14. Gong, J.L.; Zhang, Y.L.; Jiang, Y.; Zeng, G.M.; Cui, Z.H.; Liu, K.; Deng, C.H.; Niu, Q.Y.; Deng, J.H.; Huan, S.Y. Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Appl Surf Sci*. v. 330, p. 148-157, **2015**.
15. Mohammed, N.; Grishkewich, N.; Waeijen, H.A.; Berry, R.M.; Tam, K.C. Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed columns. *Carbohydr Polym*. v. 136, p. 1194-1202, **2016**.
16. Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F.Z.; Tounsadi, H.; Moustadraf, J.; Abdennouri, M.; Zouhri, A.; El Albani, A.; Barka, N. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resour Ind*. v. 9, p. 16-29, **2015**.
17. Mendoza-Castillo, D.I.; Bonilla-Petriciolet, A.; Jáuregui-Rincón, J. On the importance of surface chemistry and composition of Bone char for the sorption of heavy metals from aqueous solution. *Desalin Water Treat*. v. 54, n. 6, p. 1651-1662, **2015**.
18. Medellin-Castillo, N.A.; Leyva-Ramos, R.; Padilla-Ortega, E.; Perez, R.O.; Flores-Cano, J.V.; Berber-Mendoza, M.S. Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. *J Ind Eng Chem*. v.20, n. 6, p. 4014-4021, **2014**.
19. Rojas-Mayorga, C.K.; Bonilla-Petriciolet, A.; Aguayo-Villarreal, I.A.; Hernández-Montoya, V.; Moreno-Virgem, M.R.; Tovar-Gómez, R.; Montes-Morán, R. Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *J Anal Appl Pyrolysis*. v. 104, p.10-18, **2013**.
20. Ko, D.C.K.; Cheung, C.W.; Choy, K.K.H.; Porter, J.F.; McKay, G. Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere*. v.54, n. 3, p. 273-281, **2004**.
21. Chen, Y.N.; Chai, L.Y.; Shu, Y. Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution. *J Hazard Mater*. v. 160, n. 1, p. 168-172, **2008**.
22. Pan, X.; Wang, J.; Zhang, D. Sorption of cobalt to bone char: Kinetics, competitive sorption and mechanism. *Desalination*. v. 249, n. 2, p. 609-614, **2009**.
23. Reynel-Avila, H.E.; Mendoza-Castillo, D.I.; Bonilla-Petriciolet, A.; Silvestre-Albero, J. Assessment of naproxen adsorption on bone char in aqueous solutions using batch and fixed-bed processes. *J Mol Liq*. v.209, n.187-195, **2015**.
24. Ip, A.W.M.; Barford, J.P.; McKay, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. *Chem Eng J*. v. 157, n. 2-3, p. 434-442, **2010**.
25. Ip, A.W.M.; Barford, J.P.; McKay, G. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. *J Colloid Interface Sci*. v. 337, n. 1, p. 32-38, **2009**.
26. Walker, G.M.; Weatherley, L.R. Adsorption of dyes from aqueous solution - The effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. *Chem Eng J*. v. 83, n. 3, p. 201-206, **2001**.
27. Ghanizadeh, G.; Asgari, G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *React Kinet Mech Catal*. v. 102, n. 1, p. 127-142, **2011**.
28. Silva, P.H.R.; Barbosa, J.G.; Barella, R.A.; Araújo, A.B.C.; Ostroski, I.C. Comparative study of the adsorption of cadmium and zinc on

- activated bone char. *Acta Sci Technol.* v.39, n. 2, p. 215, **2017**.
29. Winter, C.; Caetano, J.N.; Araújo, A.B.C.; Chaves, A.R.; Ostroski, I.C.; Vaz, B.G.; Perez, C.N. Activated carbons for chalcone production: Claisen-Schmidt condensation reaction. *Chem Eng J.* v. 303, p. 604-610, **2016**.
 30. Geankoplis, C.J. *Transport Processes and Unit Operations*. 4th ed. USA; **2003**.
 31. McCabe, W.L.; Smith, J.C. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 6th ed. McGraw-Hill International; **2005**.
 32. Pereira, M.R.; Arroyo, P.A.; Barros, M.A.S.D.; Sanches, V.M.; da Silva, E.A.; Fonseca, I. M.; Lovera, R.G. Chromium adsorption in olive stone activated carbon. *Adsorption.* v. 12, n. 2, p. 155-162, **2006**.
 33. Gazola, F.C.; Pereira, M.R.; Barros, M.A.; Silva, E.; Arroyo, P. Removal of Cr³⁺ in fixed bed using zeolite NaY. *Chem Eng J.* v. 117, p. 253-261, **2006**.
 34. Geankoplis, C.J. *Transport Processes and Unit Operations*. 3rd ed. PTR Prentice Hall; **1993**.
 35. Vijayaraghavan, K.; Jegan, J.; Palanivelu, K.; Velan, M. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere.* v. 60, p. 419-426, **2005**.
 36. Song, S.; Hau, Y.; Saman, N.; Johari, K.; Cheu, S-C.; Kong, H.; Mat, H. Process analysis of mercury adsorption onto chemically modified rice straw in a fixed-bed adsorber. *J Environ Chem Eng.* v. 4, n. 2, p. 1685-1697, **2016**.
 37. Netpradit, S.; Thiravetyan, P.; Towprayoon, S. Evaluation of metal hydroxide sludge for reactive dye adsorption in a fixed-bed column system. *Water Res.* v. 38, p. 71-78, **2004**.
 38. Lakshmipathy, R.; Sarada, N.C. A fixed bed column study for the removal of Pb²⁺ ions by watermelon rind. *Environ Sci Water Res Technol.* v. 1, n. 2, p. 244-250, **2015**.
 39. Tamez Uddin, M.; Rukanuzzaman, M.; Maksudur Rahman Khan, M.; Akhtarul Islam, M. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study. *J Environ Manage.* v. 90, n. 11, p. 3443-3450, **2009**.
 40. Purkait, M.K.; DasGupta, S.; De, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *J Environ Manage.* v. 76, n. 2, p. 135-142, **2005**.
 41. Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S.N.; Smith, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J Chem Soc.* v. 846, n. 3973-3993, **1960**.
 42. Chandra, V.; Park, J.; Chun, Y.; Lee, J.W.; Hwang, I-C.; Kim, K.S. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano.* v. 4, n. 7 p. 3979-3986, **2010**.
 43. Sewu, D.D.; Boakye, P.; Woo, S.H. Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste. *Bioresour Technol.* v. 224, p. 206-213, **2017**.
 44. Hu, Z.P.; Gao, Z.M.; Liu, X.; Yuan, Z.Y. High-surface-area activated red mud for efficient removal of methylene blue from wastewater. *Adsorpt Sci Technol.* v. 0, p. 1-18, **2017**.
 45. Jain, S.N.; Gogate, P.R. Acid Blue 113 removal from aqueous solution using novel biosorbent based on NaOH treated and surfactant modified fallen leaves of *Prunus Dulcis*. *J Environ Chem Eng.* v. 5, n. 4, p. 3384-3394, **2017**.
 46. Jesus, A.M.D.; Romão, L.P.C.; Araújo, B.R.; Costa, A.S.; Marques, J.J. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. *Desalination.* v. 274, n. 1, p. 13-21, **2011**.
 47. Honorio, J.F.; Veit, M.T.; Cunha-Gonçalves, G.; Campos, E.A.; Fagundes-Klen, M.R. Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: Kinetics, equilibrium and influencing factors. *Water Sci Technol.* v.73, n. 5, p. 1166-1174, **2016**.

Noemi H. de Melo, Maria E. O. Ferreira, Nathan F. F. Potenciano, Paulo R. Martins & Indianara C. Ostroski*

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, CEP 74690-900 Goiânia, Goiás, Brasil.

*E-mail: indianara_ostroski@ufg.br

Desenvolvimento e Características Nutricionais de *Cookie* de Canela com Adição de Bagaço de Malte Tipo *Weizen*

Kainan A. Weege, Bruna R. Warmling, Carolina K. Souza & Lisiane F. Carvalho

Desenvolvimento e características nutricionais do biscoito com bagaço de malte *Weizen* e canela Um dos resíduos gerados na produção de cerveja é o bagaço de malte de cevada. Quando descartado incorretamente, causa danos ao meio ambiente. No entanto, bagaço de malte tem uma grande quantidade de fibras e proteínas em sua composição, tornando este resíduo grande potencial para uso em assados, como pães e biscoitos. O uso de bagaço na preparação de biscoitos, considerando sua composição físico-química, contribui para seu valor nutricional e funcional. Este estudo teve como objetivo analisar os aspectos nutricionais e características funcionais do biscoito com adição de bagaço de malte *Weizen*. A tabela nutricional prova que o biscoito é rico em fibras e proteínas e recomendado. O biscoito apresentou 7,75% de proteína por 100g e tem 0,28mg/kg de polifenóis, realizando ação antioxidante.

Palavras chave: *Bagaço de Malte; Cookie; Weizen.*

One of the wastes generated in the beer production is barley malt bagasse. When discarded incorrectly, it causes damage to the environment. However, malt bagasse has a large amount of fibers and proteins in its composition, making this residue a great potential for use in baked such as breads and *cookies*. The use of bagasse in the preparation of biscuits, considering its physico-chemical composition, contributes to its nutritional and functional value. This study aimed to analyze the nutritional and functional characteristics of *cookie* with added *Weizen* malt bagasse. The nutritional chart proves that the *cookie* is rich in fiber and protein and nutritionally recommended. The *cookie* presented 7.75% of protein per 100g and has 0.28mg/kg of polyphenols, performing antioxidant action.

Keywords: *Malt bagasse; Cookie; Weizen.*

Introdução

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de biscoitos. Tem uma produção de 1.684 mil toneladas, sendo aceito e consumido por pessoas de todas as faixas etárias¹. Sua extensa vida útil permite que sejam produzidos em grande escala e largamente distribuído². São obtidos pelo amassamento e cozimento da massa preparada com farinhas, amidos, féculas, fermentadas ou não e outras substâncias alimentícias³.

Os *cookies* são produtos de panificação de interesse comercial devido as suas características de produção, consumo, comercialização e shelf-life⁴. Quanto às características, os biscoitos devem apresentar massa crocante, com ou sem recheio ou algum revestimento, cor, aroma e sabor característico do próprio biscoito. Atualmente esses produtos têm sido desenvolvidos com a finalidade de incrementar a formulação em termos nutricionais, especialmente com relação ao teor de açúcar, fibras e proteínas, visando atender principalmente às exigências de consumidores que priorizam o consumo de alimentos mais saudáveis⁵.

Os consumidores são receptivos em relação ao consumo de novos produtos desde que os mesmos possam fazer parte de seus hábitos alimentares, apresentar qualidade e estarem aptos a competir com os produtos convencionais.

Os ingredientes utilizados na fabricação de *cookies* são o que definem sua qualidade. A formulação original do biscoito do tipo *cookie* é constituída pelos seguintes ingredientes: farinha de trigo, açúcar refinado, gordura vegetal, ovos, sal, fermento químico, chocolate e bicarbonato de sódio⁶.

O bagaço de malte é um resíduo proveniente do processo de fabricação da cerveja que adicionado aos *cookies*, proporcionam aumento de fibras e proteínas a este produto. Define-se o resíduo úmido de cervejaria como o resíduo extraído no processo de mosturação do grão de cevada maltado, massa resultante da aglutinação da casca com resíduos⁷.

O alto valor de fibras, proteínas e açúcares (Tabela 1) torna o bagaço de malte com potencial para utilização em produtos elaborados na panificação, onde o incremento

principalmente em fibras traz benefícios ao consumidor do ponto de vista nutricional e de funcionalidade⁸.

Tabela 1. Composição centesimal do bagaço de malte

Composição	Média (%)
Matéria seca	26,3
Proteína bruta	23,4
Proteína digestível	18,5
Fibra bruta	17,6
Fibra digestível	7,9
Cinzas totais	4,1
Lipídios	7,7
Amido	11,6

Quando o grão maltado é a cevada, o bagaço possui elevados teores de antioxidantes, comparado a outros cereais, por conter compostos bioativos como fitatos, vitamina E (incluindo tocofenóis e tocotrienóis) e compostos fenólicos⁹.

O valor nutricional do bagaço de malte está diretamente relacionado ao processo e ao tipo de cerveja fabricada e o tipo de malte utilizado. Fatores como a origem dos grãos e a adição ou não de outros cereais, como milho, trigo, aveia e arroz são também determinantes na composição química destes subprodutos¹⁰.

A substituição da farinha de trigo pela farinha de arroz na formulação do *cookie* é benéfica, pois a farinha de arroz apresenta aminoácidos em composição balanceada (lisina, metionina e treonina), além de ser mais digerível que o trigo¹¹. O açúcar mascavo é considerado alimento rico em sais minerais e é comumente recomendado para pessoas anêmicas, tornando-se assim melhor que o açúcar cristal¹². A substituição da gordura animal por óleo de coco contribui no valor nutricional, pois o óleo de coco é constituído por ácidos graxos saturados de cadeia média, principalmente, o ácido láurico. Além disso, o óleo de coco é rico em antioxidantes, portanto possui propriedades funcionais,

como prevenção e tratamento de doenças cardiovasculares, retardo no envelhecimento, e função estimulante do sistema imunológico¹³. A canela destaca-se por apresentar propriedades antibacterianas, antifúngicas, antioxidantes e hipoglicemiantes, além de prover de um aroma característico e também conter compostos fenólicos¹⁴.

A substituição de ingredientes da formulação melhora o desempenho do produto no mercado e beneficia o consumidor final como um alimento mais interessante, saudável e diversificado. O objetivo do trabalho consistiu em elaborar um *cookie* de malte tipo *Weizen*, oriundo do processo cervejeiro, com adição de ingredientes funcionais.

Metodologia

O bagaço de malte oriundo de Cerveja *Weizen* (Figura 1) foi obtido no Laboratório de Engenharia Bioquímica do curso de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau – FURB, após realização de aula prática de fabricação de cerveja.



Figura 1. Malte tipo *Weizen* (seco).

Fonte: Autores, 2017

O bagaço de malte tipo *Weizen* contém três tipos de malte: Malte Pilsen Alemão Globalmalt, Malte Chateau

Wheat Blanc e Malte Chateau Munich. A utilização de diversos tipos de malte na mesma formulação faz com que a cerveja produzida tenha aromas, texturas e sabores diferenciados. O bagaço de malte foi armazenado em freezer (-18°C) até sua utilização.

O *cookie* foi produzido no Laboratório de Processamentos de Alimentos da FURB. A utilização do malte úmido e não triturado levou em consideração a redução de etapas no processo industrial de fabricação do *cookie*.

A elaboração dos biscoitos foi realizada a partir de testes preliminares com o malte de cevada e em trabalhos como realizado por Rigo, et al¹⁵, resultando na formulação, apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Formulação de *cookie* com bagaço de malte

Ingredientes	Quantidade (%)
Farinha de Arroz	25,47
Açúcar Mascavo	18,22
Ovo	14,93
Bagaço de Malte	14,32
Óleo de Coco	14,15
Aveia	10,10
Sal	1,04
Fermento em Pó	0,88
Canela	0,85
Total	100

O produto foi preparado misturando-se todos os ingredientes secos e todos os úmidos em recipientes distintos. Logo após mistura da massa por 5 minutos, a mesma foi aberta e cortada em círculos de 50 mm de diâmetro e espessura de 6 mm, com aproximadamente 20g.

Os biscoitos foram assados em forno doméstico a 180°C por 20 minutos e deixados resfriar por 10 minutos. A Figura 2 apresenta os *cookies* produzidos.



Figura 2. Cookies enriquecidos com bagaço de malte

A adição de malte foi realizada de acordo com Rigo, et al¹⁵, sendo adicionado 20% de bagaço de malte em relação à farinha de arroz. Rigo, et al preparou porções de *cookies* com teores de 10, 20 e 30% de farinha de bagaço de malte em relação a farinha de trigo. A adição em alimentos deve ser feita em pequenas quantidades, entre 5 e 15%, pois grandes quantidades provocam alteração no sabor, no aroma e nas propriedades físicas do produto final. Segundo Rigo, et al, a formulação contendo 20% foi a mais bem aceita na análise sensorial e a formulação contendo 30% foi a menos aceita¹⁶.

Após desenvolvimento do *cookie*, foram realizadas análises de lipídeos, umidade e cinzas conforme métodos descritos pelo IAL (INSTITUTO ADOLFO LUTZ)¹⁷.

Para determinação de proteínas foi utilizado o método de Kjeldahl¹⁸, utilizando o fator de correção $N \times 6,25$. Para verificar a atividade antioxidante total, foi utilizada metodologia descrita por Popov e Lewin¹⁹ baseada na quimiluminescência fotoinduzida devido à auto-oxidação do luminol, reduzida pela presença de substâncias com atividade antioxidante. O conteúdo de polifenóis foi obtido através do método de Folin-Ciocalteu²⁰.

Neste estudo foi também verificada composição nutricional do *cookie* com base nas informações nutricionais dos ingredientes utilizados.

Resultados e Discussão

A Tabela 3 apresenta composição nutricional de *cookie* desenvolvido levando em consideração informações nutricionais de ingredientes utilizados (composição teórica) e com base em análises realizadas (experimental), bem como composição de um *cookie* encontrado no mercado (comercial).

Tabela 3. Composição nutricional de *cookie* desenvolvido e comercial (porção de 30 g - 2 ½)

Composição	Formulação		Comercial
	Teórica	Experimental	
Valor Energético	72 kcal	nd	131 kcal
Carboidratos	15g	10,29g	17g
Proteínas	2,0g	2,35g	1,7g
Gorduras totais	2,0g	6,0g	3,0g
Gorduras trans	0g	nd	0g
Fibra alimentar	1,0g	nd	0,8g
Sódio	164,99mg	nd	65mg

*nd: não determinado. Fonte: Autores, 2017.

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que o *cookie* com bagaço de malte apresenta maior teor de proteínas por porção quando comparado ao comercial, sendo de 2g para cada 30g de *cookie*. Além disso, o *cookie* desenvolvido apresenta menos gordura e calorias que a formulação comercial. Já em relação ao teor de sódio apresenta quantidade acima da formulação de mercado, provavelmente devido ao sódio proveniente do bagaço de malte.

Em relação a análise de polifenóis verifica-se que o *cookie* enriquecido com malte apresenta quantidade de 0,28mg/kg. Polifenóis são substâncias químicas presentes nas plantas e que desempenham ação antioxidante no organismo quando consumidos. A fonte de polifenóis é proveniente do bagaço e da canela, pois está presente na cevada e na planta *Cinamomum verum*¹⁶.

Segundo o “Guia Alimentar para a População Brasileira” do Ministério da Saúde, a ingestão diária de polifenóis chega a 759 mg/dia, valor alcançado segundo um cardápio sugestivo para adultos saudáveis (2000 kcal)²¹.

Em relação ao teor de umidade, Rigo, et al obteve um teor de umidade de aproximadamente 4,38%. A utilização do bagaço de malte úmido pode ter contribuído para o aumento da porcentagem de umidade na formulação desenvolvida. Porém a umidade de 5% não alterou as características do *cookie*.

Conclusões

O estudo demonstrou que a substituição de alguns ingredientes da formulação e a adição do bagaço de malte proporcionou o incremento de proteínas em sua composição. Através da utilização do resíduo cervejeiro, que não possui valor comercial no mercado atualmente, pode-se incrementar o valor nutricional de alimentos voltados para a alimentação humana, principalmente na panificação. Com isso, proporcionando a reutilização de recursos ambientais e aumento da qualidade de vida das pessoas. Para estudos futuros pretende-se desenvolver formulação de *cookie* com menos sal, realizar análise sensorial e verificar teor de fibras.

Agradecimentos

Agradeço a organização do congresso pela oportunidade, a Universidade Regional de Blumenau pelo apoio financeiro e no decorrer do estágio, orientadora e colaboradores do projeto que participaram direta e indiretamente.

Referências Bibliográficas

1. ABIMAPI. Associação Brasileira das Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães & Bolos Industrializados. São Paulo, 2017.

Disponível em: <<https://www.abimapi.com.br>>. Acessado em 02 de outubro de 2017.

2. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução CNNPA nº 12, de 1978.
3. Bruno, M. E. C.; Camargo, C. R. O. Enzimas proteolíticas no processamento de biscoitos e pães. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 29, n. 2, p. 170-178, 1995.
4. ABIMAPI. Associação Brasileira das Indústrias de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães & Bolos Industrializados. São Paulo, 2017. Disponível em: <<https://www.abimapi.com.br>>. Acessado em 02 de outubro de 2017.
5. Benassi, V. T.; Watanabe, E.; Lobo, A. R. Produtos de panificação com conteúdo calórico reduzido. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos, v. 19, n. 2, p. 225-242, 2001. Disponível em: <<http://revistas.ufpr.br/alimentos/article/view/1235/1035>>. Acesso em 10/11/2017.
6. Jacob, J.; Leelavathi, K. Effect of fat-type on *cookie* dough and *cookie* quality. Journal of Food Engineering, v. 79, n. 1, p. 299-305, 2007.
7. Clark, J.H.; Murphy, M.R.; Crooker, B.A. Supplying the protein need soft dairy cattle from byproducts feeds. Journal of Dairy Science, v.70, n.5, p.1092-1109, 1987.
8. Denke, M. A. Nutritional and health benefits of beer. American Journal Medicine Science. v. 5, p. 320-326, 2000.
9. Reinold, M. Manual Prático de Cervejaria. 1. ed. São Paulo : Aden, 1997.
10. Dragone, S. I. M.; Roberto, I. C. Bagaço de malte de cerveja. São Paulo: Blücher, 2010.
11. Galera, Juliana Schmidt. Substituição parcial da farinha de trigo por farinha de arroz (*Oryza sativa* L.) na produção de “sonho”—estudo modelo. 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9131/tde-22032007-103512/pt-br.php>>. Acesso em 10/11/2017.
12. El-Dash, A.; Camargo, C. O.; Diaz, N. M. Fundamentos da tecnologia de panificação. São Paulo: Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982. 400p. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/65467/1/CTAA-DOCUMENTOS-21-FUNDAMENTOS-DA-TECNOLOGIA-DE-PANIFICACAO-LV-2004-00274.pdf>>. Acesso em 10/11/2017.
13. Manohar, R. S.; Haridas-Rao, P. Effect of sugars on the rheological characteristics of biscuit dough and quality of biscuits. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 75, n. 3, p. 383-390, 1997. Disponível em: <[http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199711\)75:3%3C383::AID-JSFA891%3E3.0.CO;2-H/epdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-0010(199711)75:3%3C383::AID-JSFA891%3E3.0.CO;2-H/epdf)>. Acesso em 10/11/2017.

14. Zanardo, V. P. S.; Rambo, D. F.; Sewanke, C. H. A. Canela e seu efeito nos componentes da síndrome metabólica. *Perspectiva*, Erechim, v. 38. p. 39-48. 2014. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/1002_407.pdf>. Acesso em 10/11/2017.
15. Zenebon, O.; Pascuet, N. S. Instituto Adolfo Lutz, Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Brasília: **2005** 4 v. 1018 p
16. Alameida, A. R. Compostos bioativos do bagaço de malte: fenólicos, capacidade antioxidante in vitro e atividade antibacteriana. Curitiba, 2014. Disponível em: <<http://www.posalim.ufpr.br/Pesquisa/pdf/Disserta%20ALINE%20ROSA.pdf>>. Acesso em 10/11/2017.
17. IAL (Instituto Adolfo Lutz). Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4 ed. São Paulo: IAL, 1018p. 2008. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf>. Acesso em 10/11/2017.
18. Miranda, M.Z.; Grossmann, M.V.E.; Nabeshima, E.H. Utilization of brewer's spent grain for the production of snacks with fiber. 1. Physicochemical characteristics. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.37, p.483-493, **1994**.
19. Igor Popov; Gudrun Lewin, "Antioxidative homeostasis: characterization by means of chemoluminescent technique". *Methods in enzymology*; 300:437-356, **1999**.
20. Souza, C. K.; Licodiedoff, S.; Schmitz, F. R. W. Bertoli, S. L. Alimento de Elevado Valor Funcional Obtido do Mosto Residual da Indústria Vinícola. *Scientia Cum Industria*. V.4, N.2, 61. , 2016. Disponível em: <<http://www.ucs.br/etc/revistas/index.php/scientiacumindustria/article/view/4449/pdf>>. Acesso em 10/11/2017.
21. Brasil, Guia Alimentar Para a População Brasileira. Ministério da Saúde, Brasília – Distrito Federal; 2ª. Edição; 2014. Disponível em: <http://bvsm.sau.gov.br/bvs/publicacoes/guia_alimentar_populacao_brasileira_2ed.pdf>. Acesso em 10/11/2017.

Kainan A. Weege*, Bruna R. Warmling, Carolina K. Souza & Lisiane F. Carvalho

Universidade Regional de Blumenau (FURB), Rua São Paulo, 3250 – Itoupava Seca, Blumenau, SC, Brasil.

*E-mail: kainanweege@gmail.com

Materiais Cristalinos Funcionais e Desenvolvimento Tecnológico

Agnaldo M. J. Junior, Igor L. de Andrade, Wesley F. Vaz,
Eduardo C. M. Faria & Hamilton B. Napolitano

O estudo de novos materiais e o conhecimento estrutural da matéria é de grande importância para a ciência, neste trabalho é feita uma relação entre o estudo molecular, via difração de Raios X, através do método cristalográfico e o desenvolvimento tecnológico. É apresentado uma descrição dessa metodologia, amplamente aplicada para determinação estrutural de materiais sólido cristalinos. Assim, são demonstrados alguns exemplos de novos materiais resultantes do estudo da biodiversidade molecular.

Palavras-chave: *Cristalografia; Novos materiais; Biodiversidade Molecular.*

The study of new materials and the structural knowledge of the matter has great importance for science, in this work a relation is made between the molecular study, through diffraction of X-rays, through the crystallographic method and the technological development. A description of this methodology, widely applied for structural determination of crystalline solid materials, is presented. Thus, some examples of new materials resulting from the study of molecular biodiversity are demonstrated.

Keywords: *Crystallography; New materials; Molecular Biodiversity.*

Apresentação

O avanço tecnológico e o desenvolvimento de novos materiais estão em uma nova era, impulsionada pela busca do bem-estar humano, demandando cada vez mais dos recursos naturais. Os estudos multidisciplinares são a chave para explicar fenômenos da natureza, estruturas de novos materiais e demais características necessárias aos avanços tecnológicos gerados pelo desenvolvimento de novos produtos e processos. Tais avanços exigem uma descrição minuciosa dos materiais e de suas moléculas. Dentre os diversos métodos e técnicas, o método cristalográfico destaca-se, no que tange à acurada descrição estrutural de um composto, devido à alta resolução com que se pode descrever a densidade eletrônica^{1,2}.

A Cristalografia é o estudo dos cristais, de sua estrutura e propriedades físicas, assim o entendimento da estrutura interna dos materiais pode ser aplicado na otimização de propriedades mecânicas. Com isso, cristalógrafos têm participado no design e desenvolvimento de materiais, na metalurgia e na engenharia de cerâmica. Novas técnicas para investigar estruturas e defeitos de materiais estão sendo constantemente desenvolvidas usando métodos de difração de raios X, nêutrons e elétrons. O trabalho dos cristalógrafos é crucial para projetar novos materiais, como os quasicristais e o grafeno, que surgem como materiais de promissora aplicabilidade no futuro próximo³.

O método é baseado no fenômeno da difração que ocorre devido à interação da radiação eletromagnética com a matéria cristalina, não necessitando conhecimento algum a respeito do composto *a priori*¹. Seu principal objetivo é a determinação da disposição tridimensional dos átomos da estrutura molecular para compostos no estado cristalino, e com isso a construção da densidade eletrônica a partir das amplitudes e fases dos fatores de estrutura⁴. Sua importância na caracterização dos materiais e o entendimento de seu comportamento, quando aplicado por diferentes propósitos, se tornou de tão grande importância, que o ano de 2014 foi eleito, pela Organização das Nações Unidas, o ano Internacional da Cristalografia.

Há muito se reconhece que uma visão abrangente do sistema climático pode ser alcançada pela adoção de uma perspectiva termodinâmica. Duas abordagens principais

podem ser visualizadas ao longo desta linha. Na primeira, o foco está nos mecanismos dinâmicos e processos físicos responsáveis pela transformação da energia de uma forma para outra. Na segunda abordagem, a ênfase recai na análise da irreversibilidade do sistema climático e, principalmente, da produção de entropia⁶. As mudanças climáticas e a redução da disponibilidade de combustíveis tem sido discutida por todo o mundo, demandando estudos multidisciplinares para o desenvolvimento de novas tecnologias, contribuindo para o avanço da engenharia⁷. Esta abordagem foi intensificada no século XXI, período marcado pela expansão tecnológica e sua utilização para modelagem estrutural e simulação de dados, incluindo neste contexto, desenvolvimento de novos materiais. Para o setor energético, as principais mudanças estão associadas a pesquisas de novos combustíveis, juntamente com itens correlacionados, incluindo os aditivos e componentes mecânicos que podem tornar viável o uso sustentável destes. Desta forma, o método cristalográfico, por meio da difração de raios X de monocristais e a difração de raios X pelo método do pó, representam uma das técnicas mais utilizadas para a determinação estrutural. Assim, todos os materiais cristalinos na natureza, se inorgânicos, orgânicos ou biológicos, macroscópicos ou microscópicos, tem suas próprias propriedades químicas e físicas, com forte dependência em sua estrutura atômica.⁸ Então, a cristalografia é de suma importância para descrever as funcionalidades dos materiais e seus componentes químicos.

Cristalografia e Materiais Cristalinos Sólidos

Um material cristalino pode ser classificado observando-se a forma pela qual estão organizados seus átomos ou íons, uma característica desse tipo de material é que os átomos estão posicionados em um arranjo periódico ao longo das distâncias atômicas apresentando um agrupamento atômico ordenado que se repete tridimensionalmente. Em um cristal ideal, este arranjo em torno de um ponto específico deve ser igual ao arranjo em torno de qualquer ponto da rede cristalina⁹.

O trabalho de determinação da estrutura tridimensional, através da cristalografia de raios X, envolve as seguintes etapas¹⁰:

(1) coleta de dados, (2) processamento dos dados, (3) resolução da estrutura, (4) refinamento, (5) validação e análise do modelo cristalográfico e (6) depósito no banco de dados apropriado. Essa técnica difratométrica, através da lei de Bragg¹¹, fornece o conhecimento tridimensional da estrutura molecular – a nível atômico – para compostos no estado cristalino. A resolução da estrutura está associada à obtenção da fase $\varphi(\mathbf{h})$ para cada reflexão medida, de forma que seja possível a construção da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ ¹⁰ através da Equação 1:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \exp i[-2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}] = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})| \exp i[-2\pi\mathbf{h} \cdot \mathbf{r} + \varphi(\mathbf{h})] \quad (1)$$

onde V é o volume da cela unitária e $F(\mathbf{h})$ é o fator de estrutura na forma complexa, sendo seu módulo $|F(\mathbf{h})|$ proporcional à intensidade da reflexão medida para direção \mathbf{h} . A quantidade $\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}$ corresponde ao produto escalar entre o vetor espalhamento no espaço recíproco \mathbf{h} e o vetor posição no espaço direto \mathbf{r} . O problema da fase fica evidente através da Eq. (1), uma vez que o conhecimento da função $\rho(\mathbf{r})$ para cada posição \mathbf{r} da cela unitária depende do conhecimento das fases $\varphi(\mathbf{h})$. Sua solução para a cristalografia de pequenas moléculas em geral é obtida através dos Métodos Diretos⁹ e/ou do Método de Patterson⁹. As posições atômicas correspondem aos pontos de máximo da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

O refinamento é o procedimento de minimização da discordância entre os módulos dos fatores de estrutura observado $|F(\mathbf{h})|_{\text{obs}}$ e calculado $|F(\mathbf{h})|_{\text{cal}}$, realizando pequenas modificações nos parâmetros atômicos e nos parâmetros atômicos [portanto das fases $\varphi(\mathbf{h})$ calculadas] determinados para a estrutura aproximada. Através da síntese de Fourier¹⁰, átomos podem ser acrescentados e ter seus parâmetros também refinados. O princípio utilizado é o dos Mínimos Quadrados¹¹ em que a soma dos erros ao quadrado é minimizada através da função M dada por:

$$M = \sum_{\mathbf{h}} w_{\mathbf{h}} \left[|F(\mathbf{h})|_{\text{obs}} - |F(\mathbf{h})|_{\text{cal}} \right]^2 \quad (2)$$

onde w é o peso atribuído à cada reflexão, inversamente proporcional ao desvio padrão $\sigma_{\mathbf{h}}$ que está associado à medida da reflexão \mathbf{h} .

O refinamento é um processo iterativo na construção do modelo cristalográfico, guiado pela convergência cristalográfica dos dados associada à consistência química do modelo obtido. Caso esses dois critérios venham a divergir, prevalece a convergência cristalográfica levando a modificação do modelo químico inicialmente esperado. Em geral, Os programas mais comuns utilizados para resolução da estrutura são⁴: SHELXS¹², SIR¹³ e/ou DIRDIF¹⁴, e os programas mais utilizados para refinamento são: SHELXL¹² e/ou SIR¹³. Finalizado o trabalho de construção do modelo estrutural, todas as informações cristalográficas podem ser armazenadas num arquivo padrão denominado CIF (Crystallographic Information File)¹⁵, adotado em 1991 pela IUCr (International Union of Crystallography). Esse formato de arquivo armazena cada aspecto da informação cristalográfica através de um código para o item (ex: `_symmetry_cell_setting`) seguido do respectivo valor ou resultado (ex: `monoclinic`), ambos no formato ASCII. Dessa forma, o intercâmbio das informações cristalográficas é viabilizado e, embora seja possível construir esse arquivo utilizando algum editor de texto, ele é usualmente gerado como uma função particular dentro do conjunto de programas utilizados em cristalografia. Cabe destacar que o formato CIF pode ser utilizado como fonte de informação estrutura de um composto em estudos de Química Teórica.

As estruturas cristalinas apresentaram diferentes conformações moleculares. No entanto, podem ser observados entre estruturas de uma mesma molecular, pequenas diferenças estruturais, afetar drasticamente o empacotamento observado no estados sólidos. Adicionalmente, distintas aplicações dessas moléculas podem ser observadas dependendo da formação de diferentes arranjos supramoleculares¹⁶.

As estruturas supramoleculares estão relacionadas às moléculas da mesma maneira que as estruturas moleculares estão relacionadas aos átomos. Embora os átomos desempenhem um papel crítico nos paradigmas da química, é a estrutura molecular que geralmente está no centro da química de muitos materiais tecnológicos e biológicos. Por relações de vizinhança em química supramolecular

queremos dizer que duas moléculas estão próximas umas das outras durante um certo período. Durante este período de tempo, as duas moléculas podem ser consideradas ligadas independentemente da natureza da ligação e da razão pela qual os átomos estão próximos um do outro e desse fenômeno surge a relação estrutura-atividade (ambiental, biológica, etc) de um composto¹⁷.

A superfície de Hirshfeld (HS)¹⁸ é utilizada para obtenção de informações relacionadas aos contatos intermoleculares de um composto (estruturas supramoleculares), sua construção é baseada na densidade eletrônica de uma molécula em uma estrutura cristalina^{19,20}. O estudo de interações moleculares através de HS auxilia no entendimento do arranjo molecular de um composto uma vez que permite analisar as ligações de hidrogênio clássica (O-H...N, O-H...O e N-H...O) ou não clássicas (C-H...O) por meio de mapeamentos (d_e , d_i e d_{norm})^{19,21}. A teoria descrita por Hirshfeld¹⁸ define uma função peso para cada átomo em uma molécula. Em analogia a isso define-se uma nova função peso para uma molécula em um cristal:

$$w(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{a \in \text{molecula}} \rho_a(\mathbf{r})}{\sum_{a \in \text{cristal}} \rho_a(\mathbf{r})} = \frac{\rho_{\text{promolecula}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{procristal}}(\mathbf{r})} \quad (3)$$

onde o numerador é a soma das densidades eletrônicas médias dos átomos de uma molécula e o denominador é a soma das densidades eletrônicas dos átomos da amostra cristalina. Podemos ainda definir $w(\mathbf{r})$ como:

$$w(\mathbf{r}) \cong \frac{\rho_{\text{molecula}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{cristal}}(\mathbf{r})} \quad (4)$$

Desta maneira, a forma da superfície será dada pela distribuição eletrônica das moléculas no espaço¹⁹. As HS podem ser geradas em três tipos de mapeamentos distintos, Figura 1.

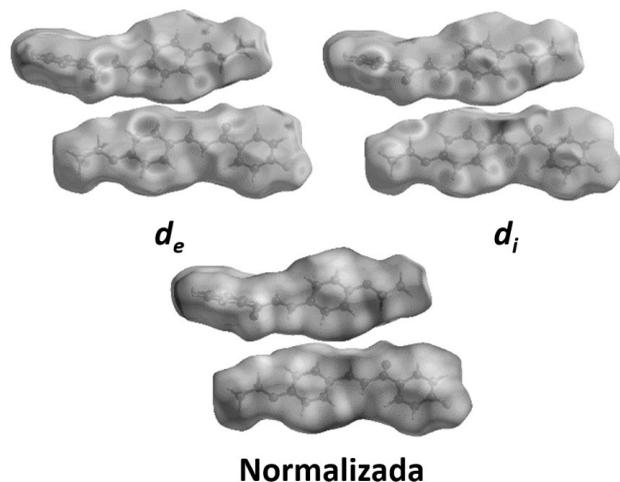


Figura 1. Representação da superfície de Hirshfeld apresentando diferentes funções mapeadas (d_e , d_i e normalizada) para uma estrutura cristalina com duas metóxi chalconas em sua unidade assimétrica²²

A superfície d_e representa a distância de uma molécula externa até a HS, já a superfície d_i representa a distância da molécula interna até a HS, como mostrado na Figura 2. As regiões representadas em cores mais escuras indicam a presença de um contato intermolecular mais intenso.

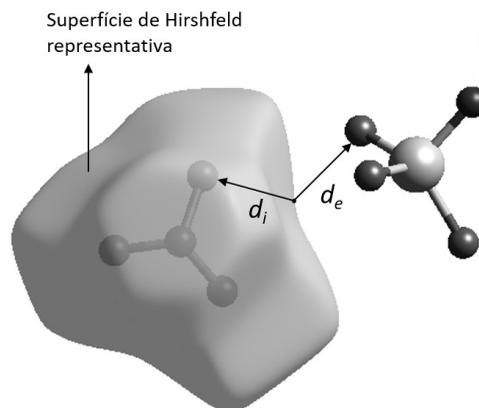


Figura 2. Representação das distâncias d_e e d_i na HS.

Materiais Cristalinos

INOVAÇÃO NA PERCEPTIVA AMBIENTAL

A investigação dos processos ambientais através dos mecanismos da interação entre biodiversidade e ambiente, por meio da modelagem molecular, é uma metodologia capaz de ampliar o entendimento das propriedades dos compostos e direcionar a obtenção de novos produtos, em potencial, que tenham uma importância socioeconômica²⁴. Dentro da biodiversidade, destaca-se a biodiversidade molecular, ou seja, diferentes moléculas de uma mesma classe. A biodiversidade molecular pode ser entendida em dois níveis: o químico e o estrutural, esse último o mais amplo²⁵. Nessa investigação, o alinhamento entre as propriedades, na relação com a atividade, permite inferir sobre os produtos ambientais.

Um exemplo de compostos cristalinos aplicados a soluções voltadas ao meio ambiente que tem chamado atenção no meio científico, e que também tem sido objeto de estudo^{22,26-30} por parte do grupo de química teórica e estrutural de Anápolis (QTEA) são as chalconas. Quimicamente esses são compostos orgânicos que pertencem à família dos flavonóides, sendo abundantes na natureza e de fácil síntese em laboratório. Estruturalmente, elas apresentam uma cadeia aberta no qual dois anéis aromáticos estão unidos por um sistema carbonil α,β -insaturado³¹.

Dentre as diversas aplicações das chalconas em processos e produtos ambientais, descritos na literatura, podemos destacar alguns trabalhos. Uma revisão foi feita ao abranger a fotoquímica e a atividade biológica de chalconas naturais mostrando o potencial da pesquisa com esses compostos nos campos da farmacobotânica, biotecnologia e estudos medicinais.³¹ Outro trabalho reportado mostra uma chalcona, que complexada ao íon Fe^{3+} , demonstrou potencial de aplicação em processos ambientais visto que esse complexo permite a detecção seletiva de íons cianeto em sistemas aquosos, tais íons apresentam elevada toxicidade no meio ambiente.³² Também baseado em uma chalcona, foi sintetizado um sensor de fluorescência capaz de remover por completo, com auxílio de uma membrana

Para a superfície d_e essas regiões são caracterizadas como regiões receptoras de contato intermolecular. Por outro lado, na superfície d_i as regiões mais escuras indicam locais em que a molécula atua como doador em um contato intermolecular¹⁹. O último tipo de mapeamento, HS normalizada (d_{norm}), é formado pela combinação das superfícies d_e e d_i representando todas as regiões de contatos intermoleculares mais intensos, independente se é receptor ou doador¹⁹. A Figura 3 representa outro tipo de análise de contatos intermoleculares, feito através de uma projeção bidimensional chamada de fingerprint (impressão digital). O objetivo é mapear todas as contatos da molécula em estudo, assim o gráfico bidimensional é gerado pela projeção de d_e versus d_i , apresentando a contribuição percentual de cada tipo de interação presente²³. O fingerprint também é capaz de evidenciar a presença ou ausência de um contato molecular específico, por exemplo, a ligação de hidrogênio clássica¹⁹.

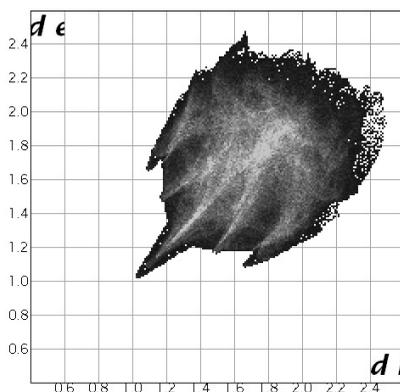


Figura 3: Fingerprint: representação bidimensional (d_e versus d_i) das interações presentes em uma molécula.

As HS aqui representadas são consolidadas na literatura. Temos ainda outros dois tipos de mapeamentos, curvada e indexada. A primeira permite analisar a planaridade de uma molécula enquanto que a segunda auxilia na identificação de interações tipo $(\pi \cdots \pi)$ e $\text{C-H} \cdots \pi$ ¹⁹.

de separação adequada, o íon Fe^{3+} de amostras de águas.³³ Em paralelo, outro estudo com um agregado de chalcona, combinado com o íon Al^{3+} , teve o intuito de desenvolver um método fluorimétrico para determinação desse íon em amostras de água.³⁴ Outro resultado obtido foi na síntese de uma série de análogos de chalconas e alguns de seus derivados no intuito de estudar sua atividade larvicida frente o *Culex quinquefasciatus* (associado à elefantíase).³⁵ Além disso, foram realizados estudos de métodos analíticos para determinação de chalconas no estudo de fitotoxinas naturais em matrizes ambientais como água de superfícies, efluentes de tratamento de água, solo, etc.³⁶ Outros estudos concluíram que a utilização de chalconas pode levar à descoberta de novos compostos nematicidas que apresentam uso potencial, como ingredientes ativos, no manejo de culturas.³⁷ Contudo, estudos de docking molecular em estruturas fotoquímicas que possuíam alvos de proteínas do vírus da dengue e as chalconas se mostram como um dos grupos que mais fortemente se ligam nos alvos moleculares do vírus da dengue.³⁸ Desta mesma forma, foram demonstrados eventuais novas aplicações de chalconas na proteção de cultivos e pesticidas orgânicos e para controle de plantas daninhas.³⁹ Em vista disto, foram utilizados estudos de análise quantitativa da relação estrutura-atividade em uma série de chalconas e esses mostraram que grupos substituintes retiradores de elétrons, no anel cetônico, geram bons agentes pesticidas⁴⁰. A Figura 4 apresenta estruturas de chalconas e análogos de chalconas.

O crescimento da população mundial demanda por uma agricultura altamente produtiva. Dessa forma, desde a década de 50, novas tecnologias têm sido inseridas no processo de produção agrícola⁴¹⁻⁴⁶. Estas envolvem, em sua maioria, o uso de ingredientes agroquímicos (IAQs) formulados como defensivos agrícolas (pesticidas, herbicidas, inseticidas, etc). Defensivos agrícolas de alta eficiência e mínimos impactos ambientais são desejáveis nas práticas agrícolas uma vez que quaisquer ameaças à produtividade têm impacto social e econômico⁴².

As investigações de novas formas sólidas, dentre elas a de IAQs, tem se intensificado nas discussões científicas

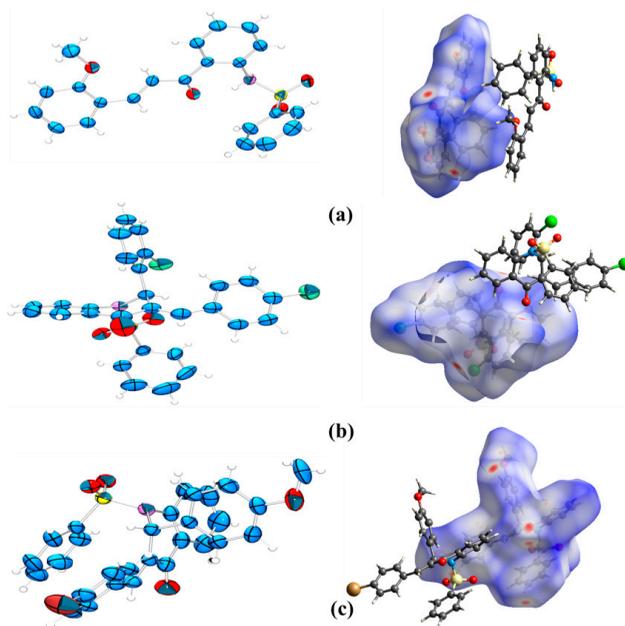


Figura 4. Três diferentes análogos de chalconas são representados por (a), (b) e (c). Elipsóides representados ao nível de probabilidade de 50% (esq) e superfícies de Hirshfeld normalizadas mostrando regiões de contatos intermoleculares (dir). Os átomos de H são mostrados como esferas de raio arbitrário.

constituindo-se como uma importante e promissora área de pesquisa⁴⁷⁻⁵⁰. Estes estudos se concentram na área de engenharia de cristais, que pode ser definida de forma objetiva como o design racional de sólidos moleculares funcionais, já, uma definição mais detalhada, aborda a engenharia de cristais como o entendimento das interações intermoleculares no contexto do empacotamento cristalino e na utilização de tal entendimento no design de novos sólidos com as propriedades químicas desejadas⁵¹.

A otimização de propriedades físico-químicas de IAQs e o grande potencial na expansão e geração de propriedade intelectual de compostos ativos^{48,52,53} tem despertado o interesse de indústrias nesse campo de pesquisa uma vez que o planejamento de modificações cristalinas proporciona a redução nos custos do desenvolvimento de agentes agroquímicos, logo, resulta em impactos sobre o aspecto

econômico, manufatura e comercialização destes⁵⁴⁻⁵⁶ e por possuírem propriedades físico-químicas diferentes da forma convencional, elas constituem inovação tecnológica.

Em linhas gerais, o que se deseja é uma variação de propriedades que leve a compostos mais adequados para uma dada aplicação e isso pode ser obtido na diversidade de formas sólidas que um IAQ pode apresentar. A necessidade de otimização fica evidente quando problemas tais como a natureza amorfa de formas sólidas, a estabilidade/solubilidade da formulação líquida, e transformação polimórfica são identificados⁵⁷. A propriedade que determina a disponibilidade do defensivo agrícola para atuação no alvo é a solubilidade, além disso, normalmente, os defensivos disponíveis no mercado são agentes solúveis, porém, devido a processos de degradação, lixiviação e deriva, exibem uma limitada eficácia. Como consequência, estimula-se a aplicação demasiada e excessiva, resultando muitas vezes em problemas ambientais⁵⁸.

Novas formas sólidas de herbicidas e pesticidas ainda são um campo relativamente inexplorado. Uma melhor compreensão das propriedades de estado sólido das novas e das formas existentes desses ingredientes ativos pode representar um poderoso acréscimo de know-how para a indústria e um desafio para os químicos de estado sólido, na investigação e na busca de novos cristais moleculares e múltiplas formas cristalinas. Na literatura podemos encontrar pesquisas que buscam desenvolver novas formas sólidas de diversos agroquímicos, sempre na perspectiva de obter compostos com propriedades otimizadas, mais amigáveis ao meio ambiente e, se possível, com potencial para novas aplicações. O primeiro exemplo que mostraremos é o do herbicida bentazona (2,2-dióxido de 3-isopropil(1H)-benzo-2,1,3-triazin-4-ona), pertencente ao grupo químico das benzotriazinonas, sendo um agroquímico da classe toxicológica I (extremamente tóxico).

Através de técnicas de cristalização em solução e diretamente no estado sólido, foram caracterizados dois novos polimorfos do Bentazon.⁵⁹ A forma comercial desse herbicida é uma mistura de dois polimorfos e até a publicação de seu trabalho apenas a estrutura cristalina de um deles⁶⁰ havia sido publicada. Em longo prazo, a

utilização de bentazona pode causar efeitos danosos ao ambiente aquático por ser altamente móvel e persistente no meio ambiente⁶¹, estudo futuros poderão mostrar se essas novas formas sólidas são capazes de contornar ou minimizar esses efeitos. Uma oportunidade de pesquisa nessa área está na busca de novas formas sólidas do metomil, este é um inseticida da classe dos carbamatos que exhibe atividade contra as principais pragas de Lepidoptera, Coleoptera, Diptera e Hemiptera, que afetam o algodão, soja, milho, frutas e vegetais. É muito tóxico para mamíferos sendo classificado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA como pesticida de uso restrito de Classe I.

Recentemente descobriu-se que a mais relevante praga do milho, a *Spodoptera frugiperda*, conhecida como lagarta-do-cartucho, tem apresentado resistência ao metomil, inseticida muito usado no combate ao problema. Segundo especialistas, a taxa de mortalidade das lagartas em estudo no estado do Mato Grosso ficou entre 15% e 30%, o que é considerado um baixo índice de efetividade (50% seria o ideal, uma vez que a morte de muito menos do que a metade, é indicativa de que há problema de resistência)⁶². Até o momento são conhecidas quatro formas cristalinas do metomil⁶³⁻⁶⁵.

O herbicida metribuzin, [4-amino-6-tert-butil-3-metil-1,2,4-triazina-5-(4H)-ona] pertence ao grupo das triazinas e, comercialmente, se apresenta em duas formas: pó molhável ou suspensão concentrada. Sua estrutura molecular cristalograficamente elucidada⁶⁶ foi publicada em 1989. No Brasil, está registrado para controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas, sendo aplicado em pré e pós-emergência das plantas daninhas da cultura da cana-de-açúcar (entre outras)⁶⁷. Uma problemática do metribuzin vem do fato de que doses elevadas em soja induzem aumentos na fitotoxicidade das plantas e, conseqüentemente, redução no vigor das sementes, o efeito residual de metribuzin aplicado em pré-emergência, causa menor potencial de armazenamento e pior desempenho da semente na fase de estabelecimento no campo⁶⁸. A obtenção de novas formas sólidas do metribuzin é apresentada em um estudo⁶⁹ onde pesquisadores, utilizando variação na polaridade do solvente, identificaram que o

metribuzin exibe comportamento polimórfico, cristalizando como placas e agulhas, gerando diferentes conjuntos moleculares resultantes de um delicado equilíbrio de forças intermoleculares fracas, dessa maneira, duas modificações polimórficas desse herbicida foram estruturalmente caracterizadas.

Por fim, apresentamos um estudo acerca do herbicida Picloram (ácido 4-amino 3,5,6 triclora-2-piridinacarboxílico), muito utilizado no controle de plantas daninhas dicotiledôneas arbustivas e arbóreas, em pós-emergência e em pastagens. Esse herbicida pertence ao grupo dos mimetizadores de auxinas destacando-se pelo alto período de atividade residual no solo característica que impede o cultivo a curto prazo de várias espécies agrícolas não seletivas e também pelo alto risco de contaminação do lençol freático⁷⁰. Embora sua estrutura cristalográfica ainda não tenha sido relatada, a do seu sal de guanidínio é conhecida⁷¹, além disso, recentemente foi publicada uma estrutura de um sal sódico do picloram⁷². Isso demonstra as muitas oportunidades de desenvolvimento e obtenção de novas formas sólidas que possam vir a resolver as diversas problemáticas envolvidas no uso de agroquímicos.

INOVAÇÃO NA PERSPECTIVA ENERGÉTICA

As mudanças climáticas têm estimulado estudos que geram novas políticas ambientais e conseqüentemente, novas tendências. Uma das principais preocupações é o nível de emissão atmosférica que vem crescendo. Como exemplo disso, de acordo com as projeções do *Intergovernmental Panel on Climate Change*, a partir do ano de 2015, a concentração de CO₂ na atmosfera era 400 partes por milhão (ppm), enquanto é previsto que em 2040 aumente para 450 ppm, resultando no aumento da temperatura global em 2°C.⁷³ Como mecanismos paliativos, o governo incentiva o uso dos biocombustíveis e sistemas de tratamentos posteriores, por meio de sanções de lei e outros mecanismos políticos. Para a construção do estado de arte e identificação de todas as possibilidades relacionadas com conquistas ambientais, a cristalografia surge como uma ferramenta para a compreensão das moléculas e descrição de suas propriedades.

Entre estas alternativas tecnológicas de combustíveis, a base hidrogenada em células combustíveis vem sendo aplicada para geração de energia. O hidrogênio apresenta algumas vantagens em relação aos combustíveis convencionais, como por exemplo, energia contendo três vezes melhores que os outros. As células combustíveis são uma transformação eletroquímica que converte energia química em energia elétrica, combinando um átomo de oxigênio em dois átomos de hidrogênio e energia termal. Além disso, neste processo de geração de energia é produzido apenas água, na qual é benéfico ao meio ambiente. Entretanto, para aplicar este componente como combustível, é necessário estabilizar o mecanismo de segurança para armazenar e transportar. Por meio da Cristalografia componentes baseados em zinco e oxigênio tem sido caracterizado como tanques de combustíveis moleculares, considerando que eles têm a capacidade de separar hidrogênio em baixas pressões e temperaturas ambientes⁷⁴. Então, a Cristalografia pode ser aplicada para definir estruturas moleculares oferecendo subsídio por elucidação molecular e corresponder com aplicações tecnológicas.

Conclusão

O termo inovação engloba a introdução de algo novo. Inovações bem-sucedidas recuperam os custos para inventá-las e implementá-las, além de ser um prêmio para aqueles que estavam dispostos a assumir o risco de investir nelas. Tal definição vale apenas para inovações que possam ser aplicadas e, portanto, aceitas pelo mercado. No caso de fármacos, vitaminas e agroquímicos a inovação condiciona-se pela natureza dos organismos vivos. A engenharia de cristais visa melhorar e controlar as propriedades dos materiais de tais ingredientes biologicamente ativos e pode contribuir substancialmente para atender as inovações demandadas nos mais diversos setores da cadeia produtiva. Com a contribuição de cristalógrafos, foi possível então a elucidação estrutural de diversos princípios ativos de medicamentos e biomoléculas, estas de suma importância, tais como a Vitamina B12, a penicilina, a insulina e até o

DNA, haja vista que são grandes exemplos de uma inovação bem aplicada.

Esta metodologia permite definir a composição da estrutura molecular relacionando-as com suas propriedades. É claro que a elucidação completa do método cristalográfico e a imensa gama de sua aplicação envolve diversos outros conceitos não abordados aqui, porém, fica evidente que sempre que se fala de inovação e tecnologia, é mérito destacar a importância do estudo dos materiais cristalinos.

Referências Bibliográficas

1. Drenth J. Principles of Protein X-Ray Crystallography. Springer New York; **2007**.
2. Fernandes WB, Napolitano HB, Nodaperes C, Martins FT, Lariucci C. Aplicações Tecnológicas da Metodologia Cristalográfica. Rev Process Químicos. **2010**.
3. Betts K. Crystallography: Understanding the Nature of Chemical Bonds and Molecular Structure.; **2015**.
4. Olliveira Sallum L, Lúcio Benedito de Aquino G, Napolitano HB. Cristalografia de chalconas metoxiladas. In: Ciências Moleculares 2. Anápolis: Universidade Estadual de Goiás, Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação; **2012**:458.
5. Guionneau P. Crystallography and spin-crossover. A view of breathing materials. *Dalt Trans*. **2014**;43:382-393.
6. Lucarini V, Fraedrich K, Lunkeit F. Thermodynamics of climate change: generalized sensitivities. *Atmos Chem Phys*. 2010;10(20):9729-9737. doi:10.5194/acp-10-9729-2010
7. Zarghami E. New Technologies in Construction Materials Based on Environmental Approach (Case Study: Double Skin Facades). *Mediterr J Soc Sci*. **2015**;6(6):17-24.
8. Li J, Junliang S. Application of X-ray Diffraction and Electron Crystallography for Solving Complex Structure Problems. *Acc Chem Res*. **2017**;50:2737-2745.
9. Callister Jr. WD, Rethwish DG. A Estrutura dos Sólidos Cristalinos. In: Ciência e Engenharia de Materiais. 7a Edição. Rio de Janeiro; **2007**.
10. Giacovazzo C. Fundamentals of Crystallography. Oxford University Press; **2002**.
11. Viterbo D. Solution and refinement of crystal structures. In: Giacovazzo C, ed. Fundamentals of Crystallography. Oxford University Press; **2002**.
12. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr Sect C*. **2015**;71(1):3-8. doi:10.1107/S2053229614024218
13. Burla MC, Caliendo R, Carrozzini B, et al. Crystal structure determination and refinement via SIR2014. *J Appl Crystallogr*. **2015**;48(1):306-309. doi:10.1107/S1600576715001132
14. Sheldrick GM, C. K, Goggard. The DIRDIF program system. In: *Crystallographic Computing*. Vol. 3. ; **1985**:216.
15. Cambridge Structural Database. Cambridge Crystallographic Data Centre. **2010**.
16. Martins M, Meyer A, Salbego P, et al. Synthesis, Crystal Structure, and Supramolecular Understanding of 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-pyrazol-5-yl) benzenes. *Molecules*. **2017**;23(1):22. doi:10.3390/molecules23010022
17. Turro NJ. Molecular structure as a blueprint for supramolecular structure chemistry in confined spaces. *Proc Natl Acad Sci*. **2005**;102(31):10766-10770. doi:10.1073/pnas.0501376102
18. Hirshfeld FL. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor Chim Acta*. **1977**;44(2):129-138.
19. McKinnon JJ, Spackman MA, Mitchell AS. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci*. **2004**;60(6):627-668.
20. Spackman MA, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*. **2009**;11(1):19-32.
21. Desiraju GR, Steiner T. The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology. Vol 9. International Union of Crystal; **2001**.
22. Carvalho PS, Custodio JMF, Vaz WF, et al. Conformation analysis of a novel fluorinated chalcone. *J Mol Model*. **2017**;23(3):97. doi:10.1007/s00894-017-3245-8
23. Spackman MA, McKinnon JJ. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*. **2002**;4(66):378-392.
24. Yuriev E, Coote ML. Molecular Modelling: Advances in Biomolecular and Materials Modelling. *Aust J Chem*. **2011**;64(7):885. doi:10.1071/CH11232
25. Singh SB, Pelaez F. Biodiversity, chemical diversity and drug discovery. *Prog Drug Res*. **2008**;65:142-174. doi:10.1007/978-3-7643-8117-2_4
26. Custodio JMF, Santos FG, Vaz WF, et al. Molecular structure of hybrid imino-chalcone in the solid state: X-ray diffraction, spectroscopy study and third-order nonlinear optical properties. *J Mol Struct*. **2018**;1157:210-221. doi:10.1016/j.molstruc.2017.12.023
27. Custodio J, Michelini L, Castro M, et al. Structural Insights on a Novel Anticancer Sulfonamide Chalcone. *New J Chem*. **2018**. doi:10.1039/C7NJ03523C
28. Custodio JMF, Vaz WF, de Andrade FM, Camargo AJ, Oliveira GR, Napolitano HB. Substitution effect on a hydroxylated chalcone: Conformational, topological and theoretical studies. *J Mol Struct*. **2017**;1136:69-79. doi:10.1016/j.molstruc.2017.01.076
29. Custodio J, Faria E, Sallum L, et al. The Influence of Methoxy and Ethoxy Groups on Supramolecular Arrangement of Two

- Methoxy-chalcones. *J Braz Chem Soc.* **2017**;28(11):2180-2191. doi:10.21577/0103-5053.20170067
30. Custodio J, Moreira C, Valverde C, de Aquino G, Baseia B, Napolitano H. Hirshfeld Surfaces and Nonlinear Optics on Two Conformers of a Heterocyclic Chalcone. *J Braz Chem Soc.* **2017**;29(2):168-179. doi:10.21577/0103-5053.20170136
31. Rozmer Z, Perjési P. Naturally occurring chalcones and their biological activities. *Phytochem Rev.* **2014**;15(1):87-120. doi:10.1007/s11101-014-9387-8
32. Yang W, Cheng Z, Xu Y, et al. A highly selective fluorescent chemosensor for cyanide anions based on a chalcone derivative in the presence of iron(III) ions, and its capacity for living cell imaging in mixed aqueous systems. *New J Chem.* **2015**;39(9):7488-7494. doi:10.1039/C5NJ01043H
33. Velmurugan K, Prabhu J, Tang L, et al. A simple chalcone-based fluorescent chemosensor for the detection and removal of Fe³⁺ ions using a membrane separation method. *Anal Methods.* **2014**;6(9):2883. doi:10.1039/c3ay42139b
34. Mahajan PG, Bhopate DP, Kolekar GB, Shivajirao R. Patil. A Chalcone Based Novel Fluorescent Nanoprobe for Selective Detection of Al³⁺ Ion in Aqueous Medium. *J Lumin Appl.* 2015;2(1):1-13. doi:10.7726/jla.2015.1001
35. Begum NA, Roy N, Laskar RA, Roy K. Mosquito larvicidal studies of some chalcone analogues and their derived products: Structure-activity relationship analysis. *Med Chem Res.* **2011**;20(2):184-191. doi:10.1007/s00044-010-9305-6
36. Hoerger CC, Schenzel J, Strobel BW, Bucheli TD. Analysis of selected phytotoxins and mycotoxins in environmental samples. *Anal Bioanal Chem.* **2009**;395(5):1261-1289. doi:10.1007/s00216-009-3088-y
37. Caboni P, Aissani N, Demurtas M, Ntalli N, Onnis V. Nematicidal activity of acetophenones and chalcones against *Meloidogyne incognita* and structure-activity considerations. *Pest Manag Sci.* **2016**;72(1):125-130. doi:10.1002/ps.3978
38. Powers C, Setzer W. An In-Silico Investigation of Phytochemicals as Antiviral Agents Against Dengue Fever. *Comb Chem High Throughput Screen.* **2016**;19(7):516-536. doi:10.2174/1386207319666160506123715
39. Díaz-Tielas C, Graña E, Reigosa MJ, Sánchez-Morreiras AM. BIOLOGICAL ACTIVITIES AND NOVEL APPLICATIONS OF CHALCONES. *Planta Daninha.* **2016**;34(3):607-616. doi:10.1590/s0100-83582016340300022
40. Kumar R, Sharma P, Shard A, Tewary DK, Nadda G, Sinha AK. Chalcones as promising pesticidal agents against diamondback moth (*Plutella xylostella*): Microwave-assisted synthesis and structure-activity relationship. *Med Chem Res.* **2012**;21(6):922-931. doi:10.1007/s00044-011-9602-8
41. Powles SB, Yu Q. Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides. *Annu Rev Plant Biol.* **2010**;61(1):317-347. doi:10.1146/annurev-arplant-042809-112119
42. Plimmer JR, Gammon DW, Ragsdale and NR. *Encyclopedia of Agrochemicals.* John Wiley Sons, Inc. **2003**;17(1981):528-529-751-785-843-1166-1199. doi:10.1002/047126363X
43. Schleifer KJ. Challenges in agrochemicals design. *J Cheminform.* **2013**;5(1):O17. doi:10.1186/1758-2946-5-S1-O17
44. Delaney J, Clarke E, Hughes D, Rice M. Modern agrochemical research: a missed opportunity for drug discovery? *Drug Discov Today.* 2006;11(17-18):839-845. doi:10.1016/j.drudis.2006.07.002
45. David Tilman, Kenneth G. Cassman, Pamela A. Matson RN& SP. *Nature.* **2002**;418:671-677.
46. Tilman D, Fargione J, Wolff B, et al. Forecasting agriculturally driven global environmental change. *Science (80-).* **2001**;292(5515):281-284. doi:10.1126/science.1057544
47. Jeschke P. The unique role of halogen substituents in the design of modern agrochemicals. *Pest Manag Sci.* **2010**;66(1):10-27. doi:10.1002/ps.1829
48. Jeanmart S, Edmunds AJF, Lamberth C, Pouliot M. Synthetic approaches to the 2010-2014 new agrochemicals. *Bioorganic Med Chem.* 2016;24(3):317-341. doi:10.1016/j.bmc.2015.12.014
49. Castro MJL, Ojeda C, Cirelli AF. Advances in surfactants for agrochemicals. *Environ Chem Lett.* **2014**;12(1):85-95. doi:10.1007/s10311-013-0432-4
50. AOUADA, F. A.; DE MOURA MR. Nanotechnology applied in agriculture: Controlled release of agrochemicals. In: Rai M, Ribeiro C, Mattoso L, Duran N, eds. *Nanotechnologies in Food and Agriculture.* Cham: Springer International Publishing; **2015**:103-118. doi:10.1007/978-3-319-14024-7
51. Desiraju GR. *Crystal Engineering: A Holistic View.* *Angew Chemie Int Ed.* **2007**;46(44):8342-8356. doi:10.1002/anie.200700534
52. Dubey S, Jhelum V, Patanjali PK. Controlled release agrochemicals formulations: A review. *J Sci Ind Res (India).* **2011**;70(2):105-112.
53. Jeschke P. Propesticides and their use as agrochemicals. *Pest Manag Sci.* **2016**;72(2):210-225. doi:10.1002/ps.4170
54. Wouters J, Rome S, Quéré L. Monographs of most Frequent Co-Crystal Formers. In: *Pharmaceutical Salts and Co-Crystals.* RSC; **2011**:338-382. doi:10.1039/9781849733502-00338
55. Wicker JGP, Crowley LM, Robshaw O, et al. Will they co-crystallize? *CrystEngComm.* **2017**;19(19):5336-5340. doi:10.1039/C7CE00587C
56. Zhou L, Dodd S, Capacci-Daniel C, Garad S, Panicucci R, Sethuraman V. Co-crystal formation based on structural matching. *Eur J Pharm Sci.* **2016**;88:191-201. doi:10.1016/j.ejps.2016.02.017

57. Kelley SP, Narita A, Holbrey JD, Green KD, Reichert WM, Rogers RD. Understanding the effects of ionicity in salts, solvates, co-crystals, ionic co-crystals, and ionic liquids, rather than nomenclature, is critical to understanding their behavior. *Cryst Growth Des.* **2013**;13(3):965-975. doi:10.1021/cg4000439
58. Chen C, Liu F, Fan T, Peng Q. Improved solubility of sparingly soluble pesticides in mixed ionic liquids. *RSC Adv.* **2016**;6(63):58106-58112. doi:10.1039/C6RA05012C
59. Braga D, Grepioni F, Chelazzi L, et al. Bentazon: Effect of Additives on the Crystallization of Pure and Mixed Polymorphic Forms of a Commercial Herbicide. *Cryst Growth Des.* **2014**;14(11):5729-5736. doi:10.1021/cg500980j
60. Moss LE, Karcher BA, Richardson Jnr JW, Jacobson RA. Structure of 3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one 2,2-dioxide (bentazon). *Acta Crystallogr Sect C Cryst Struct Commun.* **1986**;42(12):1785-1787. doi:10.1107/S010827018609056X
61. Bessegato GG, Santos VP, Lindino CA. Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por TiO₂. *Quim Nova.* **2012**;35(2):332-336. doi:10.1590/S0100-40422012000200019
62. Syngenta. Embrapa identifica resistência da lagarta-do-cartucho ao metomil.
63. Waite MG, Sim GA. Configuration of the S-alkyl thiohydroximates: crystal and molecular structures of syn-(alkylthio)-isomers of S-methyl and S-cyanoethyl O-(N-methylcarbamoyl)acetothiohydroximates. *J Chem Soc B Phys Org.* **1971**:752. doi:10.1039/j29710000752
64. Takusagawa F, Jacobson RA. Crystal and Molecular Structure of Carbamate Insecticides. 3. Methomyl. *J Agric Food Chem.* **1977**;25(3):577-581. doi:10.1021/jf60211a002
65. Aranda G, Gauvrit C, Cesario M, Guilhem J, Pascard C, Tran Huu Dau ME. Biological activity of the two geometrical isomers of methomyl on maize mitochondria. *Phytochemistry.* **1983**;22(11):2431-2435. doi:10.1016/0031-9422(83)80134-4
66. Aliev AG, Atovmyan L O., Kartsev VG. Structure of 4-amino-6-tert-Butyl-3-methylthio- 1,2,4-triazin-5-one. *J Struct Chem.* **1989**;30(6):1012-1013. doi:10.1007/BF00752809
67. Rossi CVS, Velini ED, Luchini LC, et al. Performance of metribuzin applied on sugarcane straw | Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (saccharum officinarum). *Planta Daninha.* **2013**;31(1). doi:10.1590/S0100-83582013000100024
68. Lazaro SR de, Bortolini TJ, Oliveira CR de. Simulação computacional do herbicida Metribuzin. In: VI Workshop Da Rede de Nanotecnologia Aplicada Ao Agronegócio. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical; **2012**:402-403.
69. Chopra D, Mohan TP, Rao KS, Row TNG. Exploring polymorphism by solvent mediation in potentially active herbicide Metribuzin: A subtle interplay of weak intermolecular interactions. *CrystEngComm.* **2005**;7(62):374. doi:10.1039/b504347f
70. Franco MHR, França AC, Albuquerque MT, Schiavon NC, Vargas GN. Fitorremediação de solos contaminados com picloram por Urochloa brizantha. *Pesq Agropec Trop.* **2014**;44(4):460-467.
71. Parthasarathi V, Wolfrum S, Noordik JH, et al. No Title. *Cryst Struct Commun.* **1982**;1(11):1519-1524.
72. Smith G. Crystal structure of poly[[di-μ 2 -aqua-aquasodium] 4-amino-3,5,6-trichloropyridine-2-carboxylate trihydrate], the sodium salt of the herbicide picloram. *Acta Crystallogr Sect E Crystallogr Commun.* **2015**;71(8):931-933. doi:10.1107/S2056989015012633
73. Gielen D, Boshell F, Saygin D. Climate and energy challenges for materials science. *Nat Mater.* **2016**;15:117-120.
74. Ambrose A, Al-Amin A, Rasiah R, Saidur R, Amin N. Prospects for introducing hydrogen fuel cell vehicles in Malaysia. *Int J Hydrogen Energy.* **2017**;42(14):9125-9134.
75. Erk P, Hengelsberg H, Haddow MF, van Gelder R. The innovative momentum of crystal engineering. *CrystEngComm.* **2004**;6(78):474. doi:10.1039/b409282a
76. Torriani IL. Cristalografia: uma ciência multidisciplinar. *Ciênciancia e Cult.* **2014**;66:4-5. http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252014000300002&nrm=iso.

Agnaldo M. J. Junior^{1,2}, Igor L. de Andrade², Wesley F. Vaz^{2,3*}, Eduardo C. M. Faria² & Hamilton B. Napolitano^{1,2}

¹ Centro Universitário de Anápolis, 75083-515, Anápolis, GO, Brasil

² Universidade Estadual de Goiás, 75132-400, Anápolis, GO, Brasil

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, 78455-00 Lucas do Rio Verde, MT, Brasil

*E-mail:wesfonseca@gmail.com

Síntese e Caracterização Físico-Química de Derivados de Óleos Vegetais Nativos para Uso como Óleo Base Lubrificante

Amanda S. Almeida, Paulo R. R. de Matos & José Roberto S. Politi

Atualmente existe uma grande preocupação na busca de fontes alternativas de produção que degradem o meio ambiente o mínimo possível. Nesse sentido, há uma disposição muito grande em reduzir a dependência da sociedade atual dos derivados de petróleo, substituindo estes por materiais renováveis e sustentáveis. A partir dessa visão ambiental e sustentável, este trabalho avalia o uso de óleo vegetal e alguns de seus derivados como alternativa aos óleos lubrificantes de matriz mineral. O óleo vegetal estudado nesse trabalho foi o óleo de Canola que é produzido em abundância no Brasil. As propriedades físico-químicas investigadas para avaliar a viabilidade deste óleo e seus derivados como base lubrificante foram índice de acidez, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa. O diol e o diéster produzidos a partir do óleo de Canola melhoraram a viscosidade e a estabilidade oxidativa em comparação com o óleo natural, mas mostrou pequeno aumento na acidez. Essas características indicam que o óleo de Canola “in natura” e os derivados que foram produzidos a partir dele podem se tornar viáveis alternativa aos óleos lubrificantes de matriz mineral.

Palavras-chave: *Biolubrificantes; Óleo Vegetal; Estabilidade Oxidativa.*

Nowadays there is great concern in the search for alternative sources of production that degrade the environment as little as possible. In this sense, there is a very large provision to reduce the dependence of current society on oil products, replacing these derivatives with renewable and sustainable materials. From this environmental and sustainable view, this work evaluates the use of vegetable oil and some of its derivatives as an alternative to lubricating mineral matrix oils. The oil studied was Canola oil produced abundantly in Brazil. The physicochemical properties investigated to evaluate the viability of this oil and its derivatives as a lubricants were acidity index, kinematic viscosity and oxidative stability. Diol and diester produced from Canola oil improved viscosity and oxidative stability compared to *in nature* oil but showed a small increase in acidity. These characteristics indicate that the Canola oil and its derivatives can become a viable alternative to mineral matrix lubricating.

Keywords: *Biolubricants; Vegetable Oil; Oxidative Stability.*

Introdução

Os óleos lubrificantes são compostos, fabricados com intuito de reduzir o ruído, calor e desgaste entre componentes móveis de equipamentos, aumentando sua vida útil. Cotidianamente pode ser observada a utilização desses óleos em diversas áreas, tanto industrial como automotiva, tendo como principal fonte o petróleo.

A fim de reduzir os impactos causados por essa fonte não renovável e pelo crescente esgotamento das reservas de petróleo, pesquisas têm sido desenvolvidas com intuito de buscar fontes alternativas (sustentáveis) de produção de óleo, que possuam a mesma eficácia dos óleos atualmente produzidos e comercializados [4,8]. Uma delas se baseia no uso de lubrificantes à base de óleo vegetal em lugar dos lubrificantes à base de petróleo, já que muitos biolubrificantes são biodegradáveis e não tóxicos, apresentando baixo risco de contaminação para o meio ambiente ou operadores.

Para que o óleo seja considerado um lubrificante, este deve apresentar características físico-químicas específicas, como: viscosidade cinemática, índice de viscosidade, ponto de fulgor, índice de acidez, ponto de fluidez, estabilidade oxidativa, volatilidade e etc[4]. Segundo Borugadda, Somidi e Dalai (2017)[10] asreações utilizadas para remover as insaturações presentes nas moléculas e que reduzem significativamente sua estabilidade, inserem funcionalidades que melhoram as propriedades lubrificantes tais como a fluidez a baixas temperaturas, viscosidade, além da própria estabilidade.

O objetivo desse trabalho é verificar o potencial do óleo de canola e de seus derivados para atuarem como lubrificantes, pela análise do índice de acidez e a viscosidade. Os derivados foram produzidos por meio das reações descritas por Borugadda, Somidi e Dalai (2017)[10].

Inicialmente foram realizadas reações para obtenção do epóxido a partir do óleo de Canola com 0,25 mols (64,6 gramas) de duplas ligações do óleo de Canola, 0,25 mols (11,5 ml) de ácido fórmico, 1 mol (102 ml) de peróxido gotejado lentamente, por cerca de 30 minutos. Após isso a temperatura do meio reacional foi aumentada para 60°C, durante 8 horas.

Metodologia

Para obtenção do diol, a reação continuou com os mesmos reagentes sob temperatura de 80 °C por 14 horas. Foi feita a purificação com a água e acetato de etila, secagem com sulfato de sódio e a rotovaporização,

A obtenção do diéster se deu a partir do diol. A reação foi realizada em temperatura ambiente, durante 30 minutos. Acrescentou-se 0,1 mol (33,6 gramas) do diol, 100 ml de diclorometano, 1,6 g de DMAP, 16 ml de trietilamina e 18 ml de anidrido acético. Após o fim da reação a mistura foi então rotovaporizada. Um fluxograma da metodologia é apresentado na figura 1.

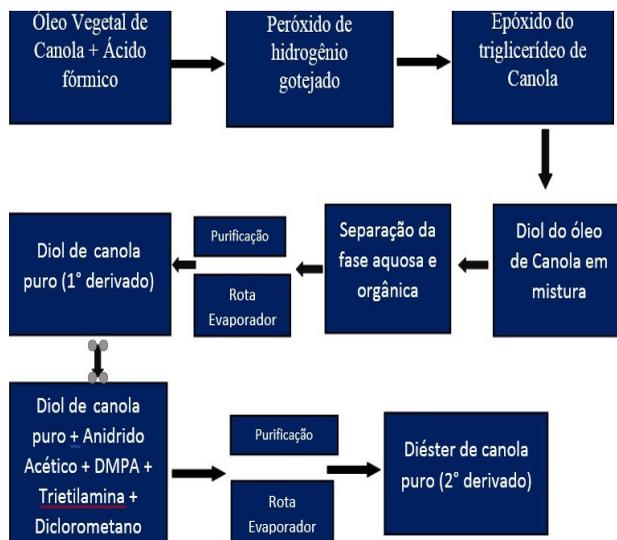


Figura 1. Metodologia utilizada no processo de produção dos derivados do óleo de canola

Resultados e Discussão

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE CANOLA E SÍNTESE DOS DERIVADOS

Inicialmente foram medidas as propriedades físico-

químicas para o óleo de Canola in natura. Os resultados obtidos para a viscosidade cinemática a 40 °C (Visc 40 oC) e 100 °C (Visc 100 oC), índice de viscosidade (IV), ponto de fulgor, ponto de fluidez, volatilidade (Vol) e estabilidade oxidativa (EOxi) são apresentados nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos do óleo de Canola in natura (dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP))

Visc 40 oC (mm2/s)	Visc 100 oC (mm2/s)	IV	Fulgor (°C)	Fluidez (°C)	Vol (%)	EOxi (min)
36,51	8,25	211	300,1	-15	0,6	14,75

Foi feito o espectro RMN H1 do óleo de Canola in natura (figura 1) para caracterizar o óleo e determinar seu índice de insaturação, massa molar e a massa presente em 1 mol de insaturações, informações relevantes para a próxima etapa de síntese dos derivados

O espectro de RMN H1, apresentado a seguir, foi obtido no equipamento de 300 MHz e tratado com o programa Mestre C, com os valores referenciados pela integral dos picos:

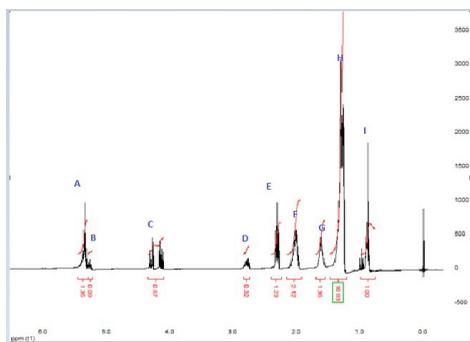


Figura 2. Espectro RMN-H óleo de Canola.

Cada pico foi relacionado com um ambiente químico apresentado na figura 3:

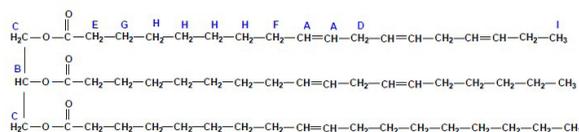


Figura 3. Atribuição dos picos de RMN H1 de um óleo vegetal na estrutura química de um triglicerídeo

Baseados nos picos do espectro, e na técnica utilizada por Miyake et al (1998)[12], pôde-se calcular a Massa molar e o índice de instauração do óleo de canola:

- Índice de insaturação: 3,71
- Massa molar: 958,07g/mol
- Massa presente em 1 mol de insaturações: 258,31g

Nessa etapa do trabalho, foi realizada a síntese do diol e do diéster do óleo de Canola. A síntese desses compostos parte do epóxido, que foi inicialmente produzido seguindo os procedimentos descritos na metodologia experimental.

O diol foi obtido pela reação de hidratação do epóxido. O anel epóxido é aberto com molécula de água, de modo que onde se tinha uma insaturação agora tem-se dois grupos OH em cada carbono que fazia a dupla ligação.

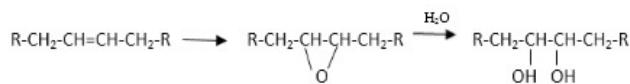


Figura 3. Esquema da reação de produção do diol

A reação se processou por 14 horas e, ao longo desse tempo, foram retiradas alíquotas após 3, 6, 9 e 14 horas de reação e obtidos os respectivos espectros de RMN H1 para se determinar o perfil da reação. Esse conjunto de espectros mostra que com apenas três horas de reação o diol já começou a ser formado e que em apenas nove horas

de reação já seria suficiente para obter a quantidade de diol desejada. Que pode ser notado pelo perfil da reação apresentado abaixo, em que 9 horas se tem a maior produção do diol.

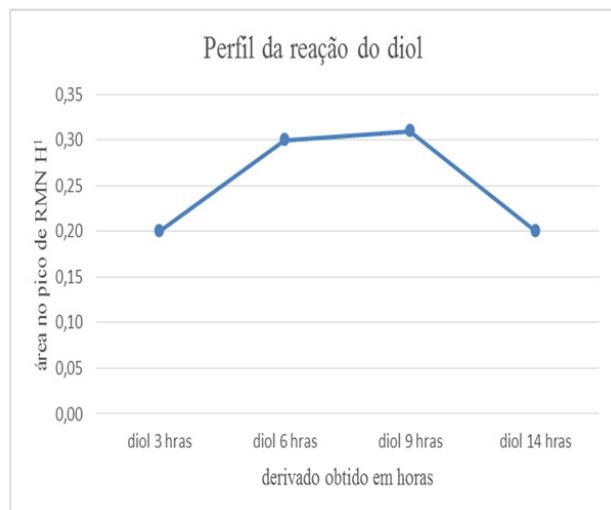


Figura 4. perfil da reação de produção do diol

O segundo derivado elaborado foi o diéster a partir do diol. Como descrito anteriormente, a reação durou 30 minutos. Foi feito o espectro de RMN H1 do produto obtido para atestar a formação do diéster.

RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

O primeiro ensaio realizado foi o Índice de Acidez Total (IAT). Os resultados estão na tabela 2.

Tabela 2. Resultados do Índice de Acidez Total

Amostra	Volume NaOH (mL)	massa do óleo (g)	IAT
óleo de Canola	0,2	2,078	0,055
diol	1,5	2,023	0,414
diéster	10	2,055	2,761

Os resultados para o Índice de Acidez Total mostraram que a acidez do óleo aumentou para os derivados. Isto se deve ao fato de a reação de epoxidação necessitar de quantidade significativa de ácido fórmico, e mesmo com a separação e secagem do óleo, o mesmo ainda permanece com maior acidez que anteriormente. Porém a reação de produção do diéster ocorre em meio menos ácido que a epoxidação e produção do diol, e mesmo assim o produto final apresenta uma acidez muito elevada em comparação com o diol.

A viscosidade cinemática foi medida para o óleo de Canola e seus dois derivados. A tabela 3 apresenta os dados para as três espécies químicas.

Tabela 3. Resultados da viscosidade cinemática

Amostra	Visc 40 (mm ² /s)	Visc 100 (mm ² /s)	IV
óleo de Canola	36,51	8,25	211
diol	213,70	23,79	138
diéster	209,00	23,44	138

Observa-se um aumento de viscosidade de ambos os derivados com relação ao óleo de Canola in natura, devido ao menor número de insaturações presentes nos derivados. Por sua vez, o índice de viscosidade do óleo de Canola in natura foi maior que dos derivados, contudo todos são ainda superiores ao da maioria dos óleos lubrificantes derivados de petróleo.

Conclusões

Os resultados obtidos permitiram avaliar o potencial do óleo de Canola in natura e de seus dois derivados para atuarem como óleo lubrificante. Dos resultados apresentados, pode-se confirmar a produção dos derivados do óleo de canola, tanto o diol quanto o diéster, por meio do RMN H1, já que estes eram a base para o desenvolvimento do trabalho. A reação de epoxidação gerou bons resultados de maneira que a reação de produção do diol pôde ser acompanhada.

Analisando-se o perfil da reação de produção do diol apresentado conclui-se que se teve uma boa produção do derivado entre seis e nove horas de reação e que a mesma sofreu um decaimento após as nove horas. Concluindo-se então que seriam necessárias menos que as quatorze horas totais para a obtenção da quantidade desejada do diol.

Outro resultado interessante se diz a respeito da viscosidade cinemática que aumentou muito do óleo in natura para os derivados, sendo mais elevada que a maioria dos óleos lubrificantes de bases minerais analisados. O índice de viscosidade mesmo sendo menor nos derivados, ainda assim é mais elevado que nos lubrificantes de petróleo.

Tudo isso nos leva a bons resultados de viscosidade, característica fundamental para um bom óleo lubrificante. Confirmando o que foi afirmado por Boruggada, Somidi e Dalai (2017)[10] que devido a abertura do anel dos epóxidos os óleos vegetais passam a oferecer funcionalidades interessantes como fluidez melhorada a baixa temperatura, viscosidade melhorada e alta estabilidade, atuando como bons lubrificantes.

Referências Bibliográficas

1. Antoniassi, Rosemar; Freitas, Sidinea Cordeiro. *Árvore Do Conhecimento - Tecnologia de Alimentos*. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/tecnologia_de_alimentos/arvore/CONT000gc8yujq302wx5ok01dx9lcx1g7v3u.html>. Acesso em: 02 abr. **2017**.
2. Definição e histórico de Canola. Disponível em: <<http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/definicao.htm>>. Acesso em: 02 abr. **2017**.
3. Kamalakar, Kotte, et al S.L.. Vegetable Oil-Based Ethanalamides as Potential AntiOxidant Additives for Lubricant Formulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 17-Nov-**2016**. 26 p.
4. Matos, Paulo Roberto Rodrigues. Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes. 2011. 125 p. Dissertação de mestrado (Química)- Instituto de Química, Universidade de Brasília, [S.l.], 2011. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8755/1/2011_PauloRobertoRodriguesdeMatos.pdf>. Acesso em: 02 ago. **2016**.
5. Okieimen, F.E.; Pavithran, C.; Bakare, I.O. Epoxidation and hydroxlation of rubber seed oil: One-pot multi-step reactions. *Eur J Lipid Sci Technol*. **2005**;107(5):330–6.
6. Origem e usos da canola. Março, 2014. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do149_2.htm>. Acesso em: 02 abr. **2017**.
7. Souza, Líria Alves. Composição dos derivados do petróleo. Disponível em: <<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/composicao-dos-derivados-petroleo.htm>>. Acesso em: 02 abr. **2017**.
8. Mcnutt, Josiah; Sophia He, Quan. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Canadá, 21 fev. 2016. p. 36. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/jiec>>. Acesso em: 19 jul. **2017**.
9. Erhan, Sevim Z. et al. Lubricant Base Stock Potential of Chemically Modified Vegetable Oils. *Journal of agricultural and food chemistry*, Pensilvania, 19 jul. **2008**. American Chemical Society, p. 56.
10. Boruggada, Venu Babu; Somidi, Asish K. R.; Dalai, Ajay K. Chemical/Structural Modification of Canola Oil and Canola Biodiesel: Kinetic Studies and Biodegradability of the Alkoxides . 2017. 14 p. Artigo (Catalysis and Chemical Reaction Engineering Laboratories.)- University of Saskatchewan, Canadá, **2017**.
11. Aandrade, Carlos Kleber Zago de. Preparação de Lactonas Via Formação de Ligação Carbono-Carbono. Sínteses Formais de (-)-Serriconina, (+)-Lactona de Prelog-Djerassi e Estudos Visando a Síntese do (+)-10-Desoximetinolídeo . 1996. 14 p. tese de doutorado (Química Orgânica)- UniCamp, [S.l.], **1996**.
12. Miyake, Y; Yokomizo, K; Matsuzaki, N. Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Am Oil Chem Soc*. **1998**;75(12):1091–4.
13. Zenebon, Odair ; Pascuet, Neus Sadocco; Tigela, Paulo. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, **2008**. 4 ed., 1020 p.

Amanda S. Almeida¹, José Roberto S. Politi^{2*} & Paulo R. R. de Matos³

¹Laboratório de Ensino de Físico-Química (LEFQ) – Instituto de Química - Universidade de Brasília – C.P 4478, Brasília, DF, Brasil.

²Laboratório de Química Computacional (LQC) – Instituto de Química - Universidade de Brasília – C.P 4478, Brasília, DF, 70910900, Brasil.

³Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Brasília, DF, 70830902, Brasil.

*E-mail: politi@unb.br

Avaliação da Expressão do Antígeno 503 de *Leishmania* I. Chagasi por *Escherichia coli* M15 Utilizando Diferentes Concentrações de IPTG

Estéfani A. Asevedo, Vitor T. I. Ribeiro & Everaldo S. dos Santos

A leishmaniose visceral é uma doença parasitária infecciosa causada por protozoários do gênero *Leishmania*, que pode ser letal quando não é feito um tratamento adequado. O aumento da incidência desta doença torna importante a busca por alternativas de baixo custo para diagnóstico rápido e vacinas. Nesse contexto, o principal objetivo desta pesquisa foi avaliar a influência do IPTG na expressão do antígeno 503 de *Leishmania* i. Chagasi expresso em *Escherichia coli*. A bactéria foi cultivada em três ensaios diferentes, chamados Cinética A, B, C, onde a concentração do indutor IPTG foi variada em 10, 100 e 1500 μM , respectivamente. Observou-se que na Cinética C (1500 μM), obteve-se uma maior concentração de proteínas totais e a partir de uma análise qualitativa (eletroforese) observou-se que na cinética A e C obteve-se a melhor expressão do antígeno 503. Para purificação do antígeno, utilizou-se resina de níquel sefarose, operada em leito fixo. Os resultados qualitativos da purificação mostraram que não foi eficiente.

Palavras Chave: IPTG; Leishmaniose; *Escherichia coli* recombinante; antígeno 503.

Visceral leishmaniasis is an infectious-parasitic disease caused by protozoa of the genus *Leishmania*, which can be lethal when there is no adequate treatment. The increasing incidence of this disease makes important the search for alternatives of low cost for rapid diagnosis and vaccine. In this context, the main objective of this research was to evaluate the influence of IPTG on 503 antigen expression of *Leishmania* i. chagasi expressed in *Escherichia coli*. The bacteria was cultured in three different assays, called Kinetics A, B, C where the concentration of the IPTG inducer was varied at 10, 100 and 1500 μM respectively. It was observed that in Kinetics C (1500 μM), it was obtained a higher concentration of native proteins and from a qualitative analysis (electrophoresis) it was observed that in Kinetics A and C obtained the best expression of 503 antigen. For purification of the antigen, the Nickel Sepharose Resin, operated in fixed bed was used. The qualitative results of the purification showed that it was not efficient.

Keywords: IPTG; Leishmaniasis; recombinant *Escherichia coli*; 503 antigen.

Introdução

Estima-se que existam em todo o mundo 12 milhões de pessoas infectadas com diversas formas de leishmaniose, e cerca de 350 milhões de pessoas expostas ao risco de infecção (Davies et al, 2003).

Com os avanços da engenharia genética e biologia molecular, tenta-se atingir esses objetivos através da produção de antígenos específicos da *Leishmania* i. chagasi. Por sua ampla utilização e banco de dados na literatura, foi utilizada a *Escherichia coli* como hospedeira para a recombinação genética e produção do antígeno.

Um parâmetro que tem mostrado efeito significativo na síntese de proteínas recombinantes é a concentração do indutor, uma vez que a expressão de genes ocorrendo em linhagens de *E. coli*, muitas vezes, necessita de indução, podendo ser realizada por compostos como o isopropil- β -D-tiogalactopiranosídeo -IPTG, que é um forte indutor químico e representa uma das moléculas indutoras mais utilizadas nos variados sistemas de expressão heteróloga (Zanfonato, 2012).

Metodologia

MICROORGANISMO

O microrganismo utilizado foi uma cepa de *Escherichia coli* M15, contendo o plasmídeo pQE-30 capaz de expressar o antígeno 503 com cauda de histidina.

A cepa de *Escherichia coli* expressando o antígeno 503 é armazenada a -80°C em microtubos com glicerol a 50% no Laboratório de Imunogenética do Departamento de Bioquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

PREPARO DO INÓCULO

Para ativação do microrganismo, 200 μL da solução de glicerol, onde se encontra a cepa de *Escherichia coli* armazenada a -80°C que contém o antígeno 503, foram transferidos assepticamente para 50 mL do meio 2xTY. O meio será previamente esterilizado e depois suplementado com 50 μL de ampicilina (0,1 g/L) e 50 μL de canamicina

(0,025 g/L) em frascos Erlenmeyer de 250 mL. Esse cultivo inicial será realizado em incubador rotativo a 37°C e 200 rpm, por 12 horas e chamado de pré-inóculo.

Para preparo do inóculo, serão adicionados 5,0 mL do pré-inóculo a 45,0 mL do meio de cultivo 2xTY, contidos em Erlenmeyers de 250 mL e serão incubados a 200 rpm e 37°C por 6 horas. Esta suspensão constitui o inóculo dos ensaios realizados em incubador rotativo e biorreator (Vaz, 2011).

CULTIVO EM INCUBADOR ROTATIVO

Nos ensaios em incubador rotativo, 45,0 mL do meio de cultivo 2xTY foram adicionados com 5,0 mL do inóculo em Erlenmeyer de 250 mL e incubados a 200 rpm e 37°C por 12 horas. As amostras foram coletadas a cada duas horas para serem analisadas.

ROMPIMENTO CELULAR

Para o rompimento celular foi utilizado um tampão de lise a base de ureia cuja composição consiste em NaH_2PO_4 a 100,0 mM, ureia a 8,0 M, Tris-Cl a 10,0 mM e pH 8,0.

Primeiramente, as células foram armazenadas em banho de gelo por 15 minutos; em seguida, ressuspendidas no tampão de lise e homogeneizadas por 15 minutos em vórtex a 25°C . Para remover os resíduos, foi realizada a centrifugação a 2800 rpm por 30 minutos. A proteína de 27^o Congresso Nacional dos Estudantes de Engenharia Química – Goiânia – Goiás interesse presente no sobrenadante foi transferida para microtubos e analisadas posteriormente (Leitão, 2017).

PURIFICAÇÃO EM LEITO FIXO

A purificação das proteínas foi realizada por cromatografia de afinidade por metal imobilizado (IMAC) (Qiagen, Valencia, CA) utilizando a resina Níquel Sepharose (GE HEALTHCARE) e uma coluna de leito fixo com volume de 25,0 mL. Assim, 0,5 mL da resina equilibrada com o tampão de lavagem foi adicionada aos tubos de ensaio contendo 2 mL do lisado. Antes de adicionar à coluna, os tubos foram colocados em Shaker a 200 rpm por 30 minutos em temperatura ambiente. Em seguida o conteúdo de cada tubo foi vertido na coluna e a bomba peristáltica acionada.

Por fim, a resina foi lavada com 4 mL do tampão de lavagem duas vezes e a proteína de interesse foi eluída quatro vezes com 1 mL do tampão de eluição e as amostras coletadas (Vaz, 2011).

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PROTEÍNAS TOTAIS

A quantificação das proteínas totais nas amostras foi realizada pelo método de Lowry (Lowry et al., 1951).

Inicialmente foi preparado 50 mL do reativo C adicionando na ordem: 50,0 mL do reativo A (solução de NaOH 0,1 M com Na₂CO₃), 500,0 µL do reativo B1 (CuSO₄ 1,0%) e 500,0 µL do reativo B2 (KNaC₄H₄O₆·4H₂O 2,0%).

As amostras foram diluídas 10 vezes (10,0 µL de amostra para 90,0 µL de água deionizada) e em seguida, foi adicionado 1,0 mL do reativo C nos tubos contendo as amostras diluídas, os mesmos foram homogeneizados no vórtex, e deixados 10 minutos em repouso. Para finalizar, 100,0 µL de Folin 1,0 N foi adicionado nas amostras, que foram homogeneizadas no vórtex novamente e mantidas em ambiente escuro por 20 minutos.

A leitura foi realizada em espectrofotômetro a 650 nm, em cubeta de plástico. Todas as leituras foram realizadas em duplicatas, e para descontar o valor da absorbância dos reagentes, foi feita a leitura do branco contendo 100,0 µL de água deionizada com 1,0 mL do reativo C e 100,0 µL de Folin. A proteína albumina de soro bovino (BSA) foi usada como padrão na concentração de 0,01 a 0,1 (mg/mL).

ELETROFORESE EM GEL DE POLIACRILAMIDA

As amostras que apresentaram melhores resultados foram avaliadas quanto à presença do antígeno 503 por eletroforese em gel de poliacrilamida a 12% conforme metodologia descrita por Laemmli (1970).

As amostras foram inicialmente dialisadas em membranas com poro de 12,0 kDa contra 4 L de água deionizada, a 4 °C por 18 horas. Imediatamente antes de aplicadas no gel, as alíquotas foram ressuspensas em tampão de amostra (0,06 mM Tris-HCl, 10,0 % glicerol, 2,0 % SDS, 5,0 % 2-mercaptoetanol e 0,4 % azul de

bromofenol, pH=6,8) e desnaturadas por aquecimento a 90 °C por 5 minutos em banho Maria. Preparou-se um gel de poliacrilamida a 15% e a separação eletroforética foi realizada utilizando uma cuba vertical MiniVE (GE Healthcare, Suécia) contendo tampão de corrida (25,0 mM Tris-HCl, 192,0 mM Glicina, 0,1 % SDS, pH= 8,3) a uma voltagem de 150 V. Após o término da corrida, o gel obtido foi revelado pela coloração com nitrato de prata.

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ANTÍGENO 503

A concentração do antígeno 503 foi determinada por densitometria das bandas de proteínas separadas por eletroforese em gel de poliacrilamida (Seção 4.2.8) para isso, utilizou-se o software Image J, em que a imagem digitalizada do gel foi processada gerando curvas, cujos picos são proporcionais a largura e a intensidade de coloração das bandas presentes. Quantificando apenas a área sob a curva correspondente à proteína recombinante de interesse obteve-se o valor numérico representativo do antígeno 503 e a partir destes dois valores calculou-se a fração relativa da proteína recombinante.

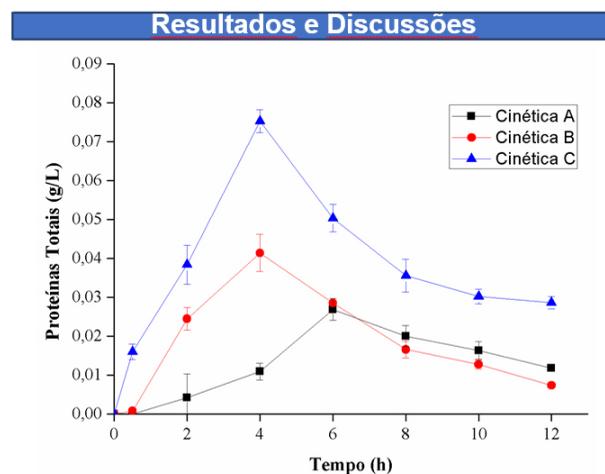


Figura 1. Influência da concentração de IPTG sobre as proteínas totais.

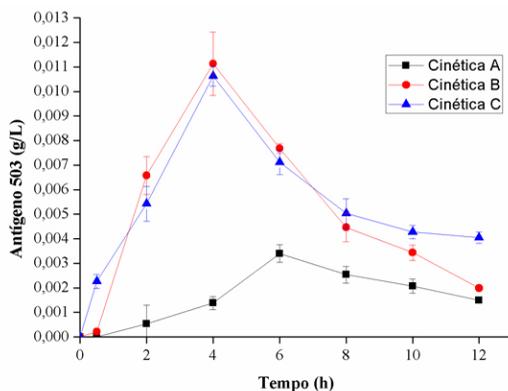


Figura 2. Influência da concentração de IPTG sobre a expressão do Antígeno 503.

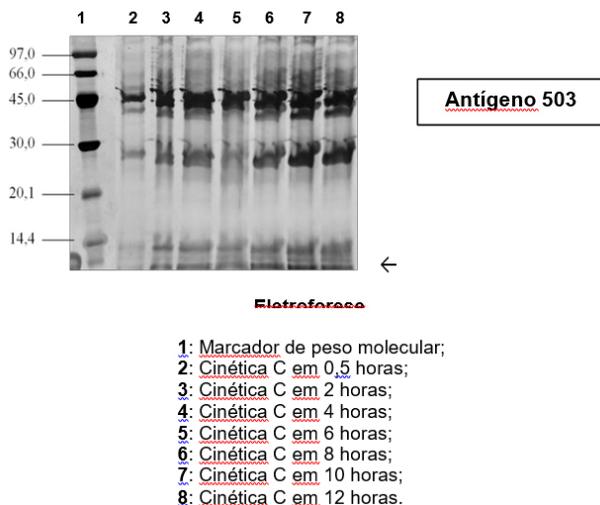


Figura 3. Eletroforese para a avaliação da expressão do antígeno 503 na Cinética C.

Conclusões

Verificou-se que a concentração de 1500 μM de IPTG favoreceu a produção de proteínas totais. Em termos de expressão, o ensaio da Cinética B (100 μM de IPTG) e C (1500 μM de IPTG) resultaram em maior produção do antígeno 503 com resultados muito similares de aproximadamente 0,011 g/L.

A purificação em leito fixo não apresentou bons resultados como pode ser observado pela Figura 3, em nenhuma coluna obteve-se apenas a banda referente ao antígeno 503.

Referências

1. Davies, C.R.; Kaye, P.; Croft, S.L.; Sundar, S. Leishmaniasis: new approaches to disease control. *British Medical Journal*, v. 326, p. 377-382. **2003**.
2. Laemmli, U. K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, v. 227, p. 680-685, **1970**.
3. Leitão, A. L. O. S. Avaliação de métodos de rompimento celular e de diferentes metais imobilizados em resina Streamline Chelating para purificação do antígeno 503 de *Leishmania i. chagasi*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **2017**.
4. Lowry, O. H.; ROSEBROUG, N. J.; FARR, A. L.; et al. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol Chem*, v. 193, p. 265-275, **1951**.
5. Vaz, M. R. F. Influência das condições de cultivo na produção de antígenos recombinantes de *Leishmania i. chagasi* utilizando *Escherichia coli* M15 cultivada em incubador rotativo e biorreator. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **2011**.
6. Zanfonato, K. Produção de poli (3-hidroxitirato) por linhagens de *Escherichia coli* dh5 α e jm101 recombinantes. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. 96p, **2012**.

Estéfani A. Asevedo, Vitor T. I. Ribeiro & Everaldo S. dos Santos*

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, asevedoestefani@gmail.com, (IC);

*E-mail: everaldo@eq.ufrn.br

Estudo Estatístico Multivariado da Qualidade do ar em Localidades com Perfil Residencial e Industrial

Taisa C. Dantas, Thainá C. Souza & Sergio M. Corrêa

Este estudo compara a qualidade do ar em dois locais na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, um urbano (Taquara- TQ) e um outro industrial (Jardim Primavera – JP). Os dados utilizados correspondem as médias horárias de 2014 a 2016 para óxidos nitrogenados (NO_x, NO₂ e NO), ozônio (O₃), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂). E material particulado (MP10), assim como dados meteorológicos. Para analisar os resultados, uma abordagem estatística multivariada foi aplicada usando a Linguagem R. Os resultados indicam que existe uma possível influência da REDUC na região do Jardim Primavera, devido às altas concentrações de MP10, SO₂ e O₃ comparado com a Taquara, a qual tem um grande efeito das fontes móveis que geram NO_x e CO, evidenciado pela alta concentração desses compostos.

Palavras Chave: *Linguagem R; Qualidade do Ar; Poluentes atmosféricos; região Urbana; Região Industrial.*

This study compares the air quality of two locations in the Metropolitan Area of Rio de Janeiro, an urban (Taquara – TQ) and an industrial location (Jardim Primavera - JP). The data used correspond to the hourly averages from 2014 to 2016 for nitrogen oxides (NO_x, NO₂ and NO), ozone (O₃), carbon monoxide (CO), sulfur dioxide (SO₂), and particulate matter (PM10) as well as meteorological data. To analyze the results, a multivariate statistic approach was applied using R Language. The results indicate that there is a possible influence of REDUC in the Jardim Primavera location due to the high concentrations of PM10, SO₂ and O₃ compared to Taquara, which has a great effect of the mobile sources that generates NO_x and CO, evidenced by the high concentration of these compounds.

Keywords: *R Language; Air Quality; Air Oollutants; Urban Region; Industrial Region.*

Introdução

A qualidade do ar é o resultado de diversos fatores, tais como as emissões antropogênicas (fontes fixas e fontes móveis) e naturais, da meteorologia e da topografia. O ar que a população respira depende não só das emissões dos poluentes primários, mas também da conversão destes poluentes em poluentes secundários. Diante disso, com o objetivo de proteger o meio ambiente e a saúde populacional foi promulgada em 1990 a Resolução número 03 do CONAMA que estabelece os padrões primários e secundários de qualidade do ar, dentre quais estão inclusos o ozônio (O_3), os óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), e partículas inaláveis (MP10).

Diante disso, as agências ambientais (estaduais e municipais) possuem um campo de atuação que envolve o controle das fontes emissoras (veículos e indústrias) e o monitoramento da qualidade do ar. Entretanto, cada localidade apresenta características distintas, que envolvem o perfil socioeconômico, tamanho da população local, presença das diferentes fontes emissoras, da meteorologia e da topografia.

Neste trabalho buscou-se comparar a qualidade do ar durante os anos de 2014 a 2016 de duas estações da qualidade do ar com perfis distintos, uma localizada em uma região predominantemente residencial e com fontes móveis (Taquara) e em outra com perfil industrial e com diversas fontes estacionárias oriundas da Refinaria REDUC (Jardim Primavera).

Com os dados obtidos pelas estações automáticas da qualidade do ar do INEA, foi utilizada a Linguagem R com o pacote *Openair* para o estudo estatístico descritivo e multivariado dos dados. Os dados serão apresentados para cada poluente de forma individual em médias horárias ao longo do triênio proposto, para fins de comparação entre as localidades (boxplot e time plot) e com a legislação da Resolução 03/90. Em seguida os dados serão correlacionados entre eles por meio de matrizes de correlação e dendogramas. Também será utilizado um método de hierarquização (Boruta) para avaliar a contribuição de cada parâmetro na formação do O_3 troposférico. Os dados dos poluentes também serão comparados e correlacionados com os parâmetros

meteorológicos como a temperatura, a umidade relativa, a direção e intensidade do vento, por meio de *Annular Plot*.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta um resumo dos dados dos principais poluentes avaliados em uma estação de monitoramento do ar situada em uma área industrial, Jardim Primavera (JP), e em uma área urbana, Taquara (TQ). A tabela também conta com duas colunas que mostram limites de qualidade do ar brasileiros fornecidas pelo MMA (Ministério do Meio Ambiente), Resolução CONAMA 003/1990, e os limites equivalentes norte americanos fornecido pela U.S.EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), o NAAQS. Todos os limites propostos, com exceção dos anuais, não devem ser excedidos mais de uma vez por ano.

Comparando a emissão de CO com os limites, percebe-se que ambas as estações possuem medianas dentro dos padrões, já quanto à máxima, a Estação JP ultrapassou o limite ao menos uma vez no triênio, uma vez que esta possui uma máxima de 9,66 ppm. O CO tem sua maior parte de emissão em áreas urbanas decorrentes de veículos automotores e o resultado superior da mediana para a TQ confirma o esperado.

Com relação ao NO_2 todas as emissões estão dentro do limite, tanto as medianas quanto as máximas de ambas as estações, entretanto é interessante chamar a atenção para o fato da mediana da estação TQ ser maior do que a JP, podendo indicar que a contribuição das emissões veiculares para esse poluente causa um impacto muito maior do que a emissão industrial. O mesmo vale para o NO_x , que segue a mesma tendência de possuir valores menores na estação JP do que na TQ.

Para o SO_2 é possível reparar que as medianas estão bem abaixo do limite permitido, entretanto a estação JP possui uma máxima que mostra que esta estação excedeu pelo menos uma vez o parâmetro ao longo desses anos. O material particulado também possui uma mediana dentro dos padrões de detecção, contudo as máximas de ambas as estações indicam que este excedeu mais que o dobro do limite nas duas estações por pelo menos uma vez no período analisado.

Tabela 1. Estatística básica dos dados coletados entre 2014 e 2016 nas estações de monitoramento Jardim Primavera (JP) e Taquara (TQ) e dos limites de emissões.

	Mediana		Máximo		Limite CONAMA	Limite NAAQS
	JP	TQ	JP	TQ		
CO (ppm)	0.431	0.630	9.657	2.680	9 ppm (8h) 35 ppm (1h)	9ppm (8h) 35ppm (1h)
NO (ppb)	17.000	34.300	302.000	280.200	-	-
NO ₂ (ppb)	14.000	28.100	158.000	139.100	170 ppb (1h) 53 ppb (1 ano)	100 ppb (1h) 53 ppb (1 ano)
NOx (ppb)	33.000	65.500	308.000	347.300	-	-
O ₃ (ppb)	10.292	5.300	197.366	146.300	82 ppb (1h)	70 ppb (8h)
SO ₂ (ppb)	2.144	0.400	152.757	30.399	140 ppb (24h) 30,5 ppb (1 ano)	75 ppb (1h)
MP10 (µg/m ³)	47.000	35.000	360.000	338.000	150 µg/m ³ (24h) 50 µg/m ³ (1 ano)	150 µg/m ³ (1h)

O O₃ possui medianas dentro dos padrões nas duas estações, porém suas máximas indicam que as emissões excederam o limite pelo menos uma vez nesses três anos. A formação do O₃ troposférico ocorre através de reações químicas complexas que acontecem entre os NOx e compostos orgânicos voláteis, na presença de radiação solar. Com os dados obtidos podemos observar que as medianas

menores para os compostos nitrogenados e maiores para o O₃ no JP caracterizam que essa reação acontece com mais vigor nesta localidade, enquanto para a TQ boa parte do NO₂ sofrerá apenas uma série de reações naturais na presença radiação solar. Dados de ambos os locais também são apresentados a seguir em forma de timeplot (Figuras 1 e 2) e boxplot (Figuras 3 a 12).

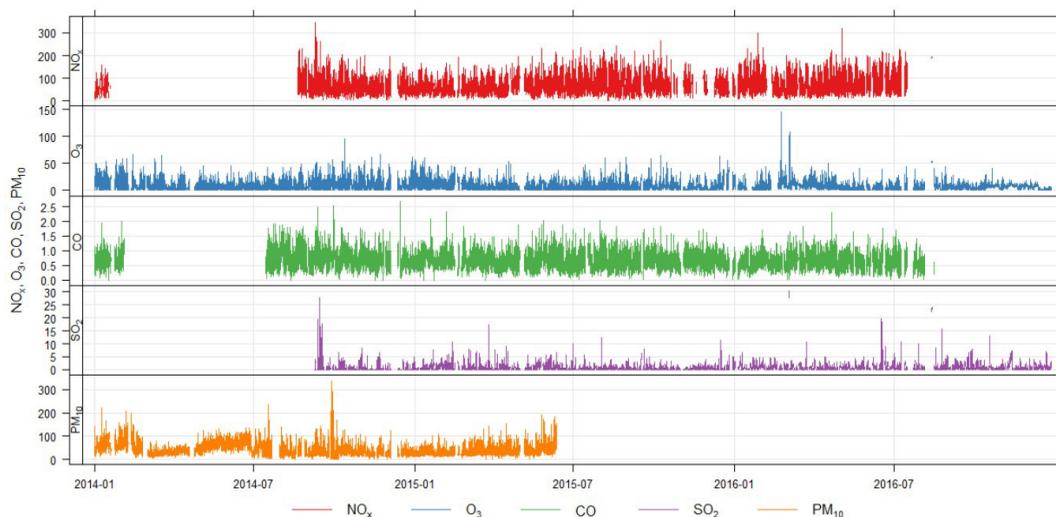


Figura 1. Valores horários médios nos anos de 2014 a 2016 para NOx, O₃, CO, SO₂ e MP10 na TQ.

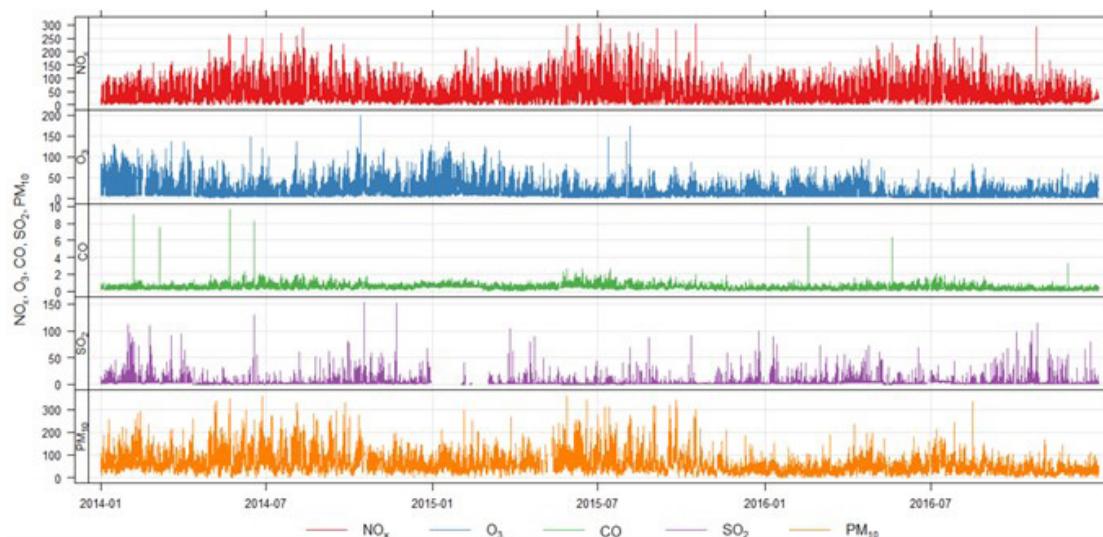


Figura 2. Valores horários médios nos anos de 2014 a 2016 para NOx, O₃, CO, SO₂ e MP10 na JP.

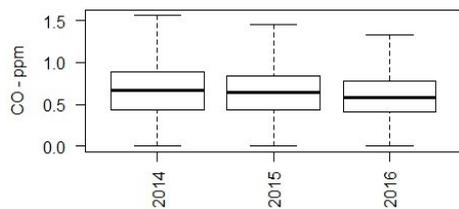


Figura 3. Boxplot para CO TQ

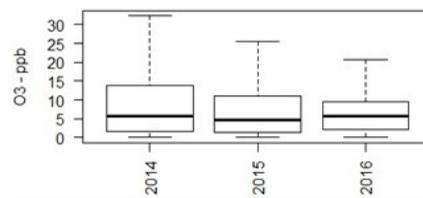


Figura 6. Boxplot para O₃ na TQ.

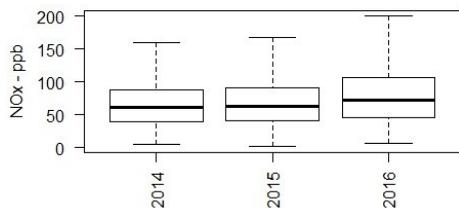


Figura 4. Boxplot para NOx TQ.

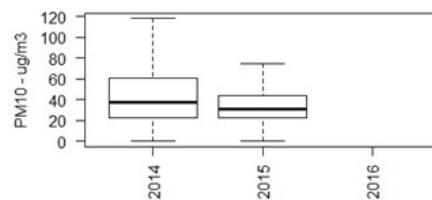


Figura 7. Boxplot para MP10 na TQ.

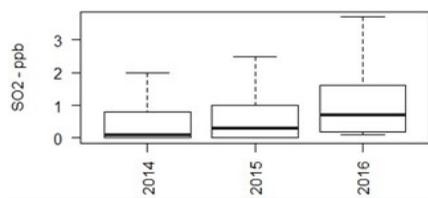


Figura 5. Boxplot para SO₂ na TQ.

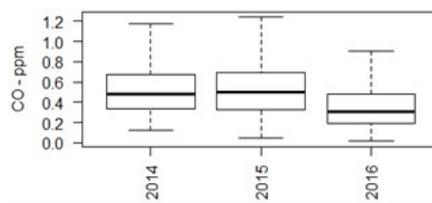


Figura 8. Boxplot para CO na JP.

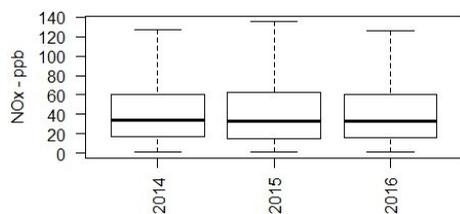


Figura 9. Boxplot para NOx na JP.

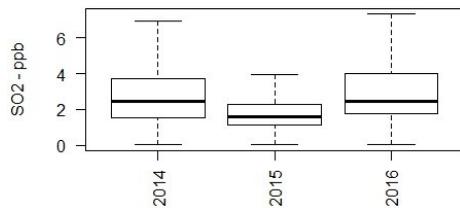


Figura 10. Boxplot para SO₂ na JP.

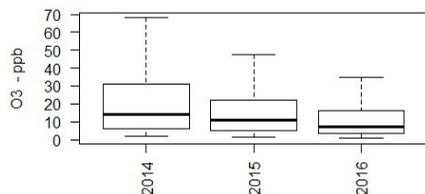


Figura 11. Boxplot para O₃ na JP.

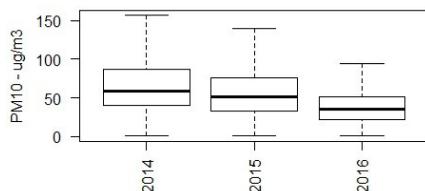


Figura 12. Boxplot para MP10 na JP.

Analisando as figuras 1 e 2 percebe-se com maior clareza quantas vezes o valor limite foi excedido para cada poluente, enquanto os boxplots (Figuras 3 a 12) nos permite verificar a distribuição dos dados. O centro da distribuição é indicado pela linha da mediana, no centro do quadrado. A dispersão é representada pela amplitude do gráfico. O retângulo contém 50 % dos valores do conjunto de dados. A posição da linha mediana no retângulo informa sobre a assimetria da

distribuição. Uma distribuição simétrica teria a mediana no centro do retângulo.

Também é fundamental avaliar a influência que cada componente exerce sobre o outro. Dessa forma, faz-se necessária a análise de uma matriz de correlação juntamente com o dendrograma.

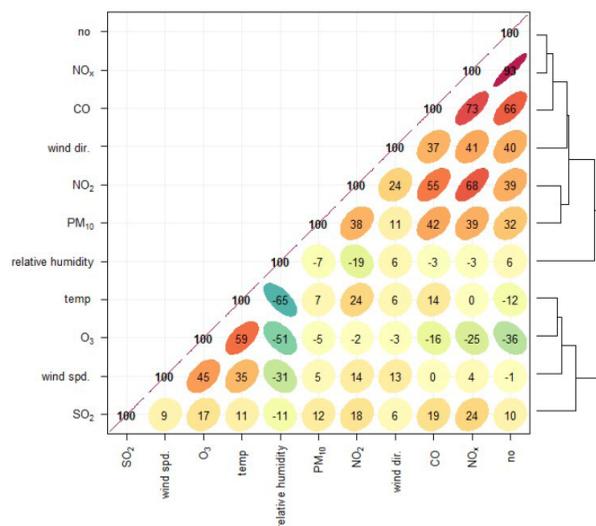


Figura 13. Matriz de correlação com dendrograma para TQ.

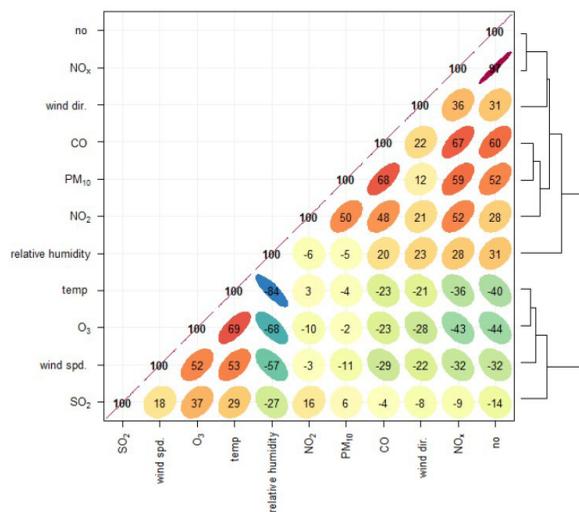


Figura 14. Matriz de correlação com dendrograma para JP.

A partir da matriz de correlação pode-se comprovar relações já propostas anteriormente, como a influência do NO e do NO₂ para a quantidade de NOx emitido, a forte relação entre o CO e o NOx uma vez que ambos os compostos são oriundos de fontes móveis de emissão. Também nota-se o elevado efeito da temperatura na formação de O₃, uma vez que a produção deste depende da radiação solar, e quanto maior a temperatura, maior a radiação. A relação é inversa entre O₃ e umidade relativa, uma vez que o mesmo se forma em dias mais quentes, que tendem a ser mais secos, e consequentemente possuem menor umidade relativa. A relação, também é inversa, entre temperatura e umidade relativa. A relação negativa entre O₃ e NO, ocasionada devido ao fato de um composto ser responsável pela formação do outro, sendo assim quanto maior o NO, menor a quantidade de O₃ na atmosfera. Percebe-se que o MP10 está relacionado

positivamente com os NOx e com o CO.

Os dendogramas associados corroboram as relações estabelecidas pela matriz de correlação. As ligações mais próximas mostram as relações mais positivas entre os compostos e quanto mais afastados indicam relações menos fortes ou inversas entre os poluentes. Por ele pode-se perceber que as maiores relações estão entre o NO e o NOx, entre o O₃ e a temperatura e o MP com o O₃.

Outra maneira pela qual se pode confirmar a relação entre CO, NO₂ e O₃ é através da análise do Annular Plot que fornece os dados de acordo com os dias da semana.

Como a frota de veículos automotores é reduzida durante os finais de semana, espera-se que haja menor emissão de NO₂ e CO, enquanto ocorrerá acúmulo de O₃ troposférico. Essa afirmativa é confirmada pelos dados das Figuras 15 e 16.

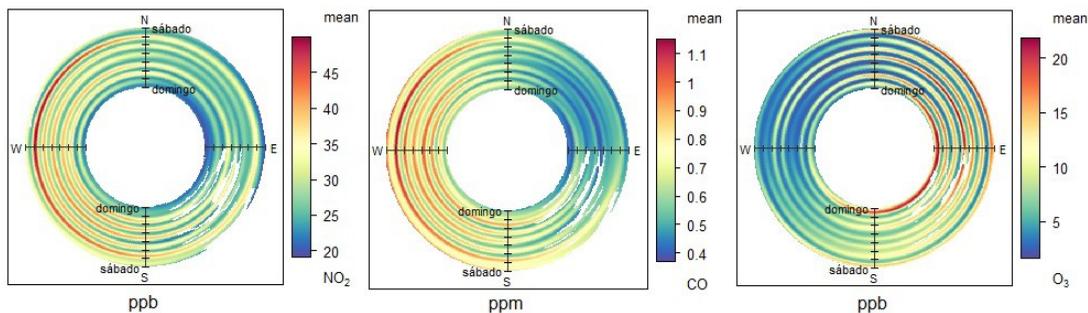


Figura 15: Annular Plot para TQ em função dos dias de semana.

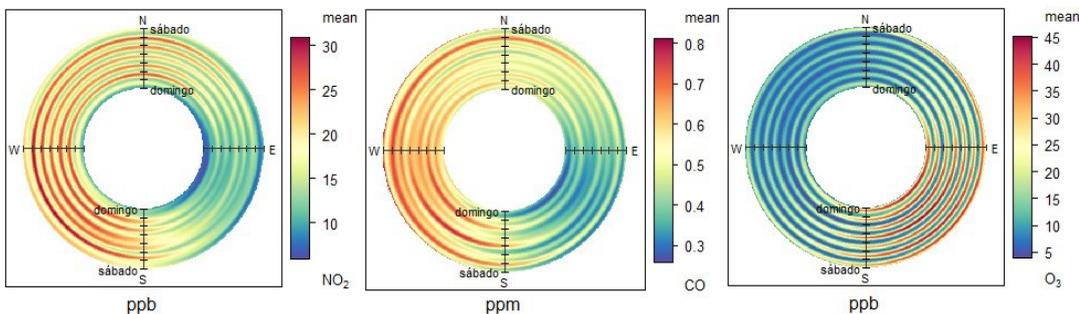


Figura 16: Annular Plot para JP em função dos dias da semana.

Por fim, utilizou-se o método de classificação Boruta para identificar as principais variáveis relacionadas com a formação de O_3 na região urbana e na região industrial. Das Figuras 17 e 18 pode-se perceber que a ordem de importância dos compostos é diferente nas duas regiões analisadas. Na estação TQ observa-se que as variáveis mais importantes para a formação do O_3 são a velocidade e direção do vento, a temperatura e o NO , e a menor importância nessa região é a SO_2 . Já na estação JP a variável de maior importância é a data, porém esta é um componente incontrolável. Na sequência o $MP10$, a temperatura e o SO_2 . O maior grau de importância do $MP10$ e do SO_2 para o O_3 nessa região indica a presença de uma fonte estacionária próxima à estação mostrando uma possível influência da REDUC na região.

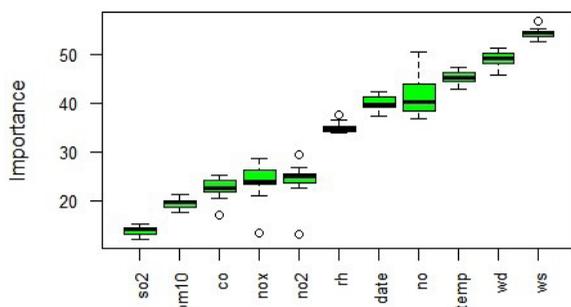


Figura 17. Variáveis de importância para formação de O_3 na TQ.

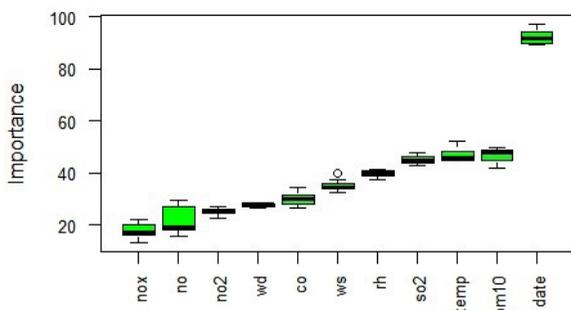


Figura 18. Variáveis de importância para formação de O_3 na JP.

Conclusões

A qualidade do ar em uma região predominantemente residencial e com fontes móveis (Taquara) e em outra com perfil industrial e com diversas fontes estacionárias oriundas da Refinaria REDUC (Jardim Primavera) foi observada e comparada. Alguns poluentes apresentam legislação que os regula, como, por exemplo, CO , NO_2 , O_3 , SO_2 e $MP10$.

Para os compostos analisados, a mediana para a TQ apresentou valores superiores ao JP apenas para os NOx e CO . A análise do gráfico Boruta, juntamente com o conceito estabelecido de que o O_3 é formado por reações complexas entre NOx e compostos orgânicos voláteis, corroboram o elevado índice de O_3 e a hipótese de que haja um fonte fixa de SO_2 nas proximidades da estação JP.

As correlações apresentadas por ambas as localidades foram muito parecidas, sendo as mais fortes entre NO e o NOx , O_3 e a temperatura e $MP10$ com o O_3 .

O Annular Plot possibilitou comprovar que os valores altos de ozônio nos fins de semana foram encontrados, provavelmente devido à redução da frota circulante de automóveis, que são grandes emissores de NO , e por esta molécula consumir O_3 .

Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro ao projeto e a bolsa de IT e a FAPERJ pela bolsa de IC.

Referências Bibliográficas

1. CONAMA. Resolution N° 03 of 28 June, 1990. Sets standards of primary and secondary air quality and even the criteria for acute episodes of air pollution. Official Journal of the Federative Republic of Brazil, Brasília, DF, 23 out. 1990.
2. Gioda, A., Oliveira, R.C.G., Cunha, C.L., Corrêa, S.M., 2017. Understanding ozone formation at two islands of Rio de Janeiro, Brazil. Atmospheric Pollution Research in press. doi.org/10.1016/j.apr.2017.10.003 INEA. <http://200.20.53.7/qualiar/home/index>. Acesso em Novembro 2017-11-10
3. MMA. Ministério do Meio Ambiente. URL <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosfericos>. Acesso: 2017.11.09

4. NAAQS. National Ambient Air Quality Standards (40 CFR part 50). URL <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>. Acesso: 2017.11.11
5. R Core Team (2016) R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

Taisa C. Dantas*, Thainá C. Souza & Sergio M. Corrêa

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rodovia Presidente Dutra, km 298, Resende, RJ, Brasil, 27537-000

*E-mail: taisadantasma@gmail.com

Estudo de Adsorção para Remoção do Corante Remazol Preto B em Solução Aquosa Utilizando Carvão Ativado

Iara A. Freire, Gabriel N. C. Nova & Nelson M. L. Filho

É de grande importância ambiental que efluentes de indústrias têxteis sejam tratados antes de serem descartados, visto que estes apresentam corantes que são agentes poluidores quando em contato com a natureza. Um processo bastante utilizado para retirar estas substâncias do meio é a adsorção, pela simplicidade de operação, por ser economicamente viável em proporções industriais permitindo a utilização de materiais de baixo custo e alta capacidade de remoção de solutos. Este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção do corante Remazol preto B através deste processo utilizando carvão ativado como adsorvente, a fim de determinar isotermas de equilíbrio do processo, as curvas cinéticas de adsorção e avaliar a capacidade de remoção de corantes em um efluente sintético. Os experimentos foram conduzidos em um reator de vidro em leito de lama num processo em batelada a velocidade constante de agitação de 300 rpm à 32°C onde foram colocados o carvão e a solução sintética do corante. Amostras foram retiradas com um filtro poroso e realizada leitura em um espectrofotômetro num comprimento de onda de 595 nm. No experimento de cinética, identificado como sendo de 1ª ordem, o equilíbrio foi atingido a partir de 240 min com remoção de 84%, estabilizando-se em 330 min removendo 90% do corante. O modelo de isoterma de Langmuir foi o que melhor se ajustou ao comportamento da adsorção do RB na superfície do adsorvente e a capacidade máxima adsorptiva obtida foi de 5,656 mg.g⁻¹ para o corante sobre o carvão.

Palavras-chave: *Adsorção; Remazol; Efluente Têxtil; Carvão Ativado.*

It is of great environmental importance that effluents from textile industries are treated before being discarded, since they present dyes that are polluting agents when in contact with nature. A process widely used to remove these substances from the medium is the adsorption, for the simplicity of operation, to be economically viable in industrial proportions allowing the use of materials of low cost and high capacity of removal of solutes. The objective of this work was to evaluate the removal of Remazol dye B through this process using activated charcoal as an adsorbent in order to determine process equilibrium isotherms, adsorption kinetic curves and to evaluate the dye removal capacity in a synthetic effluent. The experiments were conducted in a slurry bed reactor in a batch process at constant stirring speed of 300 rpm at 32°C where the charcoal and the synthetic dye solution were placed. Samples were drawn with a porous filter and read on a spectrophotometer at a wavelength of 595 nm. In the kinetic experiment, identified as being of the first order, the equilibrium was reached from 240 min with 84% removal, stabilizing in 330 min removing 90% of the dye. The Langmuir isotherm model was the best fit for the adsorption behavior of RB on the adsorbent surface and the maximum adsorptive capacity obtained was 5.656 mg.g⁻¹ for the dye on the charcoal.

Keywords: *Adsorption; Remazol; Textile Effluent; Activated Charcoal.*

Introdução

A indústria utiliza a água para diversos processos, tais como lavagens das máquinas, pisos e tubulações, refrigeração e geradores de vapor, incorporação direta nos produtos ou nas etapas da produção, esgotos sanitários, entre outros. No caso da indústria têxtil a água é um dos elementos básicos no processo de tingimento das peças, no qual a qualidade da água é alterada devido à adição de substâncias químicas (corantes). Uma pequena parte destes não se fixa às fibras dos tecidos continuando por isso, dissolvidos na água e esta, quando é lançada sem o devido tratamento para o ambiente constitui um agente poluidor.

Os corantes podem ser visíveis em alguns casos em concentrações tão baixas quanto um ppm (GUARATINI, 2000) e em pequenas quantidades afetam a transparência da água e a solubilidade dos gases. Esses pigmentos possuem, em geral, alta estabilidade biológica, alto peso molecular e presença de anéis aromáticos. Devido à alta toxicidade seu tratamento é necessário, os métodos mais utilizados para remoção de corantes de efluentes são processos biológicos e físico-químicos como precipitação, coagulação, adsorção, etc (GONÇALVES, 2004).

O corante utilizado neste trabalho foi o Remazol Preto B 133% GRAN (OP.PN10503, $C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$, 991,82 $g \cdot mol^{-1}$, Figura 1), composto da classe do azo corantes (apresentam um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos), muito utilizado na indústria têxtil, sendo cerca de 60% dos corantes, utilizados na área, deste tipo (KUNZ, 2002). Este corante apresenta 2 grupos sulfonato e outros dois grupo sulfatoetilsulfona, com cargas negativas, mesmo em soluções altamente ácidas, devido ao seu pKa com valores menores que zero (Lima et al, 2008).

O método de tratamento escolhido para a remoção deste corante foi a adsorção. Segundo Soto et al (2011), os processos adsorptivos se destacam por sua simplicidade de projeto e operação, insensibilidade a substâncias tóxicas, facilidade de regeneração e baixo custo, além de evitar a utilização de solventes tóxicos.

O objetivo desta pesquisa foi avaliar a remoção do corante Remazol preto B através do processo de adsorção

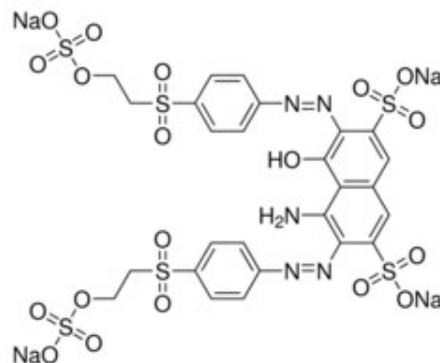


Figura 1. Fórmula estrutural do corante têxtil Remazol Preto B (RB).

utilizando carvão ativado, a fim de determinar isotermas de equilíbrio do processo, as curvas cinéticas de adsorção e avaliar a capacidade de remoção de corantes em um efluente sintético.

Metodologia

Neste trabalho utilizou-se, como técnica de separação do corante, o método de adsorção, para tal foi utilizado carvão ativado como adsorvente. A fim de determinar sua capacidade adsorptiva em meio à solução corante, as propriedades físico-químicas deste adsorvente foram caracterizadas partir das seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TGA), ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e método de caracterização textural (Brunauer, Emmett, Teller - BET).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A concentração inicial da solução sintética foi preparada a partir do corante comercial em pó Remazol Preto B (RB) dissolvido em água destilada numa concentração de $400mg \cdot L^{-1}$. As soluções de Remazol utilizadas posteriormente no estudo foram obtidas através da diluição desta solução inicial.

Todos os experimentos de cinética de adsorção foram conduzidos em um reator de vidro em leito de lama num

processo em batelada, a uma velocidade constante de agitação de 300rpm, num banho termostático a 32°C onde foram colocados a solução sintética de corante e o adsorvente. Foram realizadas retiradas de amostras com filtro poroso, aproximadamente 5mL cada, na primeira hora foram retiradas 14 amostras, na segunda hora, 4 (a cada 15 minutos) e nas próximas horas a cada 30 minutos até a estabilização da reação. Onde foram realizadas leituras de concentração num espectrofotômetro, Cary 50 Bio UV/visível, no comprimento de onda de 595nm. A quantidade de massa de corante adsorvida por massa de carvão no equilíbrio foi calculada utilizando a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V \quad (1)$$

Sendo q a quantidade do adsorbato em mg de adsorbato.g⁻¹ de adsorvente, C₀ a concentração inicial (mg.L⁻¹), C a concentração no momento da retirada da amostra (mg.L⁻¹), V o volume da solução (L) e m a massa de adsorvente (g).

O modelo de adsorção utilizado para avaliar os dados de equilíbrio do processo foi o de Langmuir-Freundlich (Equação 2). Para este estudo foram realizados experimentos utilizando 2,8g de carvão ativado em contato com 700ml de solução sintética do corante nas concentrações de 4; 16; 28 e 40mg.L⁻¹.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (2)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mg.L⁻¹), q_{max} a capacidade máxima adsortiva, K_{LF} é a constante de Langmuir-Freundlich, C_e a concentração no equilíbrio (mg.L⁻¹) e n a ordem da equação.

CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Análise Termogravimétrica: O experimento foi realizado seguindo o procedimento adotado pelo Laboratório de Processos Catalíticos (LPC/UFPE). A amostra foi submetida a ensaios termogravimétricos para obtenção dos intervalos e percentuais de perdas de massa através do calor. A análise foi realizada no LATECLIM/UFPE, em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, com taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹, sob fluxo de 20 mL.min⁻¹ de N₂. A massa de material utilizado nos cadinhos de platina foi fixada em 10 mg e as mesmas foram aquecidas de 30°C a 800°C. Os resultados obtidos foram tratados com o auxílio do software Pyris Data Analysis, versão 11.

Ponto de carga zero: Foi determinado colocando-se 0,1 g do material em contato com água destilada, numa faixa de pH entre 2 e 11, que foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (0,1 mol.L⁻¹) e hidróxido de sódio (0,1 mol.L⁻¹) com auxílio de um pHmetro, sob agitação de 300 rpm. O pH foi medido novamente após o tempo de contato que foi de 24 h. Para a determinação do pH_{pCZ}, foi construído o gráfico (pH_{final}–pH_{inicial}) vs. pH_{inicial}, no qual a curva que intercepta o eixo do do pH_{inicial} corresponde ao ponto onde a carga superficial do material é nula (REGALBUTO, 2016).

Caracterização Textural: A área superficial específica dos materiais usados neste trabalho foi determinada através da adsorção de N₂ a 77 ± 5 K em um equipamento BELSORP-MINI da Bel Japan Inc, no CETENE. Para remoção da umidade da superfície da amostra, foi realizado um pré-tratamento a 333 K sob vácuo por 3 horas.

Resultados e Discussão

Análise Termogravimétrica: Os resultados da análise termogravimétrica do carvão ativado estão apresentados na Figura 2, onde se pode observar que o adsorvente não sofre percas significativas de massa na temperatura utilizada durante o processo descrito neste trabalho.

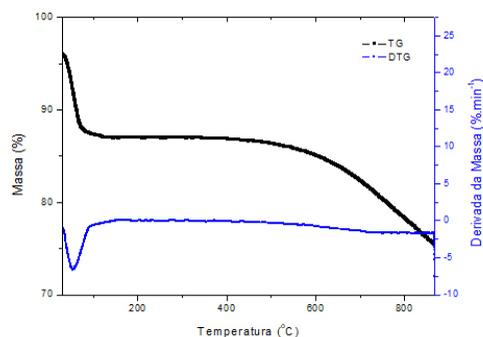


Figura 2. Análise termogravimétrica do carvão ativado.

Ponto de carga zero: Observa-se na Figura 3, que a interseção com o eixo horizontal foi no $\text{pH}=7,2$, que corresponde ao pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Isso significa que em pH acima deste valor, as cargas na superfície do carvão são negativas, favorecendo a adsorção de cátions, enquanto que para valores de pH abaixo de $7,2$, as cargas na superficiais são positivas, favorecendo a adsorção de ânions, como é o caso do corante em estudo.

Tendo em vista este valor de pH no ponto de carga zero do carvão utilizado, foi escolhido trabalhar no pH natural da solução, visto que este tem valor menor que $7,2$, viabilizando assim a adsorção do corante sobre o adsorvente.

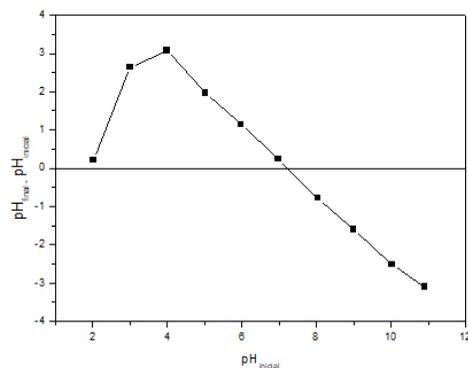


Figura 3. Ponto de carga zero do carvão ativado

Caracterização Textural: O Resultado do BET através da adsorção de N_2 , para o carvão ativado estão presentes na Tabela 1:

Tabela 1. Resultados obtidos por adsorção de N_2 .

Material	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume total dos poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro dos poros (Å)
Carvão ativado	829,4	0,476	11,25

De acordo como a IUPAC (1982) os carvões utilizados são classificados como mesoporosos. Apresenta uma grande área superficial o que pode indicar que possui potencial para ser um bom adsorvente.

Cinética da reação: A cinética no processo de remoção do corante em contato com o carvão foi avaliada experimentalmente em ensaios entre 0 e 660 minutos. O tempo de equilíbrio para a adsorção se deu a partir de 240 min, onde a taxa de remoção é de aproximadamente 84%, estabilizando-se a partir de 330 min, com uma taxa de 90% de remoção do corante (Figura 4). Não foi estabelecido um tempo máximo para realização dos experimentos de equilíbrio, a fim de garantir que o mesmo tivesse sido atingido, amostras eram retiradas a cada 30 min e lidas no espectrofotômetro e só após a estabilização da reação o experimento era finalizado.

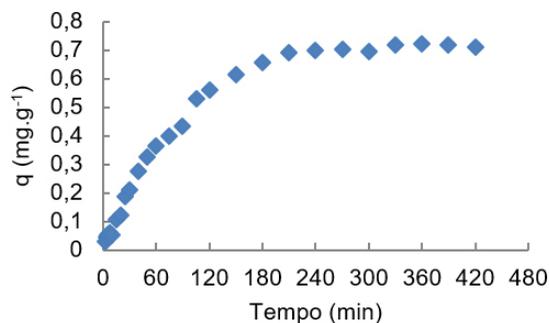


Figura 4. Comportamento cinético da adsorção do corante Remazol Preto B. $T=32^\circ\text{C}$; Velocidade de agitação = 300 rpm, massa de adsorvente: 2,8g; Concentração inicial da solução sintética do corante = 4mg.L^{-1} .

Equilíbrio de adsorção: O modelo de Langmuir-Freundlich (Equação 2) foi utilizado para representar o comportamento de adsorção do Remazol Preto B na superfície do carvão ativado. A isoterma da adsorção está representada na Figura 5 e a linearização do modelo é representada pela Figura 6, onde se pode estimar a capacidade máxima de adsorção q_{max} , e a constante de equilíbrio de Langmuir, K_{eq} , representados na Tabela 2.

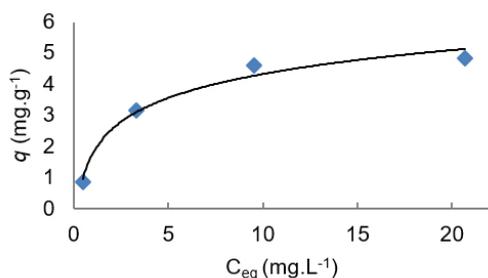


Figura 5. Isotherma de adsorção do corante Remazol Preto B sobre carvão ativado. T= 32°C; Velocidade de rotação = 300 rpm; massa do adsorvente = 2,8g.

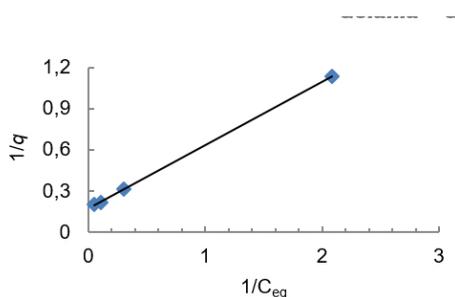


Figura 6. Linearização do modelo de Langmuir.

Observando os gráficos nota-se que o modelo de Langmuir se ajustou bem aos pontos experimentais, tendo em vista que foi obtido um bom coeficiente de correlação na linearização ($R_2 = 0,9998$).

Tabela 2. Dados utilizados para desenvolvimento do modelo cinético de adsorção.

Parâmetros	Valores
m	2,8 g
V	0,7 L
Co	4 – 40 mg.L ⁻¹
q_{max}	5,656 mg.g ⁻¹
K_{eq}	0,3894 L.mg ⁻¹

Conclusões

O estudo da remoção de corantes em soluções sintéticas demonstrou uma capacidade máxima de adsorção avaliada pela equação de Langmuir de 5,656mg.g⁻¹ para o corante Remazol Preto B sobre o carvão ativado.

A avaliação da isoterma de equilíbrio conduziu resultados experimentais satisfatoriamente modelado pela equação de Langmuir, sendo a constante de equilíbrio de adsorção igual a 0,3894 L.mg⁻¹, avaliada nessas condições. A cinética de adsorção foi identificada como sendo de 1ª ordem.

O carvão ativado apresentou uma boa capacidade adsorvente. A carga superficial positiva observada neste adsorvente, através do estudo do ponto de carga zero, demonstra a viabilidade em utiliza-lo sem variação do pH do meio, visto que o corante em estudo é uma substância aniônica em solução.

Agradecimentos

Aos amigos e familiares pelo apoio, incentivo e confiança. Ao professor orientador Nelson Filho pela paciência e dedicação. Ao Laboratório de Processos Catalíticos da UFPE por disponibilizar todos os materiais e equipamentos que foram necessários para a realização dessa pesquisa. A toda equipe do LPC, em especial aos amigos Bruno Santos e Thiago Emanuel.

Referências Bibliográficas

1. Gonçalves, I.; Fernandes, A.; Mora, A.; Magrinho, M.; Lopes, A.; Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7; *Dyes Pigments*, v.61, p. 287- 296, (2004).
2. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B.; *Corantes Têxteis; Química Nova, Revisão*, v.23, n.1, (2000).
3. IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. Reporting Physioption data for gás/solid systems, v. 54, p. 2201-2218, 1982.
4. Kunz, A.; Zamora, P.P.; Moraes, S.G. E Durán, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, Vol 25, Nº 1, 78-82 (2002).
5. Lima, E. C.; Royer, B.; Vagheti, J. C. P.; Simon, N. M.; Da Cunha, B. M.; Pavan, F. A.; Benvenuti, E. V.; Veses, R. C.; Airoidi, C.; *J. Hazard. Mater.*; 2008, 155, 536-550.
6. Neta, Maria Rosa de Oliveira. Recursos hídricos: água um bem precioso para a humanidade. *Conteudo Juridico*, Brasília-DF: 15 abr. 2013. Disponível em: <<http://www.conteudojuridico.com.br/?artigos&ver=2.42976&seo=1>>. Acesso em: 28 out. 2017.
7. Regalbuto, Jonh. *Catalyst preparation: Science and engineering*. 1 ed. New York: CRC Press, 2016. 488p.
8. Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P.; Alvares-Mendes, M. O.; Coutinho, A. R.; Thim, G. P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p.49-57, 2011.
9. Soto, M. L.; Moure, A.; Domingues, H.; Parajó, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption-A review. *Journal of Foog Engineering*, v. 105, n. 1, p. 1 – 27, 2011.
10. Tundisi, José Galizia, Tundisi, Takako Matsumura. *Recursos Hídricos no Século XXI*. 1ª ed. São Paulo: Editora Oficina de Textos, 2011.

Iara A. Freire*, Gabriel N. C.
Nova & Nelson M. L. Filho

Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

*E-mail: iafreirealves@gmail.com

Estudo Cinético da Adsorção de Quinolina em Carvão Ativado de Casca de Dendê Funcionalizado Quimicamente

Nathan F. F. Potenciano, Maria E. O. Ferreira,
Christian G. Alonso & Indianara C. Ostroski

Neste trabalho foi realizado o estudo cinético da adsorção de quinolina em sistema batelada, utilizando adsorvente funcionalizado a partir da casca do coco de dendê (CDAS). Os dados cinéticos foram obtidos para três concentrações iniciais (500, 2000 e 5000 mg L⁻¹), e a concentração de quinolina remanescente na solução foi quantificada de acordo com metodologia UOP 269-10. Os dados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os resultados revelaram que a cinética de adsorção da quinolina é rápida, sendo o equilíbrio atingido após 240, 120 e 60 minutos de contato, respectivamente para as três concentrações. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados cinéticos, revelando o caráter quimiossortivo do processo de adsorção do contaminante.

Palavras-chave: *Nitrogenado Básico; Modelos Cinéticos; Adsorção Química.*

In this work, it was performed the kinetic study of quinoline adsorption in bath system by using functionalized adsorbent from dendê coconut shell (CDAS). Kinetic data were obtained for three initial concentrations (500, 2000 and 5000 mg L⁻¹), and the quinoline remaining in the solution was quantified according to UOP 269-10 methodology. The data were adjusted to the pseudo-first and pseudo-second order models. The results showed that the adsorption kinetics of quinoline is fast, with the equilibrium reached after 240, 120 and 60 minutes of contact, respectively, for the three concentrations. The pseudo-second order model presented a better fit to the kinetic data, revealing the chemisorption character of the contaminant adsorption process.

Keywords: *Basic Nitrogen; Kinetic Models; Chemical Adsorption.*

Introdução

A quinolina é um dos compostos nitrogenados básicos (CNB) amplamente encontrados no refino de petróleo¹. Os CNB são conhecidos por adsorver fortemente nos sítios ácidos dos catalisadores utilizados no processo de refino do petróleo, ocasionando o envenenamento dos sítios ativos. Por isto, estes compostos são considerados contaminantes do processo e devem ser removidos previamente às etapas de conversão para obtenção de derivados leves. Uma forma alternativa para remoção de compostos nitrogenados é a utilização do processo de adsorção².

A adsorção é uma operação de transferência de massa, na qual se explora a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias (moléculas ou íons) existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos³.

O carvão ativado (CA) é um adsorvente eficaz, que apresenta elevada capacidade de adsorção para vários compostos orgânicos, principalmente, porque possui uma estrutura de poros altamente desenvolvida, elevada área superficial, baixa densidade e alta resistência química. A alta capacidade de adsorção do carvão ativado também está relacionada com suas propriedades químicas. Sabe-se que a superfície do CA é essencialmente não polar, no entanto certa polaridade pode ser desenvolvida por meio de sua oxidação com ar ou com soluções de ácido nítrico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio, entre outros⁴. Esta prática usual visa aumentar os grupos superficiais presentes no carvão, aumentando sua especificidade e poder de adsorção.

O estudo cinético pode ser utilizado para avaliar a eficiência do processo de adsorção. O levantamento de dados cinéticos é de fundamental importância, pois permite compreender o mecanismo de adsorção, avaliar o desempenho e aplicabilidade dos adsorventes em larga escala. Sabe-se que a aplicabilidade de um adsorvente depende do seu tempo de saturação, ou seja, uma baixa velocidade de adsorção torna o processo desfavorável, uma vez que será necessário um alto tempo reacional, para adsorção eficaz de algum contaminante⁵.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a cinética de adsorção de quinolina solubilizada em tolueno, em sistema batelada, utilizando carvão ativado funcionalizado quimicamente com ácido sulfúrico (CDAS).

Metodologia

Os dados cinéticos de adsorção e o tempo de equilíbrio foram obtidos para três concentrações iniciais: 500, 2000 e 5000 mg L⁻¹. Para tanto, foram utilizados frascos Erlenmeyer de 125 mL, cada um contendo 50 mL de solução de concentração inicial (500, 2000 e 5000 mg L⁻¹) de quinolina e 1 g do adsorvente CDAS. Os frascos foram colocados sob agitação em shaker rotativo na temperatura de 30 °C. Após tempos pré-determinados (entre 3 min e 24 h), as amostras foram retiradas e filtradas. A concentração de quinolina remanescente na fase líquida foi determinada por titulação potenciométrica, segundo método UOP 269-10 para quantificação de nitrogenados básicos. Os dados cinéticos obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Resultados e Discussão

A quantidade de quinolina adsorvida foi calculada pelo balanço de massa descrito pela Eq. (1)

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Onde, q_t representa a quantidade de quinolina adsorvida na fase sólida no tempo t (mg g⁻¹), C_0 e C_t são as concentrações inicial e no tempo t de quinolina na solução (mg L⁻¹), respectivamente, V é o volume de solução (L), e m é a massa de CDAS utilizada (g).

A Figura 1 apresenta os dados cinéticos obtidos para a adsorção da quinolina em CDAS nas diferentes concentrações testadas. A cinética do contaminante pode ser avaliada como rápida, com alta taxa de adsorção nos primeiros 25 minutos, sendo o equilíbrio atingido após 240, 120 e 60 minutos de contato, respectivamente.

Na literatura constam diversos modelos para explicar a cinética de adsorção. Neste trabalho, os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de não-linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda-ordem, representados nas Equações 2 e 3, respectivamente:

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{(q_{eq} k_2 t + 1)} \quad (3)$$

em que k_1 e k_2 representam as constantes cinéticas de 1ª ordem (min^{-1}) e de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); e q_{eq} representa a quantidade adsorvida de quinolina por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

O ajuste aos modelos foi avaliado por meio do desvio padrão normalizado (Δq_{eq}) e da determinação do coeficiente de correlação (r_2). O Δq_{eq} (%) foi calculado de acordo com a Equação 4,

$$\Delta q_{eq}(\%) = 100 \sqrt{\sum \frac{(q_{eq,exp} - q_{eq,cal})^2}{q_{eq,exp}^2}}_{N-1} \quad (4)$$

na qual $q_{eq,exp}$ e $q_{eq,cal}$ representam a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) obtidas experimentalmente e pelo modelo, respectivamente; e N representa o número de pontos experimentais.

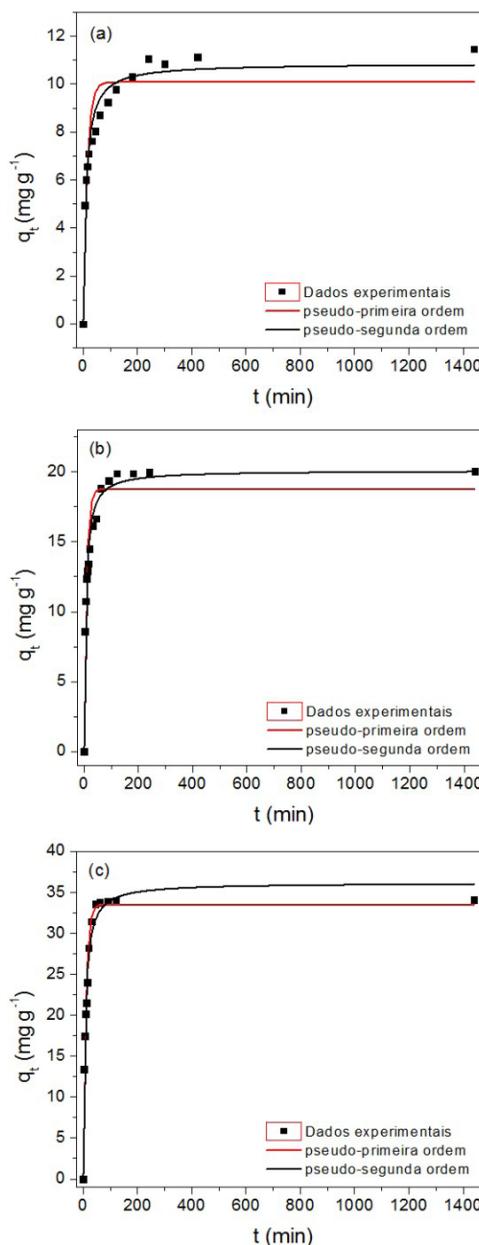


Figura 1. Cinética de adsorção da quinolina em CDAS para concentrações iniciais de (a) 500 mg L^{-1} (b) 2000 mg L^{-1} (c) 5000 mg L^{-1} e os respectivos ajustes aos modelos não linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Na Tabela 1 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas ajustadas para o processo de adsorção da quinolina, bem como os valores de coeficientes de correlação (r^2) e desvios padrão normalizados ($\Delta_{q_{eq}}$).

A partir dos parâmetros cinéticos é possível observar que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para os três sistemas, apresentando os maiores valores de r^2 e menores valores de $\Delta_{q_{eq}}$, uma vez que os resultados de $q_{eq,exp}$ e de $q_{eq,cal}$, se aproximam. Na maioria dos casos da literatura, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem aos dados cinéticos e geralmente subestima os valores de q_{eq} experimental⁶.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes dos modelos não linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

Concentração inicial (mg L ⁻¹)	$q_{eq,exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo- primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
500	11,46	$q_{eq,cal} = 10,09$	$q_{eq,cal} = 10,86$
		$k_1 = 0,071$	$k_2 = 0,010$
		$r^2 = 0,8671$	$r^2 = 0,9582$
		$\Delta q_{eq} = 3,20$	$\Delta q_{eq} = 1,40$
2000	20,06	$q_{eq,cal} = 18,77$	$q_{eq,cal} = 20,09$
		$k_1 = 0,109$	$k_2 = 0,009$
		$r^2 = 0,9099$	$r^2 = 0,9774$
		$\Delta q_{eq} = 1,72$	$\Delta q_{eq} = 0,04$
5000	34,08	$q_{eq,cal} = 32,52$	$q_{eq,cal} = 35,17$
		$k_1 = 0,101$	$k_2 = 0,004$
		$r^2 = 0,9684$	$r^2 = 0,9808$
		$\Delta q_{eq} = 1,22$	$\Delta q_{eq} = 0,85$

$q_e = \text{mg g}^{-1}$, $k_1 = \text{min}^{-1}$, $k_2 = \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ e $\Delta q_{eq} = \%$

De acordo com Ho e McKay⁷, o modelo de pseudo segunda-ordem descreve satisfatoriamente os processos de adsorção química que envolvem doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Neste processo, as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira a formar uma monocamada, podendo haver, em seguida, a formação multicamadas por fisissorção⁸.

Em trabalhos publicados na literatura, observa-se que a maior parte tem como melhor ajuste dos dados o

modelo de pseudo-segunda ordem, como por exemplo, pode-se citar a adsorção de quinolina em carvão ativado com H₃PO₄, utilizando dodecano como solvente⁹; fibra de casca de coco funcionalizada com H₃PO₄, utilizando água como solvente¹⁰; e quinolina solubilizada em meio aquoso utilizando como adsorventes as cinzas de bagaço (BFA) e carvão ativado granular (GAC)¹¹. Neste último, foram observadas cinéticas relativamente mais lentas que a encontrada para o CDAS, utilizando a concentração de 500 mg L⁻¹, para ambos os adsorventes. O equilíbrio foi atingido após 500 minutos de tempo de contato para o GAC e após 700 minutos para o BFA. Wen et al. (2016), tal como neste trabalho, observaram altas taxas de adsorção iniciais para a quinolina. Os autores atribuem este comportamento ao fato de que a quinolina é um nitrogenado básico e contém um par de elétrons não-ligantes, o que introduz um momento dipolo significativo, resultando em forças atrativas entre o adsorvente e a molécula estudada.

Conclusões

A cinética de adsorção da quinolina em CDAS, estudada em diferentes concentrações (500, 2000, 5000 mg L⁻¹), pode ser avaliada como rápida, com alta taxa de adsorção nos primeiros 25 minutos, sendo o equilíbrio atingido após 240, 120 e 60 minutos de contato, respectivamente. Observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou resultados ligeiramente melhores com alto valor de correlação, indicando que é o modelo que melhor representa o comportamento cinético do sistema. O melhor ajuste a este modelo é um indicativo de que esteja ocorrendo adsorção química, envolvendo a doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente.

Assim, os dados cinéticos obtidos para o sistema indicam o uso do adsorvente CDAS como promissor na remoção do contaminante nitrogenado presente em diferentes correntes de petróleo.

Agradecimentos

Os autores são gratos a CAPES pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Ahmed, M. J. K.; Ahmaruzzaman, M. *Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13, n. 4, p. 1177–1188, **2016**.
2. Ahmed, M. J. K.; Ahmaruzzaman, M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 951–960, **2009**.
3. Ruthven, D. M. New York: John Wiley & Sons, **1984**.
4. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76–77, p. 271–294, **1998**.
5. Rodrigues, A. P. H. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, 130 f. **2014**.
6. Vijayaraghavan, K.; Jegan, J.; Palanivelu, K.; Velan, M. *Journal of Hazardous Materials*, B113: 223, **2004**.
7. Ho, Y. S.; Mckay, G. *Water Research*, v. 33, n. 2, p. 578–584, **1999**.
8. Coulson, J. M.; Richardson, J. F. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, **1982**. 746 p.
9. Wen, J.; Han, X.; Lin, H.; Zheng, Y.; Chu, W. *Chemical Engineering Journal*, v. 164, n. 1, p. 29–36, **2010**.
10. Ahmed, M. J. K.; Ahmaruzzaman, M. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13, n. 4, p. 1177–1188, **2016**.
11. Rameshraj, D.; Srivastava, V. C.; Kushwaha, J. P.; Mall, I. D. *Chemical Engineering Journal*, v. 181–182, p. 343–351, **2012**.

Nathan F. F. Potenciano,
Maria E. O. Ferreira, Christian
G. Alonso & Indianara C.
Ostroski*

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, CEP 74690-900
Goiânia, Goiás, Brasil

*E-mail: indianara_ostroski@ufg.br

Dimensionamento e Comparação de Estações de Tratamento de Efluentes Utilizando Lodos Ativados e Reator UASB para uma Cervejaria Artesanal

Carolina M. Rocha, Karina S. C. Machado, Laura H. de Andrade & Emanuel M. F. Brandt

Instalações que produzem cervejas artesanais geram efluentes líquidos de elevadas cargas orgânicas, esses que apresenta potencial poluidor significativo, necessitando assim tratamento adequado para o descarte, tanto em corpos d'água como em redes de saneamento. Desta maneira, neste presente trabalho, estudou-se a possibilidade de implantação de um sistema de tratamento biológico para uma cervejaria, com sede na cidade de Belo Horizonte, apresentando duas propostas: Sistemas de Lodos Ativados e Reator UASB. Foram utilizadas amostras de efluente gerado na indústria estudada, onde se pode observar uma concentração de DBO no valor de 4.117 mg/L e de SS na ordem de 5.487 mg/l. Dimensionou-se unidades contendo sistema de Lodos Ativados, apresentando 90% de eficiência de remoção de matéria orgânica, e duas unidades contendo UASB, a primeira seguida de um filtro biológico percolador (81% de eficiência de remoção de matéria orgânica) e a segunda seguida do sistema de Lodos Ativados (97% de eficiência de remoção de matéria orgânica). A qualidade do efluente final para as metodologias adotadas atendeu aos critérios de descarte da rede coletora da cidade.

Palavras Chave: *Tratamento biológico; Lodos Ativados Convencional; UASB.*

Installations that produce craft beers generate liquid effluents with high organic loads, which presents significant pollutant potential and treatment methods should be present for suitability for disposal, both in water bodies and in sanitation. Thus, in this paper, it was studied the possibility of developing a biological treatment system for a brewery, installed in the city of Belo Horizonte, with two proposals: activated sludge systems and UASB. Samples of the effluent generated in the study industry were collected and analyzed, and a concentration of BOD of 4,177 mg/L and of SS 5,487 mg/L were found. Units with an activated sludge system were designed, presenting 90% efficiency of removal of organic matter, and two units containing UASB, the first followed by a percolator biological filter (81% efficiency of removal of organic matter) and the second followed by the Activated Sludge system (97% efficiency of removal of organic matter). The final quality of the effluent for the methodologies used meet the effluent discharge criteria in the sanitation network.

Keywords: *Biological Treatment; Conventional Activated Sludge; UASB Reactor.*

Introdução

Nos processos industriais, o uso da água, seja na incorporação ao produto, nas lavagens de máquinas e instalações, é bastante elevado, como consequência geram-se efluentes contendo compostos orgânicos e inorgânicos que, muitas vezes, possuem elevado potencial poluidor. Como um setor de destaque em relação a essa questão encontram-se as indústrias de bebidas, como as cervejas, responsáveis pela produção de um efluente com elevada carga orgânica e alta concentração de sólidos em suspensão.

A água é ainda um dos principais componentes da cerveja, correspondendo à aproximadamente 90% da composição do produto e estima-se que para cada metro cúbico de cerveja produzida, utiliza-se de 2 a 10 m³ de água⁵. Além de ser usada como matéria-prima, a água também está presente em diversas etapas como limpeza, operações de fermentação e pasteurização. Por conta disto, é grande a vazão de efluentes gerados, fazendo-se assim com que seja necessário o uso de métodos capazes de tratar este efluente de maneira eficiente, visando sua adequação para posterior descarte na rede de saneamento da cidade ou em corpos d'água.

Dessa forma, este trabalho consiste no dimensionamento de uma estação de tratamento de efluente para uma indústria de cerveja artesanal, uma vez que o atual tratamento não vem se mostrando eficiente no atendimento dos parâmetros exigidos para o lançamento à rede da COPASA, onde o efluente é descartado, acarretando em diversos problemas, tanto fiscais como institucionais de imagem empresarial.

Metodologia

O presente trabalho foi desenvolvido a partir de dados que foram coletados em uma cervejaria artesanal. As etapas foram divididas conforme apresentado na sequência:

- Caracterização do processo de geração e descarte do efluente a partir de visita técnica;
- Caracterização do efluente (Os parâmetros analisados na entrada e saída da ETE foram: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) [mg O₂/L]; Demanda Química de Oxigênio (DQO) [mg

O₂/L]; DQO Dissolvido [mg O₂/L]; Nitrogênio Amoniacal [mgN-NH₃/L]; Serie de Sólidos [mg S/L]);

- Proposição de alternativas para tratamento do efluente gerado;
- Comparação das alternativas dimensionadas.

Resultados e Discussão

Visando a caracterização do efluente gerado durante o processo de fabricação de cervejas artesanais, amostras do mesmo foram coletadas para realização de análises quantitativas em um laboratório especializado. Após os resultados obtidos pode-se observar que as concentrações de DQO (Demanda Química de Oxigênio), DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e SST (Sólidos Suspensos Voláteis) na saída da atual ETE são maiores do que valores encontrados para a entrada, o que indica a possibilidade de que a quantidade de efluente químico, esteja elevada em relação ao efluente biológico, oriundo do processo produtivo, ao ponto de interferir no tratamento atual, comprometendo a qualidade do efluente que vem sendo descartada.

As concentrações de DQO e SST, 12.400 mg/L e 2657 mg/L, são superiores aos valores imposto para o não acréscimo na cobrança referente ao descarte do efluente na rede coletora, de 450 mg/L e 300 mg/L, respectivamente.

De posse das informações relacionadas ao efluente gerado na cervejaria, foram propostas alternativas de tratamento com o intuito de atender às normas exigidas para o descarte do mesmo. O dimensionamento englobou alternativas utilizando Lodos Ativado Convencional e reator UASB. Decidiu-se pela utilização desses métodos, por serem sistemas amplamente utilizados no tratamento de efluentes com as mesmas características do efluente gerado na cervejaria em questão.

Os dimensionamentos das alternativas foram realizados com base nas metodologias de cálculos apresentadas por VON SPERLING (2002), CHERNICHARO (2010), ANDREOLI et al (2001) e a NBR 12.209, de maneira a atender os requisitos estipulados pela Norma Técnica

187/5 (COPASA, 2014). A comparação das alternativas neste trabalho se desenvolveu através dos indicadores de eficiência para atingir as características desejadas para descarte do efluente, essa comparação é apresentada abaixo na tabela 1.

Tabela 1. Inserir título Concentrações esperadas do efluente após tratamento

Alternativa	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	SST (mg/L)
Lodos Ativados convencional	411,7	1240	398,55
Lodos Ativados convencional + Coagulação	411,7	1240	39,85
UASB + Filtro Biológico Percolador	327	4340	770,53
UASB + Lodos Ativados Convencional	111,16	434	115,58

Com base nas características de desempenho esperadas para as alternativas de tratamento do efluente sugeridas, é possível fazer uma análise que indica que os requisitos de qualidade e de eficiência para o descarte e lançamento do efluente na rede da COPASA, foram totalmente atendidos na última alternativa (Reator UASB + Lodos Ativados Convencional), aliado a isso é a opção de melhor simplicidade operacional.

Conclusões

Este trabalho buscou comparar alternativas para tratamento de efluente gerado em uma cervejaria artesanal. Com os resultados preliminares constatou-se a importância de se caracterizar o efluente gerado, uma vez que é a partir dessa caracterização que os processos de tratamento podem ser dimensionados.

Através do dimensionamento por meio de quatro concepções e do levantamento da eficiência de cada uma delas, pode-se concluir que o sistema que utiliza reator UASB seguido do Reator Aeróbio por lodos ativados, apresenta maior eficiência e menor geração de lodo.

O que torna essa opção a melhor dentre as que foram dimensionadas nesse trabalho.

Referências Bibliográficas

1. ABNT NBR 12209. Elaboração de Projetos Hidráulico-Sanitários de Estações de Tratamento de Esgotos Sanitários. **2011**.
2. Andreoli, C.V.; Von Sperling, M.; Fernandes, F. Lodos de esgotos: tratamento e disposição final. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG; Departamento de Saneamento do Paraná, **2001**.
3. Chernicharo, C.A.L. (2010). Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 5. Reatores Anaeróbios. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 246 p.
4. Norma Técnica T. 187/5 – Copasa. Lançamento de Efluente Não Domésticos no Sistema de Esgotamento Sanitário da COPASA. **2014**.
5. Von Sperling, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4ed. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitário e Ambiental UFMG, **2014**.
6. Von Sperling, M. Lodos Ativados. 2ed. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitário e Ambiental UFMG, **2002**.

Carolina M. Rocha*, Karina S. C. Machado, Laura H. de Andrade & Emanuel M. F. Brandt

Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais.

*E-mail: carolina.cornelio@uol.com.br.

Dimensionamento de um Reator UASB para Tratar o Vinhoto Gerado na Produção de Cachaça e Avaliação do Potencial Energético Advindo do Biogás e do Aproveitamento do Bagaço da Cana-de-Açúcar

Thaís M. M. Leitão, Yago S. Melgaço, Ana Paula L. Pimenta,
Emanuel M. F. Brandt & Marcela R. Menezes

O estudo propôs o tratamento do vinhoto gerado durante a produção de cachaça artesanal por meio de um Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo – UASB, visando à redução da carga orgânica presente nesse efluente aliada ao seu aproveitamento energético em conjunto com o bagaço da cana-de-açúcar. A degradação biológica anaeróbia do vinhoto, rico em matéria orgânica, produz biogás, o qual trás aos produtores uma opção energética renovável de ótimo rendimento por intermédio de sua queima, restando ainda o subproduto biofertilizante para a plantação de cana-de-açúcar. Os cálculos propostos para o dimensionamento do reator foram adaptados da teoria sugerida por Chernicharo (2007) para o tratamento de esgoto doméstico. Os resultados obtidos se encontraram dentro dos limites propostos, a eficiência de remoção de matéria orgânica seria satisfatória e a quantidade de biogás gerado seria alta, o que poderia resultar em economia para o produtor. Por fim, foi proposta a substituição da lenha, que fornece calor para a caldeira do alambique, pela queima do bagaço da cana como uma alternativa renovável de fornecer energia para a fabricação da cachaça. Com base nos valores de poder calorífico inferior dos possíveis combustíveis, foi encontrada a quantidade necessária de bagaço para suprir a mesma demanda energética e o resultado dos cálculos mostrou que essa substituição também seria viável. Nesse cenário, praticamente todo resíduo gerado na produção de cachaça seria transformado em recurso energético e deixado de ser descartado no ambiente, propiciando um desenvolvimento sustentável e contínuo.

Palavras Chave: *Alambique; Tratamento Biológico; Aproveitamento Energético.*

This study proposed the treatment of sugarcane vinasse, generated during the production of cachaça, through an Upflow Anaerobic Sludge Blanket – UASB, aiming at reducing the organic load present in this effluent combined with its energy use in conjunction with sugarcane bagasse. The anaerobic biological degradation of vinasse, rich in organic matter produces biogas, which brings back to the producers a renewable energy option for optimum performance through its burning, still leaving the by-product bio-fertilizer for planting sugarcane. The proposed calculations for the design of the reactor were adapted from the theory suggested by Chernicharo (2007) for the treatment of domestic sewage. The results obtained were within the proposed limits, the efficiency of removal of organic matter would be satisfactory and the amount of biogas generated would be high, which could result in savings for the producer. Finally, it was proposed to replace the wood for the sugarcane bagasse to provide heat to the boiler of the still as a renewable alternative to supply power to one of the manufacturing steps. Based on the values of lower calorific value of both possible fuels was found the required amount of firewood to meet the same energy demand and the result of the calculation shows that this substitution could be also feasible. In this case, virtually all waste generated in the production of cachaça would be transformed into an energy resource and no longer disposed of in the environment, providing a sustainable and continuous development.

Keywords: *Sugarcane; UASB; Biological Treatment; Renewable Energy.*

Introdução

Diversos estudos apontam o envolvimento da gestão ambiental por meio de práticas que buscam amenizar a ação degradante do homem sobre o meio ambiente. Todo produto gerado nos processos fabris, não importa de que material seja feito, provoca um impacto no meio ambiente, seja em função de seu processo produtivo, das matérias primas que consome, ou devido ao seu uso ou disposição final. Com o surgimento de novas tecnologias, sistemas alternativos de produção têm implantado formas sustentáveis que proporcionam a integração de diferentes plantas de produção direcionando um subproduto gerado em um 27º Congresso Nacional dos Estudantes de Engenharia Química – Goiânia – Goiás sistema em outro, servindo este de matéria prima reduzindo tanto os desperdícios quanto o descarte de subprodutos prejudiciais ao ambiente, além de maximizar os lucros (NIGRI et al., 2011).

Várias cadeias produtivas do agronegócio registram altas taxas de expansão e de geração de biomassa residual. A título de exemplo, o setor sucroalcooleiro é uma importante referência de como utilizar pelo menos uma grande parte dos resíduos resultantes das operações de produção. De acordo com a Associação Mineira dos Produtores de Cachaça de Qualidade (AMPAQ, 2015), o Brasil produz cerca de 1,5 bilhões de litros por ano de aguardente, sendo Minas Gerais o maior produtor de cachaça artesanal do país.

Uma preocupação corrente em relação à produção de cachaça é a destinação dos resíduos e efluentes de sua produção, dentre os quais se destacam o bagaço e o vinhoto que têm sido alvo de estudos por entidades ligadas à agricultura mineira, que buscam meios para aliar o aumento na qualidade do produto e melhor desempenho econômico dos alambiques, juntamente com a redução dos impactos que a atividade possa gerar ao meio ambiente (JÚNIOR et.al. 2009; MORAIS et. al., 2013).

Nesse contexto, o presente estudo consistiu em avaliar, descrever e propor perspectivas de integrações fabris para que o vinhoto e o bagaço gerados durante o processo da produção de cachaça artesanal sejam aproveitados de

maneira eficiente. Para isso, foi proposto o tratamento do vinhoto por meio de um reator UASB. A degradação biológica anaeróbia do vinhoto, rico em matéria orgânica, produz uma mistura gasosa composta predominantemente de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), chamada biogás, o qual trás aos produtores uma opção energética renovável de ótimo rendimento por intermédio de sua queima, restando ainda o subproduto biofertilizante para a plantação de cana-de-açúcar. Além disso, foi proposta a substituição da lenha como combustível que fornece calor para a caldeira do alambique, pela queima do bagaço da cana como uma alternativa renovável de fornecer energia para uma das etapas de fabricação da cachaça.

Metodologia

A partir de dados fornecidos pela produtora de cachaça artesanal, Destom Indústria e Comércio Ltda, localizada na zona rural de Faria Lemos (Minas Gerais) foi dimensionado um sistema para o tratamento do vinhoto gerado e proposta a substituição da lenha pelo bagaço de cana-de-açúcar. A destilaria tem capacidade para moer 16 toneladas por dia de cana-de-açúcar, produzir aproximadamente 1300 L de cachaça e gerar, como resíduo, aproximadamente 8000 L de vinhoto e 6 toneladas de bagaço.

Os cálculos propostos para o dimensionamento do sistema utilizando reator UASB foram adaptados da teoria de dimensionamento proposta por Chernicharo (2007), para os reatores anaeróbios aplicados ao tratamento de esgoto doméstico. Foram realizados cálculos para volume, altura e área do reator, tempo de retenção hidráulica, profundidade do compartimento de digestão, número de distribuidores, massa de microrganismos e carga biológica, eficiência de remoção de DBO e DQO, produção de lodo, produção de metano e, por fim, a quantidade de energia elétrica obtida a partir da conversão energética do biogás.

Para calcular a quantidade de bagaço necessária para substituir a quantidade de lenha que fornece calor para a caldeira do alambique foi necessário, primeiramente, obter valores de poder calorífico inferior (PCI) do bagaço

e da lenha, em relação ao mesmo teor de umidade. Com base nos dados pesquisados na literatura e nos cálculos de conversão necessários, os valores de PCI adotados foram 3325 Kcal/Kg para a lenha e 1800 kcal/kg para o bagaço, ambos em relação a 50% de umidade.

Resultados e Discussão

Os resultados encontrados a partir dos cálculos para o dimensionamento do reator anaeróbio situaram-se dentro dos limites propostos de acordo com parâmetros apontados por Chernicharo (2007) para o dimensionamento de reatores para tratamento de esgoto doméstico. Inicialmente, considerou-se a carga orgânica volumétrica igual a 15 kgDQO/m³.dia, conforme a teoria e, com base nesse valor, os resultados encontrados para os cálculos de volume (V) e tempo de detenção hidráulica (TDH) foram iguais a 38,03 m³ e 4,75 horas, respectivamente. Esse tempo encontrado foi considerado baixo para o vinhoto, que é um afluente mais concentrado do que o esgoto doméstico, por isso, adotou-se 6,0 horas de detenção hidráulica. O valor encontrado para a altura do reator foi igual a 4,2 m e, no caso do tratamento de esgoto doméstico, em reatores que desenvolvem predominantemente o lodo tipo floculento, as velocidades ascensionais impostas ao sistema conduzem a reatores com alturas úteis entre 4,0 e 5,0 m, portanto, o resultado encontra-se dentro dessa faixa. Tendo-se os valores do volume e da altura do reator, encontrou-se a área igual a 9,05 m². A profundidade do compartimento de digestão foi considerada igual a 2,5 m, pois de acordo com a teoria, esse deve ser o valor mínimo adotado. Quanto ao número de distribuidores, encontrou-se a quantidade de 4,53 então seriam adotados 5 para garantir melhor distribuição do afluente no reator. A massa de microorganismos encontrada foi 905,40 Kg STV. A partir disso, encontrou-se a carga biológica de 0,63 KgDQO/KgSTV.dia, próximo da carga biológica esperada para esgoto doméstico, que varia entre 0,1 a 0,4 KgDQO/KgSTV.dia. De acordo com os cálculos, o reator proposto apresentou uma eficiência de remoção satisfatória, equivalente a 63,68% para DQO e 71,42% para DBO. A

produção de lodo diária encontrada equivale a 2,80 m³ e, o volume do compartimento de digestão seria igual a 22,64 m³, portanto seriam necessárias avaliações diárias para se estabelecer o momento de descarga do lodo. Já a produção de metano encontrada equivale a 92,39 m³/dia e, considerando-se um percentual de 75% de metano no biogás, a produção volumétrica de biogás seria de 123,19 m³/dia. A conversão energética de biogás em energia elétrica foi realizada através dos cálculos referentes ao Ciclo Otto, a partir do qual foi encontrado um valor igual a 236,59 kWh. Essa quantidade de energia elétrica foi considerada relativamente alta, o que poderia gerar economia para o produtor.

De acordo com os valores de PCI do bagaço e da lenha, notou-se que o PCI da lenha era 1,85 vezes maior do que o PCI do bagaço e, portanto, seria necessária uma massa de bagaço 1,85 vezes maior para suprir a mesma demanda energética, ou seja, seria necessário queimar 2590 kg de bagaço por dia para substituir a quantidade de lenha que, atualmente, fornece calor para a caldeira do alambique. Como são gerados aproximadamente 6000 kg de bagaço por dia durante a fabricação da cachaça artesanal, seria possível substituir toda a lenha gasta na caldeira pelo bagaço gerado no alambique e ainda sobraria um restante para dar continuidade à prática de alimentação do gado da fazenda onde o alambique está inserido.

Conclusões

Os resultados encontrados para o dimensionamento do reator UASB para tratamento do vinhoto se apresentaram dentro dos limites propostos, de acordo com parâmetros apontados por Chernicharo (2007) para o dimensionamento de reatores para tratamento de esgoto doméstico, feitas as considerações necessárias. A eficiência de remoção de carga orgânica encontrada, 63,68% para DQO e 71,42% para DBO, foi satisfatória tendo em vista o grande potencial poluidor que o efluente apresenta, quando utilizado na fertirrigação, sem tratamento. Além disso, a geração de energia elétrica a partir da alta produção de biogás pelo reator trás aos produtores uma opção energética renovável

de ótimo rendimento, que, além de proporcionar energia limpa, ajuda a custear os gastos em energia elétrica externa. De acordo com as especificidades encontradas para o reator anaeróbio, propõe-se o dimensionamento do separador trifásico, pois através dele ocorre a manutenção do lodo, conseguindo separar gás, sólido e líquido. Portanto, levando em conta os ganhos ambientais, o biodigestor é um excelente método de tratamento de resíduos, propiciando um desenvolvimento sustentável e contínuo, desde que o mesmo seja dimensionado de forma correta e eficiente.

A partir dos valores encontrados de poder calorífico inferior da lenha e do bagaço e nos cálculos realizados para convertê-los a um mesmo teor de umidade relacionado, foi possível encontrar a quantidade de bagaço necessária para substituir a quantidade de lenha responsável por gerar calor para a caldeira do alambique em estudo. O valor encontrado foi altamente viável, pois apontou que toda a quantidade de lenha consumida atualmente na caldeira pode ser substituída pelo bagaço gerado durante o processo de fabricação da cachaça artesanal.

Finalmente, para realizar as propostas de utilização mais sustentável dos resíduos gerados durante a fabricação da cachaça artesanal, recomenda-se uma avaliação da viabilidade econômica de implantação de uma estrutura de produção integrada.

5. Nigri, E. M.; Leite, W. O.; Faria, P.E. De; Filho, E.R. Produção integrada: aplicação de novas tecnologias e formas de gestão para diminuição de custos e impactos ambientais no processo de produção de cachaça. 6º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 11 a 15 de abril de 2011 – Caxias do Sul – RS – Brasil.

Thaís M. M. Leitão*, Yago S. Melgaço, Ana Paula L. Pimenta, Emanuel M. F. Brandt & Marcela R. Menezes

Pontifícia Universidade Católica De Minas Gerais Belo Horizonte, MG, Brasil.

*E-mail: thaismml191@gmail.com

Referências Bibliográficas

1. AMPAQ - Associação Mineira dos Produtores de Cachaça de Qualidade. Disponível em: <<http://www.ampaq.com.br/?op=conteudo&id=124>>. Acesso em out. 2015.
2. Chemicharo, C. A. de L. Princípios do tratamento biológico de águasresiduais: reatores anaeróbios. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.
3. Júnior, B. C.; Libânio, J.C; Galinkin, M.; Oliveira, M.M. Embrapa – Agroenergia da biomassa residual: perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais. 2. ed. Foz do Iguaçu: FAO. 2009.
4. Moraes, M. P. De; Oliveira, J. M. S. R.; Souza, M. F. De; Silva, A. R. Diagnóstico ambiental da produção de aguardente em uma cooperativa dos produtores de cachaça de alambique na região calcária do centro-oeste de Minas Gerais. UNIFOR- MG, Formiga, v. 8, n. 1, p. 103-118, jan./jun. 2013.

Estudo de Resolução Cinética do Intermediário do Crizotinibe

Rebeca V. Neves, Alexandre S. França, Marcus V. M. Silva, Stefania P. de Souza, Raquel A. C. Leão & Rodrigo O. M. A. de Souza

O Crizotinibe é um agente anticancerígeno aprovado para tratamento de carcinoma de pulmão de células grandes. Segundo a análise retrossintética (FRANÇA e col., in press), o 1-(2,6-dicloro-3-fluorofenil) etanol é um intermediário importante, que pode ser produzido por diferentes abordagens biocatalíticas (CUI e col., 2011). Logo, o objetivo foi preparar este intermediário na sua forma enantiomericamente pura desejada. A metodologia usada foi a mesma do 1-feniletanol, descrita por Koning e col. (2011), que apresenta a estratégia de produção do álcool racêmico por redução clássica com borohidreto de sódio, seguida de acetilação via resolução cinética. Uma vez que o 1-(2,6-dicloro-3-fluorofenil) etanol contém substituintes nas posições orto, são esperados longos tempos de reação para esta transformação. Deste modo, deu-se início por rastrear a influência de doadores de acila (acetato de etila, acetato de vinila e o acetato de isopropenila) sobre o resultado da reação quando se utiliza a lipase comercial Novozyme 435 a 60 °C e ciclohexano como solvente com tempo reacional de 10 dias. Dentre os doadores de acila avaliados, o acetato de isopropenila levou aos melhores resultados, em boas conversões e alta seletividade (conv. 44%, 99% e.e.).

Palavras Chave: *Resolução Cinética; Crizotinibe.*

The Crizotinib is an anticancer agent approved for treatment of lung cancer large cells. According to the retrosynthetic analysis (France et al., in press), 1-(2,6-Dichloro-3-fluoro-phenyl)-ethanol is an important intermediary, which can be produced by different biocatalytic approaches (CUI et al., 2011). Therefore, the objective was to prepare this intermediary in its desired enantiomerically pure form. The methodology used was the same as the 1-phenylethanol, described by Koning and col. (2011), which presents a strategy for the production of the racemic alcohol by a classic reduction with sodium borohydride, followed by acetylation via kinetic resolution. Once the 1-(2,6-Dichloro-3-fluorophenyl)-ethanol contains substituents in the ortho positions, long reaction times are expected for this transformation. In this way, it was initiated the tracing of the influence of acyl donors (ethyl acetate, vinyl acetate and isopropyl acetate) on the outcome of the reaction when using commercial lipase Novozyme 435 at 60 °C and cyclohexane as solvent with reaction time of 10 days. Among the acyl donors evaluated, the isopropyl acetate led to the best results, in good conversions and high selectivity (conv. 44%, 99% e.e.).

Keywords: kinetic resolution; crizotinib.

Introdução

O Crizotinibe (5) é um agente anticancerígeno aprovado para tratamento de carcinoma de pulmão de células grandes. Segundo a análise retrossintética (Esquema 1),¹ o 1-(2,6-dicloro-3-fluorofenil)-etanol (1) é um importante intermediário, que pode ser produzido por diferentes abordagens biocatalíticas.² O interesse desse trabalho é utilizar a estratégia de Resolução Cinética para a obtenção do material enantiomericamente puro S-(2,6-dicloro-3-fluorofenil)-etanol, tendo o material racêmico como substrato, embora na estrutura química final do medicamento Crizotinibe (5) esteja presente a forma R-(2,6-dicloro-3-fluorofenil)-etanol (Esquema 1).

3 O que é explicado pelo fato de que a etapa seguinte de acoplamento do intermediário à cadeia principal é descrita na literatura pela Inversão de Mitsunobu.

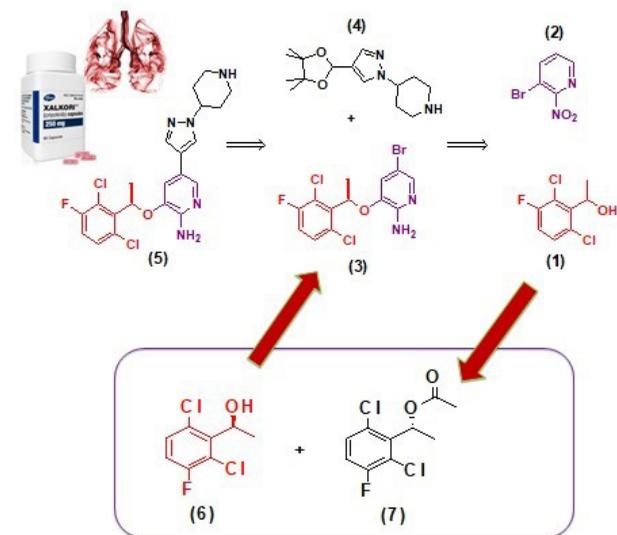


Figura 1. Análise retrossintética do Crizotinibe e produtos de resolução cinética do 1-(2,6-dicloro-3-fluorofenil)-etanol.

Metodologia

A metodologia usada foi a mesma do 1-feniletanol, descrita por Koning e col. (2011), que apresenta a estratégia de produção do álcool racêmico por redução clássica com borohidreto de sódio, seguida de acetilação via resolução cinética. Logo, inicialmente, o 1-(2,6-dicloro-3-fluorofenil)-etanol (1) foi obtido através da redução da cetona correspondente (8) com NaBH₄ (Esquema 2). Porém, com base em resultados anteriores de resoluções cinéticas com derivados de sec-feniletanol (Souza e col., 2009), é conhecido que os álcoois arílicos orto-substituídos são menos reativos para a resolução cinética. Dessa forma, uma vez que o 1-(2,6-dicloro-3-fluorofenil)-etanol contém substituintes nas posições orto, são esperados longos tempos de reação para esta transformação. Portanto, deu-se início por rastrear a influência de doadores de acila (acetato de etila, acetato de vinila e o acetato de isopropenila) sobre o resultado da reação. Para isso, seguiu-se aplicando a estratégia de acetilação via resolução cinética a partir do álcool (1), um substrato racêmico, avaliando-se o desempenho dos diferentes doadores de acila, mediados pela lipase comercial Novozym 435 durante o período de 10 dias à 60°C utilizando ciclohexano como solvente (Esquema 2).

Resultados e Discussão

Como pode ser observado no Esquema 2, o acetato de isopropenila levou aos melhores resultados na resolução cinética do 1-(2,6-dicloro-3-fluorofenil)-etanol, levando ao enantiômero desejado e gerando os valores de conversão de 44% e de excesso enantiomérico de 99%.

Dentre os outros doadores de acila avaliados, o acetato de vinila provavelmente não foi compatível nas condições de reação empregada, levando a uma diminuição da razão e do excesso enantiomérico (conversão de 26% e excesso enantiomérico de 95%). Em relação ao acetato de etila, surpreendentemente, apresentou seletividade interessante (excesso enantiomérico de 99%) com conversão moderada (conversão de 32%). Para tentar reduzir o tempo de reação,

uma das estratégias foi avaliar o efeito de proporções mais altas de doador de acila, mas, infelizmente, com valores superiores a dois equivalentes, a razão enantiomérica decresceu (de um valor $E > 200$ para $E = 31$), evidenciando que a esterificação química prevaleceu. Outra tentativa foi testar outras lipases, mas não foram encontrados melhores resultados quando comparados à Novozyme 435.

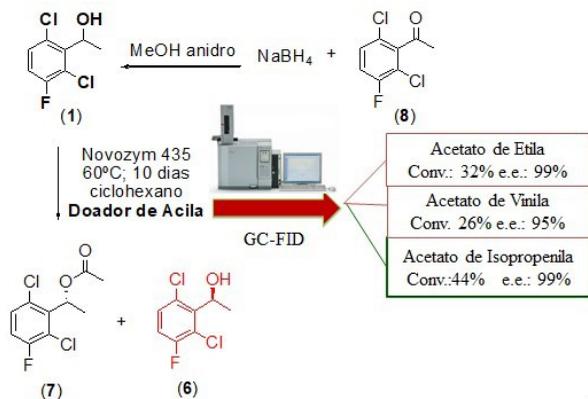


Figura 2. Redução da cetona (8) e resolução cinética enzimática do álcool (1).

Conclusões

Foram desenvolvidas diferentes abordagens para a produção de S-(2,6-dicloro-3-fluorofenil)-etanol (6), um importante intermediário do Crizotinibe, de forma a avaliar 3 diferentes doadores de grupo acila. A resolução cinética foi realizada com boa conversão (44%) e alta seletividade (99%), permitindo deste modo a aplicação de novos estudos em relação aos outros parâmetros reacionais e a avaliação de estratégias como a resolução dinâmica.

Referências Bibliográficas

1. Koning, P. D. et al.; *Organic Process Research & Development* **2011**, 15, 1018.-1026
2. França, A. S. et al.; *Bioorganic & Medicinal Chemistry* . **2017**, (in press).

3. Cui, J. J. et al.; *Journal of Medicinal Chemistry*. **2011**, 54, 63426363.
4. Silva, M. V. M. et al.; *RSC Adv.*, **2015**, 5, 102409-102415.

Rebeca V. Neves¹, Alexandre S. França¹, Marcus V. M. Silva¹, Stefania P. de Souza¹, Raquel A. C. Leão² & Rodrigo O. M. A. de Souza^{2*}

¹Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ-Brasil

*E-mail: souzarod21@gmail.com

Preparação e Caracterização de Nanofibras de Celulose a partir de Bagaço de Mandioca

Isabella S. Silvestre & Rita de Cássia Bergamasco

O presente trabalho teve como objetivo o isolamento de nanofibras de celulose presentes no bagaço de mandioca resultante do processamento do polvilho. O bagaço foi tratado com NaOH, branqueado com NaClO₂ em solução tampão acetato e, por fim, passou por hidrólise ácida com HCl em concentrações de 0,1 e 0,3 M. O material foi analisado a cada etapa, passando pelas técnicas de análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi constatado que o tratamento alcalino retirou amido e compostos de baixa estabilidade térmica, o branqueamento retirou parte da lignina e o tratamento ácido retirou parte da lignina e hemicelulose, tornando possível a obtenção de nanofibras de celulose do bagaço de mandioca através de tais tratamentos químicos.

Palavras Chave: *nanofibras; celulose; hidrólise ácida.*

This study had as objective the isolation of cellulose nanofibers present in cassava bagasse resulting of tapioca flour processing. The pulp was treated with NaOH, bleached with NaClO₂ in buffered solution and lastly, underwent acid hydrolysis with HCl in concentrations of 0,1 and 0,3 M. The material was analyzed at each stage, undergoing analysis techniques such as termogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). It was verified that the alkaline treatment removed starch and low termical stability compounds, the bleaching removed part of lignin and the acid treatment removed lignin and hemicelulose, making possible the obtainment of cellulose nanofibers from cassava bagasse through these chemical treatments.

Keywords: *nanofibres; cellulose; acid hydrolysis.*

Introdução

Com o crescente interesse pela busca de materiais biodegradáveis, estão sendo realizados diversos estudos envolvendo nanofibras de celulose. Estas podem ser aplicadas em indústrias de papel, construção civil, materiais plásticos, cosméticos, entre outras, conferindo aos produtos melhorias na qualidade e nas propriedades (NUNES, 2014). Atualmente, muitos estudos envolvendo nanofibras são direcionados para sua aplicação em filmes biodegradáveis, reforçando sua estrutura. Tais fibras podem ser obtidas a partir de inúmeras fontes, mas é importante considerar a disponibilidade destas no mercado.

A mandioca é um produto de grande importância nacional. Segundo a CONAB (2017), o Brasil é o quarto maior produtor do mundo, sendo responsável em 2014 por aproximadamente 8,6% da produção global, com 23,24 milhões de toneladas. Grande parte dessa produção é utilizada na fabricação de polvilho, a qual gera como subproduto o bagaço de mandioca. Este é composto, principalmente, por fibras celulósicas e amido residual, e sua alta umidade (superior a 80%) desestimula seu reaproveitamento industrial, que estaria relacionado a altos custos de secagem ou transporte e alta perecibilidade. Geralmente esse produto é descartado, muitas vezes de forma inapropriada, ou destinado à alimentação animal, no entanto a produção de nanofibras de celulose pode ser uma maneira de agregar valor a este, como também resolver o problema do descarte (JASKO et al., 2011).

Desta forma, pode-se perceber que há grande disponibilidade de bagaço de mandioca no Brasil, o qual pode ser uma potencial fonte de nanofibras de celulose. No entanto, a estrutura do bagaço de mandioca não é homogênea: além da celulose, estão presentes no material outros polissacarídeos, como a lignina e a hemicelulose que ficam entrelaçadas na matriz celulósica, além do amido. Deve-se, portanto, quebrar essa estrutura para isolar a celulose.

Outros trabalhos já desenvolvidos na área, como o de

Ruangudomsakul et al (2015), mostram que é possível isolar as fibras celulósicas através de tratamentos químicos, sendo feito primeiramente um pré-tratamento que consiste na hidrólise alcalina, seguido do branqueamento e por fim o tratamento principal, que pode ser feito por hidrólise ácida, enzimática ou por oxidação. Grande parte destes trabalhos usa o H_2SO_4 para a hidrólise ácida. Já este trabalho visa a utilização do HCl, uma vez que é menos agressivo e mais seguro para o trabalho em laboratório. A caracterização do material é feita através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Assim, este trabalho tem como objetivo a obtenção de nanofibras de celulose a partir de tratamentos químicos alcalino, de branqueamento e ácido com HCl sobre o bagaço de mandioca e a caracterização de sua estrutura, estabilidade térmica e comportamento químico a cada etapa de tratamento, para posterior aplicação em filmes biodegradáveis.

Metodologia

O bagaço de mandioca foi cedido pela empresa CAPROMAL – Cacique Produtos de Mandioca LTDA. Os reagentes utilizados foram o hidróxido de sódio (NaOH) em pérolas, clorito de sódio ($NaClO_2$) 80%, ácido acético glacial (CH_3COOH) 99,5% e ácido clorídrico (HCl) 37%. Foi utilizada a metodologia de Ruangudomsakul et al (2015) e foram obtidas cinco amostras no total.

O bagaço úmido foi desidratado em estufa a 40°C por 24 horas. O material foi moído em liquidificador de potência 600 W e em seguida peneirado em peneira 100 mesh (0,149 mm). Disto, obteve-se a amostra 1. Então, o bagaço em pó passou pelo tratamento alcalino, no qual foi misturado com uma solução de NaOH 4% (m/m) e agitado constantemente por 2 horas, sob a temperatura de 80°C em banho termostático, na razão de 20 mL de solução por grama de bagaço em pó. Ao fim, este foi lavado e filtrado à vácuo com água destilada até atingir

pH neutro. Uma parte do bagaço foi seca em estufa a 40°C por 24h e representa a amostra².

Preparou-se uma solução contendo tampão acetato (27g de NaOH em 75mL de ácido acético glacial, diluído em 1L de água destilada) e clorito aquoso (NaClO₂) 1,7% na proporção 1:1. Em seguida, realizou-se o branqueamento: o material resultante do tratamento alcalino foi misturado a essa solução previamente preparada na proporção de 1g para 50mL e mantido sob agitação a 80°C, por 6 horas. Posteriormente, foi feita a filtração e lavagem com água destilada em filtro à vácuo até pH neutro. Uma parte foi retirada e secada em estufa para análises, sendo a amostra³.

Por fim, realizou-se a hidrólise ácida a 40°C por 1 hora, sob agitação, na qual o material vindo do branqueamento foi misturado à solução de HCl na proporção de 1g para 10mL de ácido. O procedimento foi efetuado em duas concentrações molares diferentes: 0,1M e 0,3M. Após isto, as soluções foram filtradas e lavadas com água no filtro à vácuo até pH neutro, e então submetidas a ultrassom durante 5 minutos. Feito isto, foram secas em estufa a 40°C durante 24h. O material resultante da hidrólise ácida a 0,1M corresponde à amostra 4 e o material da hidrólise a 0,3M corresponde à amostra⁵.

As amostras foram submetidas às seguintes análises: TGA, FTIR e MEV.

TGA

A estabilidade térmica das amostras 1, 2, 3, 4 e 5 foi determinada em forno HT no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá, em porta amostra de platina, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 10 mL/min, aquecendo a partir da temperatura ambiente até 800°C.

FTIR

A espectroscopia vibracional foi realizada para as amostras 1, 2, 4 e 5 no intervalo espectral de 4000 a 400 cm⁻¹. Esta técnica foi realizada no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

MEV

A estrutura do material das amostras 1, 2, 3, 4 e 5 foi analisada com a técnica de microscopia eletrônica de varredura no equipamento Quanta 250 localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá. As amostras foram preparadas em fita de carbono e metalizadas com ouro. O equipamento foi operado a 15,00 kV.

Resultados e Discussão

FTIR

A Figura 1 mostra o espectro para as amostras 1, 2, 4 e 5. Em 800 cm⁻¹ encontra-se um pico típico da estrutura celulósica. O pico em 1043 cm⁻¹ indica vibração do estiramento do éter C–O e as ligações β-O-4 e metoxil. A intensidade relativa destes diminuiu após a hidrólise. Na região de 1200 a 1300 cm⁻¹ encontra-se picos associados ao estiramento C–O da hemicelulose e lignina. A intensidade destes picos diminuiu no material tratado com HCl, sendo atribuída à remoção parcial da lignina e hemicelulose. O pico de 1640 cm⁻¹ é atribuído à vibração do estiramento –C=O cetona aril p-substituído. Sua intensidade relativa reduziu devido à degradação da lignina. O pico em 1730 cm⁻¹ indica grupos éster e acetil na hemicelulose ou grupos ácido carboxílico na lignina. Este pico desapareceu após o tratamento químico, indicando a remoção dos materiais não celulósicos. O pico localizado em 2900 cm⁻¹ mostra vibração do estiramento C–H. A intensidade de sua absorvância reduziu com o tratamento ácido, devido a presença da porção –CH₂ na amostra. O pico em 3400 cm⁻¹ é atribuído à vibração do estiramento O–H das pontes de hidrogênio. Esta intensidade relativa da absorvância diminuiu com o pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, devido à degradação das ligações entre a lignina e carboidratos, além da degradação das pontes de hidrogênio entre as cadeias de celulose durante o processo de pré-hidrólise.

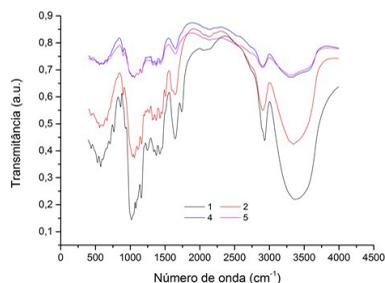


Figura 1. Espectros de FTIR.

TGA

As curvas de TGA apresentam três estágios de perda de massa:

- i. Perda de água na amostra (40 – 150°C);
- ii. Degradação térmica da celulose (215 – 350°C);
- iii. Combustão de resíduos carbonáceos (acima de 350°C).

As amostras de bagaço e tratadas com HCl 0,1M apresenta quatro estágios, sendo o terceiro de 350 – 550°C, e o quarto de 550 – 800°C. O bagaço de mandioca tratado apresentou maior estabilidade térmica que o bagaço in natura. Isto confirmou que o tratamento alcalino pode remover compostos de baixa estabilidade térmica, como amido, proteína, lipídeos e hemicelulose. Contudo, observa-se que a estabilidade térmica do bagaço após o branqueamento teve uma ligeira redução quando comparada com a amostra de tratamento alcalino. Isto é devido à remoção da lignina, que tem temperatura de decomposição maior que a celulose.

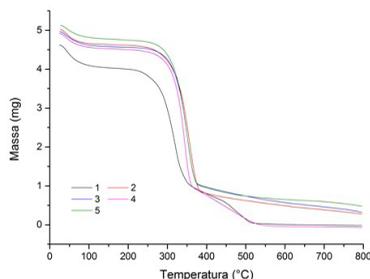
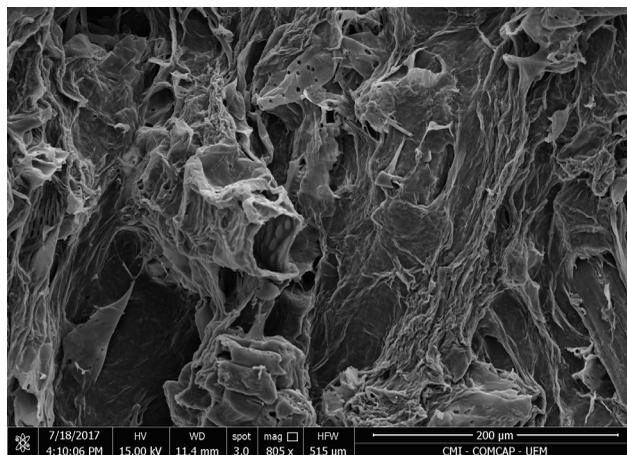
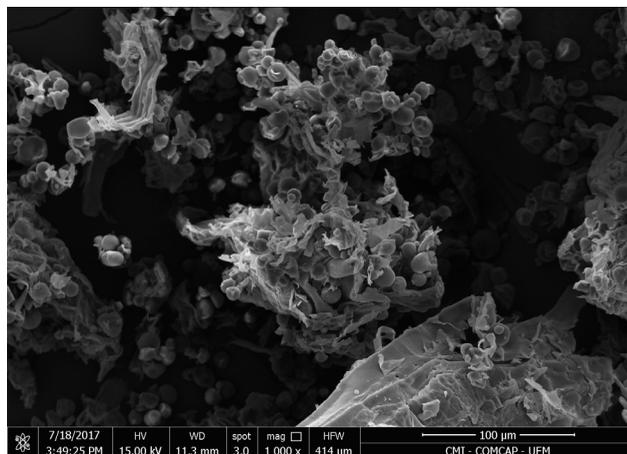


Figura 2. Curvas de TGA.

MEV

Nas Figuras 3, 4, 5, 6 e 7 encontram-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. A Figura 3 mostra a estrutura do bagaço de mandioca não tratado. Nesta, pode-se observar os grânulos de amido em grande quantidade, envolvidos pelas fibras. Nas imagens relativas às amostras subsequentes, não se encontra tais estruturas, indicando que o amido foi removido logo no início com o tratamento alcalino. Após o branqueamento (Figura 5) e as hidrólises ácidas (Figuras 6 e 7) observa-se uma rede fibrosa, de aparência semelhante à de um papel, não havendo alterações significativas na estrutura entre estas. Também é possível observar que as fibras têm, de fato, dimensões nanométricas.



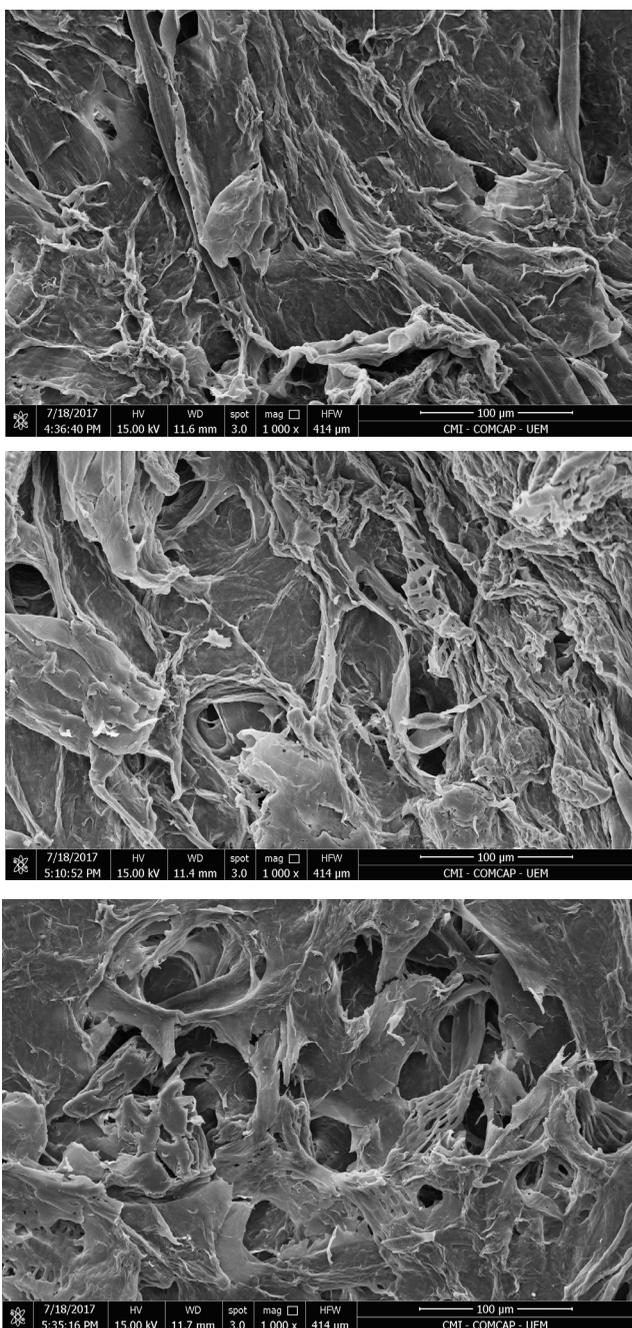


Figura 7. MEV para amostra 5.

Realizando uma análise visual macroscópica, percebe-se que a amostra 5 ficou mais clara e mais uniforme que a amostra 4, tendo esta última fibras mais grosseiras, como pode-se notar na Figura 8. Isto mostra que quanto mais forte ou mais concentrado o ácido, maior será a qualidade do produto final.



Figura 8. Amostra 4 (à esquerda) e amostra 5 (à direita).

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o tratamento alcalino é essencial para o isolamento das nanofibras, pois retira o amido e outros compostos de baixa estabilidade térmica (proteínas, lipídeos e hemicelulose) presentes no bagaço. O branqueamento ajuda a retirar a lignina do material e a hidrólise ácida atua na remoção de parte da lignina e da hemicelulose. Desta forma, quanto mais forte o ácido, mais eficaz é a retirada destes compostos.

Por fim, é possível isolar nanofibras de celulose de mandioca por meio de tratamentos químicos, o produto final é rico em celulose e termicamente mais estável que o bagaço. No entanto, a pesquisa está em andamento e são necessários mais estudos a fim de avaliar a composição centesimal das nanofibras como também analisar as propriedades dos filmes biodegradáveis após a incorporação destas.

Referências Bibliográficas

1. Leite, A. L. M. P. Obtenção de nanofibras de celulose a partir de subprodutos da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz). 2016. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. **2016**.
2. Jasko, A. C.; Andrade, J., Campos, P. F.; Padilha, L.; Pauli, R. B.; Quast, L. B.; Schnitzler, E.; Demiate, I. M. Caracterização físico-química de bagaço de mandioca in natura e após tratamento hidrolítico. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, v. 15, p. 427-441, **2011**.
3. Nunes T. F. G. Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose. 2014. Tese (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, **2014**.
4. Ruangudomsakul, W.; Ruksakulpiwat, C.; Ruksakulpiwat, Y. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Cassava Pulp. *Macromolecular Symposia*, v. 354, n. 1, p. 170-176, ago. **2015**.
5. Souza, R. G. Conjuntura Mensal – Mandioca: raiz, farinha e fécula. Companhia Nacional de Abastecimento – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/17_02_16_17_38_32_17.pdf. Acesso em: 24/08/**2017**.

Isabella S. Silvestre & Rita de
Cássia Bergamasco*

Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR, Brasil.

*E-mail: ritabergamasco@bol.com.br

Processo de Inertização do Rejeito de Perfuração de Petróleo Através do Processo de Flotação por Ar Induzido

Beatriz I. O. Vieira, Dannielle J. Silva, Hermano G. Fernandes
& Osvaldo Chivone-Filho

Durante a extração do petróleo ocorre a produção de uma corrente aquosa denominada água de produção de petróleo. Este efluente contém compostos orgânicos e inorgânicos de alta periculosidade, e seu destino tem sido um desafio para a indústria petrolífera. Dessa forma, esta pesquisa propõe uma alternativa para a inertização desses compostos através do processo de Flotação por Ar Induzido (FAI), esta operação unitária apresenta simplicidade, alta eficiência na remoção de contaminantes, capacidade para médias e altas vazões, baixo custo operacional e tempo de residência curto, o que implica em menores espaços e economia na construção. Para avaliar este método, foram analisados os teores de carbono orgânico (TOC) e inorgânico (IC) para a água produzida e industrial, de modo a observar a quantidade de contaminante ao longo do processo.

Palavras Chave: *água produzida; inertização; flotação.*

Inertization process of the oil drilling waste through the Flotation by Induced Air process During the oil extraction occurs the production of an watery current named water produced. This effluent contains highly dangerous organic and inorganic compounds, and its destiny has been a challenge to the oil and gas industry. In this way, this research suggests an alternative to the inertization of these compounds through the Flotation by Induced Air (FIA) process. The device shows simplicity, high efficiency of the removal of contaminants, capacity for medium and high flows, low operational cost and short residence length, which implies in lower spaces and the economy in construction. To evaluate this method, were analyzed the organic and inorganic carbon contents to the industrial and produced water, with the aim to observe the quantity of contaminants during the process.

Keywords: *produced water; inertization; flotation.*

Introdução

É necessária a evolução e inovação na cadeia produtiva do petróleo, que tem se tornado muito importante na matriz energética brasileira e mundial. Diante disso, novas tecnologias são necessárias para manutenção da sua sustentabilidade. Durante a extração do petróleo ocorre a produção de uma corrente aquosa denominada água de produção de petróleo. Este efluente contém, geralmente, alta salinidade, óleo, diversos compostos orgânicos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno (NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), fenóis, gases e metais pesados (Neff, 2002).

O principal resíduo gerado na etapa de perfuração dos poços de petróleo são os denominados cascalhos de perfuração, misturas de pequenos fragmentos de rochas advindos dos fluidos usados na perfuração, sejam eles os fluidos do próprio solo ou mesmo o utilizado para resfriar e lubrificar a broca. Este cascalho é causador de potenciais impactos ao solo e água subterrânea e são classificados como resíduos sólidos devido sua potencial periculosidade, podem adquirir valor comercial se tratados de forma adequada, ao serem utilizados como novas matérias-primas ou novos insumos após inertização.

A flotação é um dos processos de separação extensivamente empregado para recuperação do óleo presente nas fases dispersa e emulsionada de efluentes oleosos, e este método é utilizado nesta pesquisa visando otimizar a corrente líquida recirculada proveniente de um processo de inertização constituído de equipamentos que combinam diferentes processos de separação granulométrica dos sedimentos por peneiramento, com funções de redução das cargas das contaminações e reclassificação do cascalho de perfuração, por conter hidrocarbonetos e sais solúveis.

No método da flotação, partículas hidrofóbicas são seletivamente adsorvidas na superfície da bolha de gás, neste caso o ar, e arrastadas até a superfície onde são concentradas e assim removidas juntamente com a espuma. Esta operação unitária apresenta simplicidade, alta eficiência na remoção de contaminantes, capacidade para médias e altas vazões, baixo custo operacional e tempo

de residência curto, o que implica em menores espaços e economia na construção (Rubio et al., 2002).

A probabilidade de uma partícula alcançar a superfície depende do sucesso de três etapas: colisão (PC), adesão (PA) e transporte (PT) (Yoon, 2000), e pode ser representada pela probabilidade de flotação (PF) de acordo com a equação 1:

$$PF = PC * PA * PT \quad (1)$$

O termo de probabilidade de colisão refere-se a colisão entre a partícula e a bolha de ar. A probabilidade desta etapa é proporcional a razão entre os diâmetros da partícula (D_p) e da bolha de ar (D_b), conforme a equação 2:

$$P_c \propto (D_p / D_b)^2 \quad (2)$$

Após a colisão bolha-partícula, deverá ocorrer a formação de um agregado, o qual será coletado e analisado.

O objetivo geral desse trabalho é o desenvolvimento de técnica alternativa para tratamento e inertização do cascalho de perfuração de poço, bem como outros sedimentos impactados como solo oriundo de vazamentos.

Metodologia

Neste trabalho foi utilizado o método da Flotação por Ar Induzido (FAI) para a separação dos compostos orgânicos de alta periculosidade. Através de uma coluna de acrílico com fluxo de ar ascendente e corrente de efluente descendente, foi possível o contato entre bolha-partícula. Como a corrente de ar é ascendente, a amostra é coletada na parte superior da coluna e segue para análise de teor de carbono orgânico (TOC) e teor de carbono inorgânico (IC). Além disso, são verificados multiparâmetros físico-químicos do efluente antes e depois do processo.

Foram utilizados dois tipos de efluentes reais: água produzida e água industrial, ambas com tratamento granulométrico prévio. Além disso, para determinar possíveis traços de óleo na linha de ar provenientes do compressor, foram feitos testes também com água destilada.

Resultados e Discussão

Foram analisados os teores de carbono orgânico e inorgânico das amostras coletadas no topo e na base da coluna de flotação, em um intervalo de tempo de 5 minutos entre cada coleta. Estes resultados podem ser vistos nas Figuras 1 a 6, sendo o teor de carbono orgânico representado pelas linhas hachuradas na horizontal, e o teor de carbono inorgânico com linhas hachuradas na diagonal. Este último, possivelmente oriundo de carbonatos dissolvidos e sólidos totais vindos do processo de perfuração de poços de petróleo (formação).

A Figura 1 mostra o valor de TOC e IC da amostra de água industrial residual, a qual foi coletada assim que o processo teve início (T0).

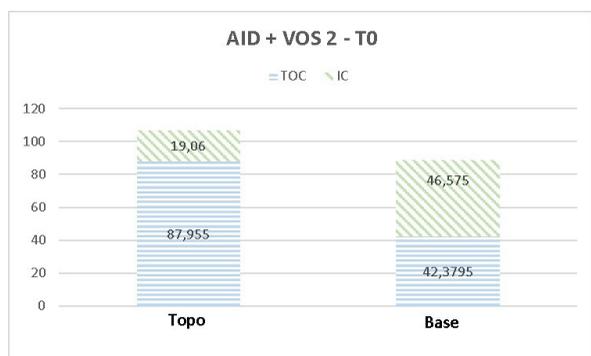


Figura 1. Comparação de TOC e IC entre topo e base de amostra de água industrial (AID) em tempo inicial (T0).

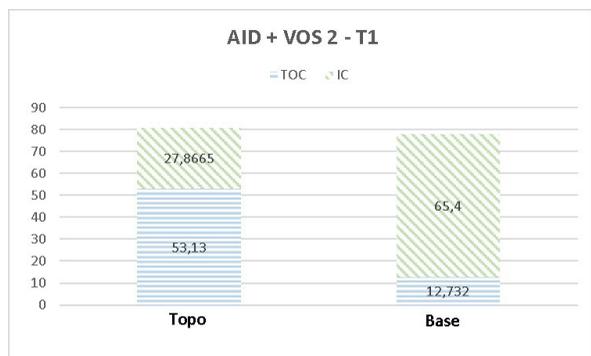


Figura 2. Comparação de TOC e IC entre topo e base de amostra de água industrial em tempo intermediário (T1).

Comparando as Figuras 1 e 2, pode-se perceber a evolução da quantidade de carbono inorgânico no topo e na base. Com relação ao carbono orgânico, observa-se o decréscimo em ambas as coletas. Isso mostra que o processo se torna menos efetivo com o tempo, pois inicialmente há uma maior disponibilidade de orgânicos, facilitando o seu arraste.

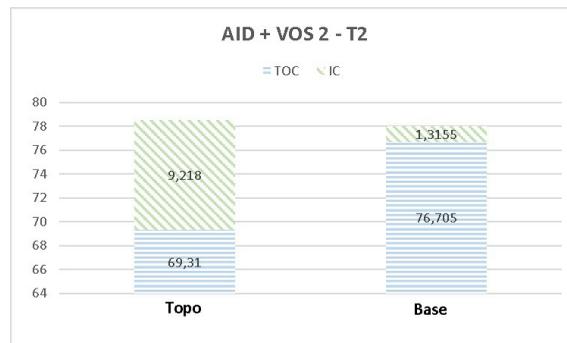


Figura 3. Comparação de TOC e IC entre topo e base de amostra de água industrial em tempo final (T2).

Os resultados da Figura 3 confirmam o efeito de diminuição de TOC com o tempo. Para o IC, tem-se também uma diminuição brusca em ambas as amostras, indicando que o processo já não é mais tão eficaz.

As Figuras 4, 5 e 6 trazem os resultados obtidos para as amostras de água produzida.

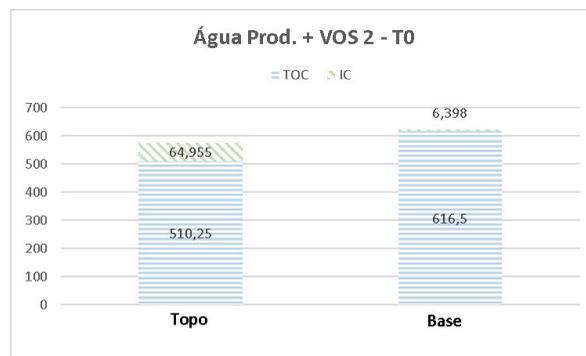


Figura 4. Comparação de TOC e IC entre topo e base de amostra de água produzida em tempo inicial (T0).

Pela figura 4, é possível perceber o alto nível de carbono orgânico inicialmente na amostra, sendo os primeiros momentos do processo os mais cruciais para o resultado final da separação.

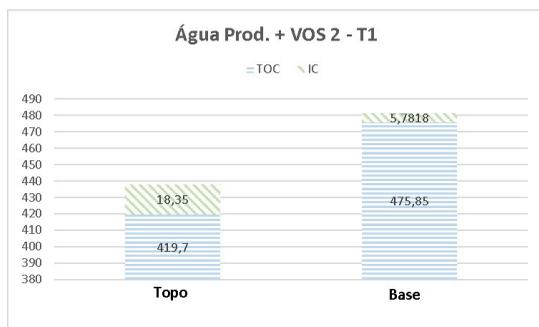


Figura 5. Comparação de TOC e IC entre topo e base de amostra de água produzida em tempo intermediário (T1).

Ao comparar o tempo inicial na figura 4, e o tempo intermediário de coleta na figura 5, destaca-se o decréscimo do TOC em ambos os campos de coleta na coluna.

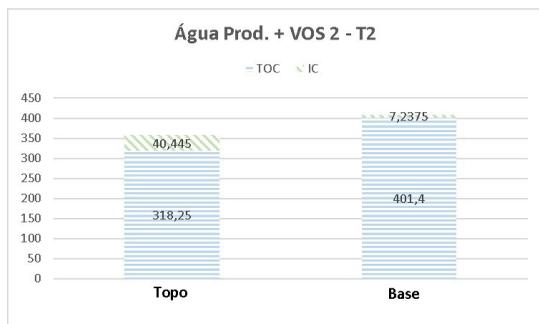


Figura 6. Comparação de TOC e IC entre topo e base de amostra de água produzida em tempo final (T2).

A partir da figura 6, percebe-se que esse comportamento de decréscimo continua. Dessa forma, deve-se encontrar um outro tempo de residência da amostra na coluna, provavelmente menor que o utilizado, obtendo melhores resultados para TOC.

Conclusões

O processo de flotação por ar induzido mostra-se promissor para tempos de residência curtos. Os melhores resultados obtidos se repetem quando a amostra é retirada no início do processo (T0), sendo este comportamento evidenciado para ambos os efluentes. Destaca-se um melhor desempenho na remoção de carbono orgânico para a água industrial, já a água produzida carece de alternativas que potencializem o processo.

Agradecimentos

Ao Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela infraestrutura cedida para realização dos experimentos. À Universidade de São Paulo que disponibilizou sua infraestrutura do prédio Semi-Industrial para realização de parte dos experimentos. E à Capes e ao Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (PROCAD) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. NEFF, J. M., Bioaccumulation in marine organisms Effect of contaminants from oil well produced water. Ed. Elsevier Science Ltd.: Amsterdam, pp. 1-34, **2002**.
2. Rubio, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, v.15, p.139-155, **2002**.
3. Yoon, R. H., The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction, *International Journal of Mineral Processing*. v.58, 129-143, **2000**.

Beatriz I. O. Vieira, Dannielle J. Silva, Hermano G. Fernandes & Osvaldo Chivone-Filho*

Departamento de Engenharia Química, NUPEG/FOTEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.

*E-mail: osvaldo@eq.ufrn.br

A Engenharia Química e o Meio Ambiente

A Vigésima Sétima Edição do Congresso Nacional dos Estudantes de Engenharia Química, CONEEQ, irá acontecer na Universidade Federal de Goiás, campus Goiânia, nos dias 14 a 21 de janeiro de 2018. O CONEEQ é um evento de caráter técnico-científico e social, itinerante e sem fins lucrativos, realizado por estudantes da Engenharia Química brasileira. A programação é constituída de palestras, minicursos, mostra de iniciação científica, visitas técnicas, Encontro de Entidades Estudantis da Engenharia Química, mesa redonda, eventos culturais.

O objetivo geral é promover o intercâmbio de conhecimento entre acadêmicos das diversas instituições de ensino superior em Engenharia Química e áreas afins. Este é um dos pontos bastante positivo do evento, uma vez que a integração de alunos de diferentes regiões e contextos é enriquecedora.

Goiânia, a capital do estado de Goiás sediará o evento. Localizada no coração do Brasil a cidade conta com a Universidade Federal de Goiás, fundada em 1960, através da união de cinco escolas superiores que existiam em Goiânia.

Em 2009 foi criado o curso de Engenharia Química no Instituto de Química. O curso pretende formar profissionais generalistas capacitados a atuar em todos os setores da indústria, assim como acompanhar os processos industriais em todos os seus níveis.

O tema que conduzirá as atividades do congresso será “Engenharia Química, Indústria e Meio Ambiente, como concilia-los?”. Este tema é de extrema relevância ao precisar exercer a capacidade do ser humano de interagir com o mundo preservando o meio ambiente para que não haja, ainda mais, o comprometimento dos recursos naturais para as futuras gerações.

Ao tratar de sustentabilidade é necessário considerar

a questão energética de grande importância para o desenvolvimento econômico.

A economia de Goiás está baseada na produção agrícola, na pecuária, no comércio, nas indústrias de mineração, alimentícia, de confecções, mobiliária e madeireira. O Distrito Agroindustrial de Anápolis (DAIA), localizado a 59,3 km de Goiânia, possui o maior pólo farmoquímico da América Latina.

Ao falar de meio ambiente não significa necessariamente deixar passar as oportunidades de realizar bons negócios e de reduzir custos de produção. É, pois, justamente fazendo estas observações que podemos identificar e sanar a má utilização de recursos. A reciclagem é um ótimo exemplo da utilização de resíduos que seriam descartados, em novos materiais, gerando a economia de recursos.

Conservar energia, água e outros recursos naturais é reduzir custos de produção. O Engenheiro Químico é um profissional capacitado a buscar soluções que conciliem indústria e meio ambiente.

O público alvo para este evento são alunos de Engenharia Química e os profissionais de áreas afins que tenham interesse pelas atividades acadêmicas ofertadas. A estrutura da UFG estará à disposição para que os congressistas tenham uma semana proveitosa.

Margarete Martins Pereira Ferreira

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 74001-970, Goiânia, Goiás, Brasil.

E-mail: margarete_martins@yahoo.com.br

Instruções para Envio de Artigos para a Revista Processos Químicos

Prezado(a) autor(a),

Para que seu artigo possa entrar em nosso processo de avaliação, visando à possível publicação na revista Processos Químicos, o texto deverá satisfazer às seguintes condições:

- ▶ Utilizar somente o editor Microsoft Word, numerando todas as páginas;
- ▶ Conter, no máximo, 40 laudas, incluindo Figuras, Tabelas, Esquemas etc.;
- ▶ Conter Resumo e *Abstract*, ambos com até 100 palavras;
- ▶ Conter Palavras-chave e *Keywords*, ambos com até 3 palavras;
- ▶ Título com, no máximo, 20 palavras;
- ▶ Titulação do autor (créditos). Dados pessoais do autor: endereço, telefone, e-mail;
- ▶ As figuras, tabelas, esquemas etc. devem ser colocados após as referências e devidamente identificados. Se escaneados, devem ser em alta resolução (800 dpi/ bitmap para traços) com extensão TIF ou JPEG. As fotos ou desenhos com cor (300 dpi/grayscale) devem ser enviados com extensão tif/jpg, para não termos problemas ao aplicá-las no padrão da Revista. Outras extensões possíveis: CDR, EPS ou CDX. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente. Considerar que as figuras deverão ter largura máxima de uma coluna (8,5 cm) ou, excepcionalmente, de 2 colunas (17,5 cm).

- ▶ As figuras (gráficos, esquemas, etc.) deverão ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco).

- ▶ A primeira página deverá conter o título do trabalho, nome e endereço dos autores (para a revista, a menor unidade é o departamento). Havendo autores com diferentes endereços, estes deverão se seguir imediatamente ao nome de cada autor. Os autores devem ser agrupados por endereço. Indicar com asterisco(*) o autor para correspondência, colocando seu e-mail no rodapé desta página (um só e-mail). A segunda página deverá conter o título, o resumo e o *abstract* do trabalho;

- ▶ As referências bibliográficas deverão ser numeradas e todas citadas ao final do artigo. Será utilizada a abreviatura da revista como definida no *Chemical Abstracts Service Source Index* (ver <http://www.cas.org/sent.html>). Caso a abreviatura autorizada de uma determinada revista não possa ser localizada e não for óbvio como o título deve ser abreviado, deve-se citar o título completo. Exemplos de citações:
 1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; J. Indian Chem. Soc. **1990**, 67, 518.
 2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol. **1976**, 19, 708.
 3. Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; J. Braz. Chem. Soc. **1996**, 7, 123;
 4. Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; Quim. Nova **2001**, 24, 473.
 5. Regitz, M. Em *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1990**, cap. 2.
 6. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, **1988**.

- ▶ Espaço duplo entre linhas;

- ▶ Fonte: *Times New Roman* 12;

- ▶ A linguagem empregada deve ser atual. Isso implica a não utilização de termos, tais como: destarte, outrossim, descrever-se-á.

- ▶ O texto deve apresentar discurso impessoal, ou seja, expressões, tais como: constatamos, verificamos, utilizamos devem ser substituídas por constatou-se, foi verificado, utilizou-se.

- ▶ Enviar uma cópia do artigo, acompanhada de carta de encaminhamento à Editoria da Revista Processos Químicos, por meio do site www.rpqsenai.org.br. Maiores informações podem ser obtidas mediante endereço eletrônico: revistapq.senai@sistemafieg.org.br.

SOLUÇÕES TECNOLÓGICAS QUE SE ENCAIXAM NA INDÚSTRIA

