OPINIÃO: A Indústria da Vida em Goiás

SENAI

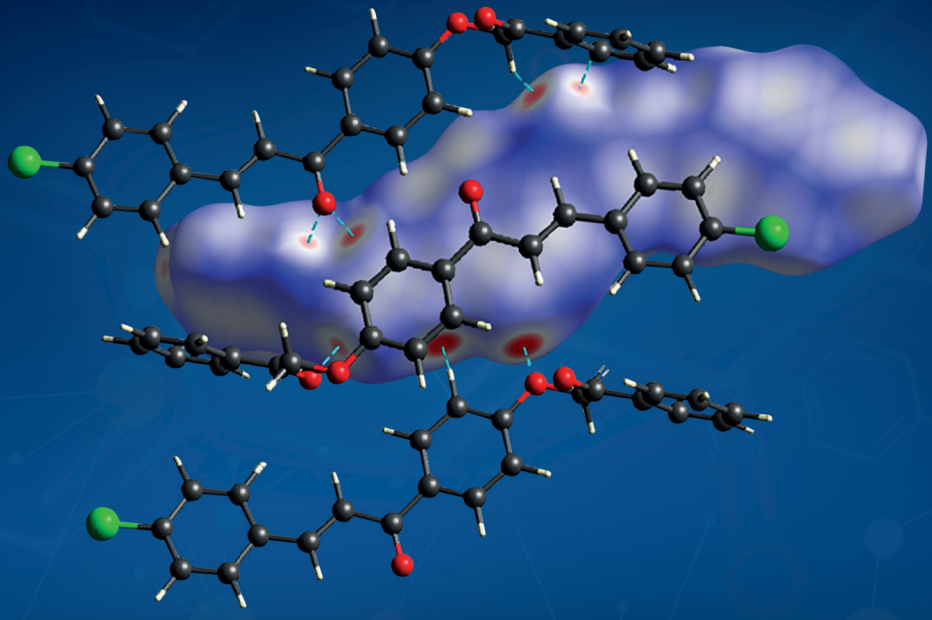
REVISTA
Processos Químicos

Revista Científica da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 15
nº 29
Jan/Jul
2021

www.rpqsenai.org.br

Chalconas e seus Análogos como Potenciais Aditivos para Combustíveis



ISSN 1981-8521

REVISTA Processos Químicos

Revista Científica da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

SENAI

Goiânia, v.15, n.29, ano15, jan/jul 2021.

REVISTA Processos Químicos

Ano 15
nº 29
Jan/Jul
2021

Sandro Mabel
Presidente do Conselho Regional do SENAI

Paulo Vargas
Diretor Regional do SENAI

Claudemir José Bonatto
Diretor de Educação e Tecnologia

Weysller Matuzinhos de Moura
Gerente de Educação Profissional

Misclay Marjorie Correia da Silva
Diretora da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Diego Freire Vieira
Supervisor Técnico

Kenia Francisca Barboza de Carvalho
Coordenadora da Área de Química

Corpo Editorial

Ademir João Camargo
Andre Luiz Simoes
Anselmo Eucana de Oliveira
Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior
Gilberto Lúcio Benedito Aquino
Guilherme Roberto de Oliveira
Hamilton Barbosa Napolitano
Kleber Carlos Mundim
Marcia Cibele Martins Castoldi
Maria Assima Bittar Gonçalves
Roberta Signini
Solemar Silva Oliveira
Valter Henrique Carvalho Silva

SENAI

Revista Processos Químicos / SENAI. Departamento Regional de Goiás - v.15, n.29 (jan/jul 2021). Goiânia: SENAI/DR/GO. Gerência de Educação Profissional / Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, 2021.
v.: il.

Semestral
Gerência de Educação Profissional do SENAI/DR/GO
Capa e Diagramação: Leandro Rodrigues
Revisão Linguística: Fernanda Marques

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 Jundiaí - CEP 75113-630 - Anápolis-GO
Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226
e-mail: revistapq.senai@sistemafieg.org.br

Sumário

ARTIGO CONVIDADO

09 ***Qualidade de Combustíveis e as Novas Políticas Ambientais***

Eduardo C. M. Faria, Aline M. Silva, Eduardo H. S. Cavalcanti, Kesio F. Ferreira & Hamilton B. Napolitano

ARTIGOS GERAIS

21 ***Presença de Aditivos em Alimentos voltados para o Público Infantil***

Mayara O. Santos & Nástia R. A. Coelho

29 ***Avaliação do Perfil Cinético e do Equilíbrio de Adsorção de Cr(III) pelas Sementes de Moringa oleifera aplicadas em Sistemas Aquosos***

Bruno E. S. Costa, Nívia M. M. Coelho & Luciana M. Coelho

43 ***Industrial Ecology and Knots Solid Waste of a Pulp Mill***

Thiago S. Ramos, Fernando S. Santos & Hamilton M. Ramos

51 ***Avaliação da Resina Epóxi Aplicada em Revestimento para Tubulações Aço-Carbono Expostos em Água Produzida na Produção de Petróleo***

Helmut Piper, Josiane D. V. Barbosa, Joyce B. Azevedo & Pollyana S. M. Cardoso

61 ***Uma Revisão da Teoria do Funcional de Densidade (TFD): Métodos e Aplicação em Agentes de Contraste***

Mateus A. Gonçalves & Willian M. S. Borges

69 ***O Controle Oficial de Uso de Adjuntos em Cerveja no Brasil***

Carlos V. Muller, Bernardo P. Guimarães & Grace F. Ghesti

83 ***Revisão Sistemática de Estudos Sobre o Alumínio como Fator de Risco para a Doença de Alzheimer***

Ana C. B. Freitas, Ana L. C. Santos, Maria C. M. Bezerra & Samir C. T. Nascimento

89 ***Reatores de Leito Fixo Concorrente e Fluidizado Borbulhante na Gaseificação da Biomassa Quando Utilizados para Geração de Energia Elétrica***

Geisllan J. Felix, Hiago V. Miranda, Pedro H.Teixeira, Tiago G. Pereira & Márcio J. Dias

107 ***Uma Análise da Refrigeração por Absorção Empregando uso de Energia Solar Térmica e Fluidos Verdes como Absorventes***

Maria C. C Aguiar & Alex Vazzoler

125 ***Quantification of Calcium Titanate (Catio3) by the Rietvield Method in Different Molar Proportions, From the Rutile Ore***

Guilherme Gralik

OPINIÃO

133 ***A Indústria da Vida em Goiás***

Marçal Soares

135 ***A Hélice Quíntupla como Motor Propulsor da Inovação e Desenvolvimento de Anápolis, Goiás, Brasil***

Osmar N. Silva

Apresentação

Tinha de ser Anápolis e tinha de ser a Faculdade Senai Roberto Mange, a pioneira Escola Senai GO 1, inaugurada no início da década de 1950. Em um dos principais berços do Sistema Fieg (Federação das Indústrias do Estado de Goiás), que celebra 70 anos fazendo o bem e formando campeões, também nasceu a Revista Processos Químicos, há pouco mais de duas décadas em circulação, na esteira do curso de graduação tecnológica, da Fatec Senai Roberto Mange, destinado a formar profissionais para o segmento de química industrial.

Primeira publicação de atualização científica do Senai Goiás, lançada em julho de 2007, em meio a efervescência de uma etapa regional da Olimpíada do Conhecimento – evento que avalia a qualidade da qualificação profissional da instituição –, a revista tem como público-alvo o setor farmoquímico e de alimentos e é produzida pela equipe do Senai. O principal objetivo da publicação é a transferência de tecnologia, fazendo o conhecimento atualizado chegar ao setor produtivo e proporcionando sua integração com a academia. Afinal, são entes que precisam andar juntos, em perfeita sintonia, sob risco de qualquer distanciamento comprometer resultados para ambos os lados, afetando a qualidade final do processo educacional e seus efeitos no mercado de trabalho.

Não poderia ser outro o caminho, considerando a atuação da Faculdade Senai Roberto Mange voltada para atender indústrias sediadas no Distrito Agroindustrial de Anápolis (Daia), o maior polo farmoquímico da América Latina, que sedia gigantes do setor, com presença em mercado global, a exemplo das indústrias farmacêuticas Brainfarma, controlada pela Hypera Pharma, e da Geolab. Ambas acabam de ser classificadas entre as 10 melhores, na categoria Farmacêutica e Cosméticos, do anuário Valor 1000, que destaca empresas em 26 setores, além de apresentar o ranking das 1.000 maiores companhias do Brasil.

Publicada ininterruptamente desde 2007, a cada semestre, a Revista Processos Químicos (RPQ) reúne artigos com resultados originais de pesquisa, trabalhos de revisão, divulgação de novos métodos ou técnicas, educação tecnológica, em português e inglês, de temas afins aos processos químicos. Ou seja, estimula e promove processos de transferência de tecnologia para as empresas dos setores produtivos alimentício e farmacêutico, entre outras empresas de base tecnológica afins com a engenharia química. Ao longo dos anos, a RPQ tornou-se um instrumento qualificado de transferência de tecnologias industriais e de divulgação das atividades de PD&I na referida temática, predominantemente no setor produtivo, com caráter de transversalidade que indica a qualidade e capilaridade da revista dentro do Sistema Indústria.

Neste volume, estamos abordando diversos assuntos de ordem científica e tecnológica. Temática de interesse mundial, pelo impacto na emissão de gases poluentes na atmosfera, o desafio da larga utilização dos combustíveis fósseis e da busca de fontes energéticas renováveis e menos poluentes na matriz energética global é tratado no artigo Qualidade de Combustíveis e as Novas Políticas Ambientais, de autoria conjunta de Eduardo C. M. Faria, Aline M. Silva, Eduardo H. S. Cavalcanti, Kesio F. Ferreira e Hamilton B. Napolitano.

No trabalho, eles comentam a forte tendência de substituição dos combustíveis fósseis pelos biocombustíveis de origem renovável, sendo destaque no Brasil o biodiesel e etanol como combustíveis alternativos para motores ciclo diesel e ciclo otto, respectivamente. Todavia – alertam –, "a utilização dos biocombustíveis pode ocasionar alguns problemas técnicos, relacionados principalmente à sua maior suscetibilidade à degradação em relação a combustíveis não-renováveis como gasolina e diesel, representando assim oportunidades de desenvolvimento de novas tecnologias que reduzam os processos de degradação e ofereçam maior vida útil e estabilidade aos biocombustíveis, incluindo assim o desenvolvimento de novos aditivos."

Pesquisadores do Centro Universitário Senai Cimatec, complexo referência em tecnologia e inovação sediado na Bahia e com o qual o Senai Goiás mantém parceria, Helmut Piper, Josiane D. V. Barbosa, Joyce B. Azevedo e Pollyana S. M. Cardoso assinam o artigo Avaliação da Resina Epóxi Aplicada em Revestimento para Tubulações Aço-Carbono Expostos em Água Produzida na Produção de Petróleo, de grande relevância para as indústrias químicas. No ensaio, eles apresentam soluções para a corrosão de equipamentos e estruturas metálicas, um dos maiores desafios enfrentados pelo setor. Há muito mais para ler nesta edição. A Revista Processos Químicos é ciência pura e aplicada.

"Setor produtivo e academia precisam andar juntos, em perfeita sintonia, sob risco de qualquer distanciamento comprometer resultados para ambos os lados, afetando a qualidade final do processo educacional e seus efeitos no mercado de trabalho."

Sandro Mabel, presidente da Federação das Indústrias do Estado de Goiás (Fieg) e dos Conselhos Regionais do Sesi e Senai.

Qualidade de Combustíveis e as Novas Políticas Ambientais

Eduardo C. M. Faria, Aline M. Silva, Eduardo H. S. Cavalcanti, Kesio F. Ferreira & Hamilton B. Napolitano

Os combustíveis fósseis possuem origem não-renovável e são amplamente utilizados em todo o mundo, estando associados a uma grande parcela da emissão de gases poluentes na atmosfera terrestre. Existe uma demanda muito grande e crescente pela maior participação de fontes energéticas renováveis e menos poluentes na matriz energética mundial, sendo os biocombustíveis uma alternativa promissora e em crescente utilização no Brasil. A utilização de biocombustíveis em motores a combustão interna, apesar de favorecer a redução de poluentes, gera alguns problemas técnicos associados à sua menor estabilidade e suscetibilidade à degradação quando comparado a combustíveis fósseis. Como alternativa, aditivos podem ser aplicados de forma a garantir estabilidade e manutenção das propriedades físico-químicas dos biocombustíveis e suas misturas com combustíveis fósseis.

Palavras-chave: *políticas ambientais; biocombustíveis; aditivos.*

Fossil fuels have a non-renewable origin and are widely used throughout the world, being associated with a large portion of the emission of polluting gases in the Earth's atmosphere. There is a very large and growing demand for greater participation of renewable and less polluting energy sources in the global energy matrix, with biofuels being a promising alternative and in growing use in Brazil. The use of biofuels in internal combustion engines, despite favoring the reduction of pollutants, generates some technical problems associated with their lower stability and susceptibility to degradation when compared to fossil fuels. As an alternative, additives can be applied to ensure stability and maintenance of the physicochemical properties of biofuels and their blends with fossil fuels.

Keywords: *environmental policies; biofuels; additives.*

Introdução

Nos últimos anos ocorreram inúmeras mudanças no cenário ambiental mundial, demandando esforços para adequação de atividades e definição de processos mais sustentáveis e que favoreçam a redução dos impactos antrópicos ao ecossistema terrestre. Nesse contexto, de acordo com da Silva et al. (2017)[1], a partir do início da década de 80, intensificou-se a consciência ambiental no mundo corporativo, fenômeno ocasionado pelo aumento do nível de exigência dos consumidores e pelas mudanças nas legislações que se tornaram mais rígidas, estabelecendo-se novas normas de segurança ambiental e preservação dos recursos naturais[2–4].

Como consequência, o aumento da participação dos biocombustíveis na matriz energética mundial é uma tendência, aflorada principalmente pelas novas políticas ambientais que visam reduzir a dependência da sociedade dos combustíveis fósseis e promover menores índices de emissões de poluentes atmosféricos[5,6]. De acordo com de Araújo & de Oliveira (2020)[7] o óleo diesel é capaz de gerar após a queima 20,2 toneladas de carbono por terajoule de combustível queimado (tC/TJ) enquanto que a gasolina apresenta um fator de emissão de 18,9 tC/TJ e o etanol hidratado combustível de 14,81 tC/TJ. Como consequência existe uma forte tendência à substituição dos combustíveis fósseis pelos biocombustíveis de origem renovável, sendo destaque no Brasil o biodiesel e etanol como combustíveis alternativos para motores ciclo diesel e ciclo otto, respectivamente. Todavia, a utilização dos biocombustíveis pode ocasionar alguns problemas técnicos, relacionados principalmente à sua maior suscetibilidade à degradação em relação a combustíveis não-renováveis como gasolina e diesel, representando assim oportunidades de desenvolvimento de novas tecnologias que reduzam os processos de degradação e ofereçam maior vida útil e estabilidade aos biocombustíveis, incluindo assim o desenvolvimento de novos aditivos.

Biocombustíveis no Brasil

O Brasil sempre foi um país com destaque no cenário mundial no que se refere à utilização dos biocombustíveis no setor de transportes. Na década de 70 foi instituída uma crise mundial de petróleo com elevação do preço dos combustíveis fósseis a valores exorbitantes, fato que promoveu esforços por parte do governo brasileiro para o desenvolvimento de um combustível alternativo para motores ciclo Otto que até então eram movidos apenas a gasolina, culminando com a criação do Proálcool em 1975[8], programa do governo federal brasileiro que visava estimular a indústria sucroalcooleira para aumento da produção do etanol combustível, bem como a indústria automobilística para o desenvolvimento de motores compatíveis com o biocombustível[9–11]. Entretanto, com o passar dos anos o Proálcool perdeu sua força ocorrendo um declínio a partir do final da década de 80, ocasionado principalmente pelas quedas expressivas de preços do petróleo, o que demandava maiores subsídios do Governo Federal brasileiro em favor da produção e comercialização de etanol, em um momento que a economia do país enfrentava uma grande recessão. Além disso, nesse período as usinas sucroalcooleiras ficaram desestimulados pelos baixos preços pagos pelo litro do combustível derivado da cana-de-açúcar, priorizando assim a produção do açúcar que era bastante valorizado no mercado internacional[11]. Como consequência ocorreram problemas de desabastecimento de etanol gerando insatisfação e insegurança para a população quanto à compra e posse de veículos movidos a álcool. De acordo com Gilio & Castro, (2016)[12] a produção de veículos movidos exclusivamente a etanol no Brasil que em 1990 representava 19% do mercado passou para quase zero em 1996[12]. Anos mais tarde, em 2003, foi lançado no Brasil o primeiro veículo com tecnologia que permitia a utilização de gasolina e/ou etanol conforme o desejo do consumidor de forma separada ou simultaneamente, denominado veículo *flex fuel*, fato que favoreceu novamente um aumento da demanda por etanol combustível no Brasil, que se estende até os dias atuais[13].

Quando se fala em veículos de transporte de cargas e passageiros, o sistema de propulsão predominante é o motor a combustão interna ciclo diesel, um tipo de motor a combustão por compressão. Apesar dos motores a diesel representarem uma parcela minoritária da frota de veículos brasileira, são responsáveis por grande parte das emissões de poluentes atmosféricos. As entradas do biodiesel e do etanol no mercado brasileiro se deram de formas distintas. Conforme citado, o etanol, que surgiu como um combustível alternativo à gasolina no início da década de 70, teve seu ápice de consumo no setor de transportes a partir do desenvolvimento dos veículos com tecnologia *flex fuel*, sendo sua demanda dependente da escolha dos consumidores brasileiros, considerando ainda que existem veículos mais antigos em uso, que podem ser abastecidos apenas com o etanol (veículos a álcool). Diferentemente, para o biodiesel foi necessária uma intervenção legal do Governo Federal brasileiro para inserção do biocombustível no setor de transportes. Em 13 de janeiro de 2005 foi sancionada a Lei Federal n° 11.097[14] que dispôs sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Inicialmente se tornou obrigatório a adição de 5 por cento em volume de biodiesel ao diesel comercializado em todo território nacional brasileiro em até três anos após a sua sanção, sendo criado o chamado diesel B5[15,16]. Com o passar dos anos, esse percentual passou por aumentos gradativos até que em março de 2020 a Resolução do CNPE n° 16 de 29 de outubro de 2018 definiu um novo calendário para elevação do teor de biodiesel no diesel comercial, aumentando para 13 por cento em volume a partir de 01/03/2021 e com novos aumentos de um ponto percentual anual até ser atingida a meta de estabelecimento do B15 (diesel contendo 15 %v/v de biodiesel em sua composição) a partir de 01/03/2023[17].

IMPACTOS AMBIENTAIS DE COMBUSTÍVEIS

Os motores a combustão interna são máquinas térmicas que convertem a energia proveniente da queima de combustíveis em energia mecânica, em inúmeras aplicações, tais como, veículos automotores[18], geração de energia elétrica[19] além de máquinas e equipamentos agrícolas[20] e industriais[21]. O desenvolvimento dos primeiros motores a combustão interna foi impulsionado pela Revolução Industrial, evento mundial histórico iniciado na Inglaterra na segunda metade do século XVIII, que culminou em mudanças no setor industrial com mecanização de processos e aplicação de máquinas a vapor em substituição de mão-de-obra humana e tração animal. Anos depois, em 1866 o engenheiro e inventor alemão Nikolaus August Otto (1832-1891) criou o primeiro motor a combustão interna de quatro tempos, estabelecendo um sistema termodinâmico conhecido até os dias atuais como motor ciclo Otto[22,23]. Passando-se algumas décadas o engenheiro alemão Rudolf Diesel (1858-1913) obteve a patente do primeiro motor a combustão interna de autoignição por compressão, conhecido atualmente como motor ciclo diesel[24]. Com o desenvolvimento tecnológico ocorrido no decorrer dos anos, inúmeras mudanças foram aplicadas aos mecanismos dos motores a combustão interna, objetivando principalmente a melhoria do desempenho dos sistemas, redução de consumo e obtenção de menores níveis de emissões de poluentes atmosféricos, englobando desde aplicação de materiais construtivos mais leves e mais resistentes[25,26] até inserção de eletrônica para aprimoramento de controles, otimização da eficiência energética e durabilidade dos sistemas mecânicos[27], além da redução dos níveis de emissões de poluentes que cresceu muito com uma maior utilização de motores a combustão interna.

Apesar dos desenvolvimentos tecnológicos que foram aplicados aos motores a combustão interna nas últimas décadas terem contribuído para a melhoria do desempenho dos sistemas e redução dos níveis de emissões de poluentes, o combustível ainda representa um importante fator que influencia de forma direta na eficiência dos veículos. Assim, no decorrer dos anos ocorreram mudanças nas legislações de combustíveis em todo o mundo, sendo estabelecidos parâmetros regulatórios por órgãos governamentais visando a garantia da disponibilização de combustíveis com níveis de qualidade satisfatórios para os usuários finais, corroborando com os esforços das montadoras para redução dos impactos ambientais da utilização dos veículos.

Do ponto de vista químico teórico a reação de queima estequiométrica completa dos combustíveis gera como produtos, CO_2, H_2O e N_2. Todavia, essa condição depende de diversos fatores para ser satisfeita, portanto, não sendo observada na prática em um motor a combustão interna, ocorrendo em situações reais de queima a formação de subprodutos que são caracterizados como poluentes em potencial, tais como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx), hidrocarbonetos não-queimados (HC), aldeídos e material particulado. No decorrer dos anos houve redução significativa da emissão desses poluentes por veículos automotores, principalmente devido ao desenvolvimento de mecanismos de controle de injeção de combustível e pós-tratamento dos gases emitidos. Exemplificando essa reduçao, Sarkan et al. (2017)[28] apresentou resultados de testes de emissões em 8780 veículos a combustão interna ciclo Otto fabricados entre os anos de 1959 e 2010. Desse total, 1700 veículos eram dotados de sistema pós-tratamento de gases para controle de emissões (dispositivo catalisador) e sistema de controle de oxigênio livre nos gases de escape (dispositivo sonda lâmbda), sendo a maior parte ausente de quaisquer dispositivos para controle de emissões. Pela análise dos resultados verifica-se que o grupo de 1700 veículos, dotados dos dois tipos de sistemas, emitiram valores médios de CO e HC cerca de dez vezes mais baixos em relação aos demais veículos sem nenhum tipo de controle de emissões. Além disso, verifica-se que ocorreu uma redução dos níveis de emissão no decorrer dos anos, proporcionada pela evolução tecnológica da indústria automobilística com incorporação de novos processos de produção de motores e desenvolvimento de projetos que proporcionaram uma melhor eficiência energética aos veículos.

Os sistemas pós-tratamento surgiram como uma alternativa para minimização do impacto da utilização dos veículos automotores ao ecossistema terrestre, com aplicação de artifícios para redução dos níveis de emissões de poluentes pelos motores. Um dos dispositivos mais antigos desenvolvidos para essa finalidade e utilizado até os dias atuais pela indústria automobilística mundial é o catalisador, também denominado como conversor catalítico, elemento utilizado pelas montadoras de veículos brasileiras desde o início da década de 90 para atendimento à fase L2 do Programa de Controle de Emissões Veiculares (Proconve), representando uma das alternativas mais eficazes ao controle das emissões de HC, CO e NOx[29]. Os conversores catalíticos são construídos em formato de colmeia que pode ser revestida com os metais nobres platina, paládio, rádio e molibdênio, cuja função é favorecer a conversão de gases poluentes nocivos ao meio ambiente em gases não poluentes[30]. Logo, os catalisadores são instalados após o sistema de escape dos veículos de forma que os gases provenientes do coletor de escape dos motores fluem por dentro da colmeia. A eficiência das reações de conversão catalítica dos gases é diretamente proporcional à temperatura[31]. Logo, os catalisadores são posicionados o mais próximo possível dos motores para melhor aproveitamento da energia térmica contida nos gases exauridos do motor. Fatores adicionais como geometria e materiais construtivos dos catalisadores podem também afetar a sua eficiência de conversão[29]. A utilização de catalisadores em veículos demandou a redução do teor de enxofre nos combustíveis comerciais, visto que o enxofre é um elemento que interage fortemente com as fases ativas dos metais contidas no interior dos catalisadores se ligando às mesmas, o que reduz os níveis de metais ativos afetando consequentemente a eficiência de conversão dos gases poluentes. A redução ocorreu principalmente para o diesel comercial que era disponibilizado em quatro faixas de teores de enxofre de acordo com a RANP 65/ 2011[32] (S10, S50, S500 e S1800), sendo extinguida a comercialização dos tipos S50 e S1800 através da RANP 50/2013[33], considerando "S" como o teor de enxofre no combustível em mg/kg. Assim, o diesel S10 atualmente é recomendável para veículos de tecnologias mais novas em que o enxofre afeta severamente os sistemas de pós-tratamento de gases, enquanto que o diesel S500 permanece em uso em veículos mais antigos que requerem maiores teores de enxofre no combustível para um funcionamento adequado dos motores no que concerne à maior capacidade de lubrificação dos combustíveis que possuem maiores teores de enxofre. No que diz respeito à gasolina, atualmente é vigente o tipo S50 com uma tendência para redução do teor de enxofre em futuro próximo para 10 mg/kg, a chamada gasolina S10.

VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

O aumento da participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira surgiu como uma alternativa adicional à redução dos níveis de emissões de poluentes atmosféricos por veículos automotores e em prol de uma menor dependência de matrizes energéticas não-renováveis, em paralelo com o desenvolvimento de sistemas de pós-tratamento e controle. Diversas vantagens podem ser obtidas pela utilização de biocombustíveis como biodiesel e etanol, principalmente por se tratarem de produtos obtidos a partir de fontes renováveis, diferentemente dos combustíveis derivados de petróleo[34,35]. Quando se fala do biodiesel em específico, outros pontos positivos podem ser elencados – produção a partir de diversas fontes de origem animal ou vegetal[36] permitindo inclusive o reaproveitamento de óleos de fritura frequentemente descartados de forma inadequada, podendo ser um possível foco de poluição ambiental[37] – o biodiesel apresenta menor suscetibilidade à explosão reduzindo os riscos de acidentes durante operações de armazenamento e transporte[38] – quando abastecido em motores o biodiesel promove uma redução dos níveis de emissões de CO, HC e material particulado em relação ao diesel de petróleo[37,39–42]. Porém, a utilização de biodiesel em veículos pode gerar alguns problemas técnicos aos produtores, distribuidores e usuários finais: o biodiesel é mais suscetível à oxidação e à biodegradação em relação ao diesel de petróleo[43,44], favorecendo a alteração de importantes características físico-químicas que influenciam no desempenho dos motores e podem inclusive danificar componentes do sistema de injeção; a maior taxa de degradação do biodiesel pode resultar na formação de materiais em suspensão e incremento de viscosidade e consequente produção de depósitos em elementos mecânicos como bico injetor, bombas de alta e baixa pressão, filtros de combustível, bem como dutos e mangueiras os quais o combustível deteriorado possa manter contato); adicionalmente, a reação de queima do biodiesel nos motores é mais exotérmica do que a do diesel mineral, o que catalisa os processos oxidativos do gás N_2 e, consequentemente, contribui para o aumento dos níveis de emissão de NOx[39–42]; além disso, conforme relatado por Leggieri et al. (2018)[45], o biodiesel é mais suscetível à cristalização quando exposto a condições de baixa temperatura o que pode dificultar a partida a frio em determinadas regiões e períodos do ano (segundo os mesmos autores o ponto de solidificação do biodiesel pode variar entre -10,15 e 24,85 °C enquanto que para o diesel de petróleo pode estar entre -27,15 a -15,15 °C)[45]. Assim, os aditivos representam uma importante contramedida que pode ser utilizada para viabilização da utilização dos biocombustíveis minimizando a incidência de problemas de qualidade associados aos combustíveis e viabilizando um custo-benefício satisfatório dos pontos de vista técnico, comercial e ambiental[46].

Aditivos para Combustíveis

A demanda por aditivos para combustíveis tem crescido nos últimos anos, processo estimulado por uma maior participação de biocombustíveis no setor de transportes, principalmente etanol e biodiesel, sendo os mesmos mais higroscópicos que a gasolina e diesel de petróleo, além de apresentarem maior propensão à degradação por oxidação e pela ação de bactérias[47-49]. Portanto, o desenvolvimento e validação de aditivos representam importantes atividades, necessárias para viabilização de um custo-benefício que favoreça maiores participações dos biocombustíveis na matriz energética mundial, contribuindo assim com a redução da dependência de fontes não renováveis como o petróleo, além de gerar menores níveis de emissões de poluentes atmosféricos por veículos automotores.

O Brasil é um país de destaque no que ser refere à produção e utilização de biocombustíveis. De acordo com a *Renewable Fuels Association* - RFA[50], organização sediada no Estados Unidos que fornece diretrizes e subsidia estudos relacionados à produção e utilização do etanol, o Brasil é o segundo país que mais produz álcool etílico combustível em todo o mundo, respondendo por cerca de 30% da produção mundial de etanol no ano de 2020 (ver Tabela 1). O país foi também o segundo maior produtor de biodiesel no mundo no ano de 2020, atrás

apenas dos EUA, de acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE)[51]. Conforme ilustra a Figura 1, nos últimos anos houve uma produção crescente de biodiesel no Brasil, sendo que em 2020 ocorreu o auge com mais de 6 milhões de metros cúbicos produzidos no território brasileiro, valor 8.737 vezes maior que a produção total no ano de 2005 (ano de instituição do diesel B5), o que também confirma uma crescente participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira[51].

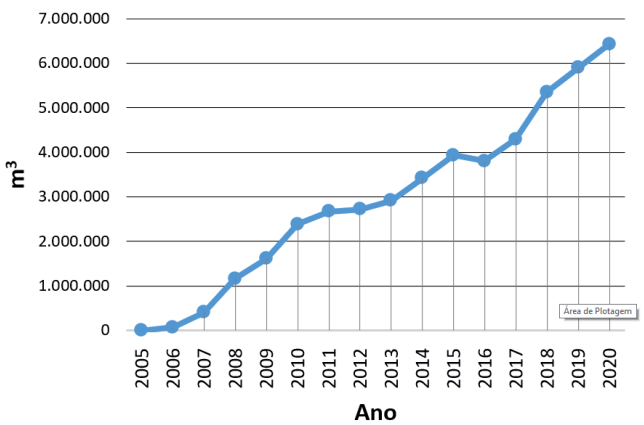


Figura 1: Produção anual de biodiesel no Brasil (2005 a 2020)[51]

O aumento da utilização de biocombustíveis pelos consumidores brasileiros resultou em uma maior demanda por aditivos para combustíveis e misturas contendo biocombustíveis, principalmente devido à necessidade de manter suas propriedades durante as operações de armazenamento e transporte, até os produtos serem abastecidos nos tanques dos veículos. De forma a atender a essa demanda, um grande número de aditivos surgiu no mercado nacional, fazendo com que a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) publicasse a Resolução ANP n° 1 de 06 de janeiro de 2014[52], estabelecendo disposições legais para registro de aditivos para combustíveis, contemplando todos os requisitos necessários aos fabricantes de aditivos para registrar seus produtos junto à Autarquia. Contudo, em 29 de setembro de 2017 o mesmo órgão publicou a Resolução ANP n° 704/ 2017[53] que revogou a RANP 1/2014, retirando a obrigatoriedade de registros de aditivos para combustíveis, o que vigora até os dias atuais. Apesar da revogação permitir um maior número DE produtos em ampla concorrência no mercado, a não-obrigatoriedade de registro de produtos culmina com a venda de aditivos de má qualidade que podem resultar em leso aos consumidores, muitas vezes não apresentando ação efetiva comprovada por testes que demandam elevados custos e por isso não são

Tabela 1: Produção mundial de etanol por região (2015 a 2020), milhões de litros por ano[50].

Região	2015	2016	2017	2018	2019	2020	% da produção mundial (2021)
EUA	56051,0	58345,0	60324,8	60911,5	59726,7	52716,1	53,4%
Brasil	27255,2	25551,7	25173,2	30245,7	32516,9	30018,5	30,4%
União Europeia	5148,2	5148,2	5375,3	5488,9	5186,1	4731,8	4,8%
China	2914,8	2536,2	3028,4	2914,8	3785,4	3331,2	3,4%
Índia	719,2	1059,9	757,1	1627,7	1930,6	1949,5	2,0%
Canadá	1703,4	1741,3	1741,3	1741,3	1968,4	1620,2	1,6%
Tailândia	1173,5	1287,1	1476,3	1476,3	1627,7	1514,2	1,5%
Argentina	832,8	908,5	1097,8	1097,8	1059,9	870,7	0,9%
Demais países	1487,7	1843,5	1718,6	2002,5	1976,0	1892,7	1,9%
Total	97285,8	98421,5	100692,7	107506,5	109777,8	98644,8	100%

realizados, além do fato de que o desenvolvimento de um químico para essas aplicações requer altos investimentos para estudo e definição de formulações adequadas.

As principais funções de um aditivo estão associadas ao aumento da vida útil dos combustíveis e proteção dos elementos mecânicos dos veículos os quais mantenham contato. Logo, um aditivo eficaz deve apresentar uma boa estabilidade térmica[54] e à oxidação[46,55], apresentar alto potencial energético para favorecimento da queima nos motores, miscibilidade adequada com os combustíveis e em alguns casos, ser um agente contra microrganismos que possam proliferar nos tanques dos veículos[56]. Atividades adicionais podem estar contidas em alguns produtos, como por exemplo, poder detergente para limpeza de resíduos no sistema de combustível[57] e ação dispersante de água[58]. De forma geral, o custo adicional associado à utilização dos aditivos é inferior ao custo de reparos mecânicos devido à utilização de combustíveis de má qualidade que possam ter se deteriorado pela ausência de um aditivo adequado[59–61]. Para avaliação dessas características são estabelecidos testes normalizados visando validar a performance dos aditivos aplicando-se metodologias padronizadas.

A capacidade energética dos compostos é uma variável que influencia na queima dos mesmos no motor, principalmente em situações de partida a frio nas quais a propensão à queima do combustível é um importante fator. A energia disponível em um composto pode ser determinada através de diferentes formas, envolvendo assim cálculos teóricos e reacionais que elucidem a energia disponível a partir da sua estrutura molecular, bem como por meio de testes de bancada padronizados, que determinam de forma experimental o potencial energético dos compostos, como ocorre para o ensaio de poder calorífico utilizando uma bomba calorimétrica, de acordo com a metodologia ASTM D4809 [62–64]. Assim, em estudos em prol do desenvolvimento de novos aditivos é muito importante o conhecimento da densidade energética das moléculas para configuração de seu potencial quando aplicado em combustíveis e suas misturas com biocombustíveis.

Da mesma forma como ocorre para a definição do potencial energético de um composto, a análise da sua estabilidade química pode se dar por meio de cálculos teóricos associados a testes práticos de bancada, sendo possível assim conhecer as características de moléculas que possam ter potencial quando aplicadas como aditivos para combustíveis, na forma de agentes de otimização da estabilidade molecular e preservação da vida útil em condições de armazenamento e transporte. Nesse contexto, frequentemente conceitos relacionados a orbitais moleculares podem subsidiar estudos de desenvolvimento de novos aditivos para combustíveis e misturas contendo biocombustíveis. Assim, a diferença entre a energia do orbital molecular mais alto ocupado por elétrons, denominada por HOMO e do orbital molecular mais baixo, denominada por LUMO, está relacionada à reatividade do composto. A diferença entre a energia dos dois orbitais é denominada por GAP. Valores baixos de GAP indicam alta reatividade e consequentemente baixa estabilidade molecular. Por sua vez, altos valores de GAP indicam que a molécula possui alta estabilidade por apresentar baixa reatividade[65–67]. Portanto, o conhecimento estrutural dos compostos é fundamental para a sua caracterização. Os dados obtidos na análise de GAP podem ser associados a testes de bancada que simulam os meios termodinâmicos em que os aditivos estarão inseridos, ou seja, os combustíveis que serão aditivados dispostos nas condições termodinâmicas a que são expostos normalmente[68,69]. Durante períodos específicos os combustíveis são mantidos em contato com os aditivos nas condições citadas, sendo então monitorados parâmetros que qualificam o combustível através de testes normalizados[70]. Durante os processos de degradação de combustíveis ocorrem alterações de suas propriedades que podem ser constatadas por ensaios físico-químicos específicos, como é o caso do teste de estabilidade à oxidação Rancimat[71], goma e tendência à formação de borra, conforme ilustra a Figura 2.

Muitas vezes o processo de degradação de combustíveis ocorre devido à proliferação de microrganismos que encontram nos tanques de armazenamento condições ideias para reprodução e manutenção de suas atividades fisiológicas. Os produtos gerados pelo metabolismo dos microrganismos alteram as propriedades dos combustíveis ocasionando problemas

no momento da utilização dos mesmos, principalmente relacionados ao aumento da viscosidade e formação de subprodutos que podem danificar elementos mecânicos dos motores trazendo diversos transtornos aos usuários[72]. Por exemplo, o biodiesel é um biocombustível mais suscetível à proliferação de bactérias em relação ao diesel extraído de petróleo, sendo, portanto, considerado mais biodegradável que o combustível fóssil. Apesar da maior biodegradabilidade de um combustível representar um benefício do ponto de vista ambiental, no que se refere a incidentes de derramamento ou correlatos, essa característica promove uma redução da sua vida útil[73,74], dificultando operações de transporte e armazenamento, considerando ainda que em países continentais, como é o caso do Brasil, são requisitados longos períodos entre a produção dos biocombustíveis na usina até entrega ao consumidor final, muitas vezes distantes entre si a milhares de quilômetros[73,75]. Logo, surge assim um importante problema que pode ser resolvido de forma paliativa pelo uso de aditivos.

Figura 2: Bomba de combustível com depósito de borra (mistura diesel/ biodiesel deteriorada)

Assim como na análise do potencial energético e estabilidade molecular, a avaliação da potencial atividade antimicrobiana de um aditivo pode ser feita associando-se estudos teóricos a partir das estruturas moleculares a testes que envolvam a sua aplicação. A nível teórico normalmente a análise envolve testes *in sílico* utilizando-se ferramentas computacionais que estabelecem correlações entre as estruturas e possíveis atividades biológicas, partindo-se de dados já descritos na literatura. O estudo *in* silico é muito utilizado no desenvolvimento de fármacos para predição de diversas propriedades farmacológicas bem como outras características importantes, como por exemplo, solubilidade em diferentes meios[76,77]. Assim, o estudo *in silico* pode fornecer informações prévias dos compostos com direcionamento dos estudos de aplicação subsequentes[78]. Similarmente, estudos de desenvolvimento de aditivos podem envolver análise *in silico* associada a testes de aplicação dos compostos para verificação de sua ação antimicrobiológica, incluindo assim, testes de estabilidade de combustível e verificação das taxas de proliferação de microrganismos específicos que favorecem os processos de biodegradação. Os dados produzidos possibilitam então a definição se o aditivo apresenta atividade biológica eficaz que reduz os problemas associados a biodegradabilidade de combustíveis[79,80].

Os estudos de desenvolvimento e validação de aditivos podem envolver ainda a avaliação da eficácia em relação a outros requisitos definidos de acordo coma necessidade dos clientes, tais como, ação detergente para limpeza de bicos injetores e elementos mecânicos do sistema de alimentação de combustível que possam ser pontos de depósito de resíduos, ação dispersante de água (característica hidrofóbica), redução da formação de precipitados sólidos e/ou materiais em suspensão na forma de borra ou goma entre outros. Testes adicionais podem abranger também medição de depósitos de resíduos em válvulas de admissão e ensaios de emissões de poluentes em dinamômetro, como ocorre respectivamente nos métodos ABNT NBR 16038: 2012[81] e ABNT NBR 6601: 2021[82]

Referências Bibliográficas

1. da Silva, V.; Silveira-Martins, E.; Otto, I. Mensuração Da Consciência Ambiental Dos Consumidores: Proposta e Validação de Escala. *Rev. Adm. da Univ. Fed. St. Maria* **2017**, *10*, 63–78.
2. de Oliveira, V.; Aguiar, E.; Melo, L.; Correia, S. Marketing e Consumo Verde: A Influência Do Greenwashing Na Confiança

Verde Dos Consumidores. *Rev. Gestão Soc. e Ambient.* **2019**, *13* (2), 93–110. https://doi.org/10.24857/rgsa.v13i2.2038.

3. Schiochet, R. A Evolução Do Conceito de Marketing "Verde." *Rev. Meio Ambient. e Sustentabilidade* **2018**, *15* (7), 21–35.
4. Baktash, L.; Talib, M. Green Marketing Strategies: Exploring Intrinsic and Extrinsic Factors towards Green Customers' Loyalty. *Environ. Manage.* **2019**, *20* (168), 127–134.
5. Ribeiro, C.; Schirmer, W. Panorama Dos Combustíveis e Biocombustíveis No Brasil e as Emissões Gasosas Decorrentes Do Uso Da Gasolina/ Etanol. *Biofix Sci. J.* **2017**, *2* (2), 16–22. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5380/biofix.v2i2.53539.
6. Kato, G.; Rocha, M. Dilemas Institucionais Na Promoção Dos Biocombustíveis: O Caso Do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel No Brasil. *Cad. do Desenvolv.* **2011**, *6* (8), 329–354.
7. de Araújo, A.; de Oliveira, E. Análise Do Consumo de Combustíveis Do Setor de Transporte Rodoviário No Brasil. *Rev. Estud. Debate* **2020**, *27* (3), 143–157. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.22410/issn.1983-036X.v27i3a2020.2528.
8. Decreto n° 76.593 de 14 de Novembro de 1975 - Instituição do Proálcool https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1970-1979/decreto-76593-14-novembro-1975-425253-publicacaooriginal-1-pe.html.
9. Nitsch, M. O Programa de Biocombustíveis Proalcool No Contexto Da Estratégia Energética Brasileira. *Rev. Econ. Política* **1991**, *11* (2), 123–138.
10. de Andrade, E.; de Carvalho, S.; de Souza, L. Programa Do Proálcool e o Etanol No Brasil. *Engevista* **2009**, *11* (2), 127–136.
11. Rosillo-Calle, F.; Cortez, L. Towards Proalcool II - A Review of the Brazilian Bioethanol Programme. *Biomass and Bioenergy* **1998**, *14* (2), 115–124. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0961-9534(97)10020-4.
12. Gilio, L.; Castro, N. Avaliação de Aspectos Limitantes Ao Crescimento Do Etanol e o Setor Sucroenergético No Brasil. *Rev. Eletrônica Energ.* **2016**, *6* (1), 58–74.
13. Brito, T.; Islam, T.; Stettler, M.; Mouette, D.; Meade, N.; dos Santos, E. Transitions between Technological Generations of Alternative Fuel Vehicles in Brazil. *Energy Policy* **2019**, *134*, 110915. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.110915.
14. Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 - Lei do Biodiesel http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/l11097.htm#:~:text=Dispõe sobre a introdução do,2002%3B e dá outras providências.
15. Osaki, M.; Batalha, M. Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal No Brasil: Realidade e Desafio. *Organ. Rurais Agroindustriais* **2011**, *13* (2), 227–242.
16. Dantas, M.; Pinheiro, R. Marco Jurídico Do Biodiesel e o Modelo Regulatório Brasileiro. *Direito E-nergia* **2013**, *8*, 109–124.
17. Resolução CNPE n° 16 de 29/10/2018 - Novos aumentos de teor de biodiesel https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=369098.
18. Olabi, A.; Maizak, D.; Wilberforce, T. Review of the Regulation and Techniques to Eliminate Toxic Emissions from Diesel Engine Cars. *Sci. Total Environ.* **2020**, *748*, 141249. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141249.
19. Ramírez, R.; Gutiérrez, A.; Eras, J.; Valencia, K.; Hernández, B.; Forero, J. Evaluation of the Energy Recovery Potential of Thermoelectric Generators in Diesel Engines. *J. Clean. Prod.* **2019**, *241*, 118412. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118412.
20. Lovarelli, D.; Bacenetti, J. Exhaust Gases Emissions from Agricultural Tractors: State of the Art and Future Perspectives for Machinery Operators. *Biosyst. Eng.* **2019**, *186*, 204–213. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.07.011.
21. Shrivastava, N.; Khan, Z. Application of Soft Computing in the Field of Internal Combustion Engines: A Review. *Arch. Comput. Methods Eng.* **2018**, *25*, 707–726. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11831-017-9212-9.
22. Kharola, A.; Nikam, Y.; Patil, H. A Review of Literature to Aid in Management and Forecasting of Technology: A Case of Petrol Engines. *PM World J.* **2018**, *7* (5), 1–9.
23. Javed, T.; Ahmed, A.; Raman, V.; Alquaity, A.; Johansson, B. Combustion-Based Transportation in a Carbon-Constrained Worl - A Review. *Pollut. from Energy Sources* **2018**, 7–34.
24. Quazi, T.; Mhatre, C.; Khanolkar, S.; Patil, P.; Pawar, S. A Review on Internal Combustion Engines. *Int. J. Res. Eng. Sci. Manag.* **2018**, *1* (10), 790–792.
25. Patel, M.; Pardhi, B.; Chopara, S.; Pal, M. Lightweight Composite Materials for Automotive - A Review. *Int. Res. J. Eng. Technol.* **2018**, *5* (11), 41–47.
26. Udoye, N.; Inegbenebor, A.; Fayomi, O. The Study on Improvement of Aluminium Alloy for Engineering Application: A Review. *Int. J. Mech. Eng. Technol.* **2019**, *10* (3), 380–385.
27. Ashok, B.; Ashok, S.; Kumar, C. Trends and Future Perspectives of Electronic Throttle Control System in a Spark Ignition Engine. *Annu. Rev. Control* **2017**, *44*, 97–115. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arcontrol.2017.05.002.
28. Sarkan, B.; Stopka, O.; Gnap, J.; Caban, J. Investigation of Exhaust Emissions of Vehicles with the Spark Ignition Engine within Emission Control. *Procedia Eng.* **2017**, *187*, 775–782. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.437.
29. Leman, A.; Jajuli, A.; Feriyanto, D.; Rahman, F.; Zakaria, S. Advanced Catalytic Converter in Gasoline Enginer Emission Control: A Review. *MATEC Web Conf.* **2017**, *87*, 02020. https://doi.org/https://doi.org/10.1051/matecconf/20178702020.

30. Venkateswarlu, K.; Kumar, R.; Krishna, R.; Sreenivasan, M. Modeling and Fabrication of Catalytic Converter for Emission Reduction. *Mater. Today Proc.* **2020**, *33*, 1093–1099. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.125.

31. Balaji, G.; Premnath, O.; Yuvaraj, R.; Kohli, A. Experimental Analysis of Exhaust Emissions Using Catalytic Converter. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *402*, 012200. https://doi.org/10.1088/1757-899X/402/1/012200.

32. Resolução ANP N° 65/ 2011. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: Rio de Janeiro 2011.

33. Resolução ANP N° 50/2013. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: Rio de Janeiro 2013.

34. Ramos, L.; Kothe, V.; César-Oliveira, M.; Muniz-Wypych, A.; Nakagaki, S.; Hrieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Rev. Virtual Química* **2017**, *9* (1), 317–369. https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170020.

35. Gebremariam, S.; Marchetti, J. Economics of Biodiesel Production: Review. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *168*, 74–84. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.002.

36. Tabatabaei, M.; Aghbashlo, M.; Dehhaghi, M.; Panahi, H.; Mollahosseini, A.; Hosseini, M.; Soufiyan, M. Reactor Technologies for Biodiesel Production and Processing: A Review. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2019**, *74*, 239–303. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001.

37. Singh, D.; Sharma, D.; Soni, S.; Sharma, S.; Sharma, P.; Jhalani, A. A Review on Feedstocks, Production Processes, and Yield for Different Generations of Biodiesel. *Fuel* **2020**, *262*, 116553. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553.

38. Du, E.; Cai, L.; Huang, K.; Tang, H.; Xu, X.; Tao, R. Reducing Viscosity to Promote Biodiesel for Energy Security and Improve Combustion Efficiency. *Fuel* **2018**, *211*, 194–196. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.055.

39. Abed, K.; Gad, M.; Morsi, A.; Sayed, M.; Elyazeed, A. Effect of Biodiesel Fuels on Diesel Engine Emissions. *Egypt. J. Pet.* **2019**, *28* (2), 183–188. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.03.001.

40. Gad, M.; Araby, R.; Abed, K.; El-Ibiari, N.; Morsi, A.; El-Diwani, G. Performance and Emissions Characteristics of C.I. Engine Fueled with Palm Oil/Palm Oil Methyl Ester Blended with Diesel Fuel. *Egypt. J. Pet.* **2018**, *27* (2), 215–219. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.05.009.

41. Abed, K.; Morsi, A.; Sayed, M.; Shaib, A.; Gad, M. Effect of Waste Cooking-Oil Biodiesel on Performance and Exhaust Emissions of a Diesel Engine. *Egypt. J. Pet.* **2018**, *27* (4), 985–989. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.008.

42. Ndayishimiye, P.; Tazerout, M. Use of Palm Oil-Based Biofuel in the Internal Combustion Engines: Performance and Emissions Characteristics. *Energy* **2011**, *36* (3), 1790–1796. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.046.

43. Cavalcanti, E.; Zimmer, A.; Bento, F.; Ferrão, M. Chemical and Microbial Storage Stability Studies and Shelf Life Determinations of Commercial Brazilian Biodiesels Stored in Carbon Steel Containers in Subtropical Conditions. *Fuel* **2019**, *236*, 993–1007.

44. de Sousa, L.; Garcia, M.; Santos, E.; Silva, J.; de Castro, A.; de Moura, C.; de Moura, E. Study of the Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Oxidative Degradation Process of Biodiesel by the Action of Antioxidants Using the Rancimat and PetroOXY Methods. *Fuel* **2019**, *238*, 198–207. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.082.

45. Leggieri, P.; Senra, M.; Soh, L. Cloud Point and Crystallization in Fatty Acid Ethyl Ester Biodiesel Mixtures with and without Additives. *Fuel* **2018**, *222*, 243–249. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.100.

46. Varatharajan, K.; Pushparani, D. Screening of Antioxidant Additives for Biodiesel Fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 2017–2028. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020.

47. Vu, N.; Hien, P.; Man, T.; Thu, V.; Tri, M.; Nam, N. A Study on Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Ethanol Fuel Blend. *Materials (Basel).* **2018**, *11* (59), 1–12. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma11010059.

48. Astaghfari, G.; Soegijono, B. Influence of Heat Treatment on Structure and Corrosion Resistance of 8090 Aluminium Alloy for Ethanol Fuel Tank Application. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *694*, 012032. https://doi.org/1088/1757-899X/694/1/012032.

49. Narisa, S.; Ariffin, S.; Khaidzir, H.; Hanizam, S. Review on the Compatibility of Non-Metal Materials in Automotive Components of Diesel Engine Vehicles with Blended Biodiesel Fuel. *Adv. Sci. Lett.* **2017**, *23* (5), 4728–4732. https://doi.org/https://doi.org/10.1166/asl.2017.8869.

50. Annual World Fuel Ethanol Production (Mil. Gal.) https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/ (accessed Jun 29, 2021).

51. Dados de produção e entrega de biodiesel no Brasil https://abiove.org.br/estatisticas/ (accessed Jun 29, 2021).

52. Resolução ANP N°1/ 2014. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: Brasília 2014.

53. Resolução ANP N° 704/ 2017. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: Brasília 2017.

54. Higgins, C.; Filip, S.; Afsar, A.; Hayes, W. Evaluation of Thermal and Oxidative Stability of Three Generations of Phenolic Based Novel Dendritic Fuel and Lubricant Additives. *React. Funct. Polym.* **2018**, *142*, 119–127. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.06.009.

55. França, F.; Freitas, L.; Ramos, A.; da Silva, G.; Brandão, S. Storage and Oxidation Stability of Commercial Biodiesel Using Moringa Oleifera Lam as an Antioxidant Additive. *Fuel* **2017**, *203*, 627–632. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.020.

56. Luz, G.; Sousa, B.; Guedes, A.; Barreto, C.; Brasil, L. Biocides Used as Additives to Biodiesels and Their Risks to the Environment and Public Health: A Review. *Molecules* **2018**, *23* (10), 1–16. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/molecules23102698.

57. Shabanov, A.; Galyshev, Y.; Zaitsev, A.; Sidorov, A. Analysis of the Effect of Detergent Additives on Fuel on the Performance of a Diesel Engine. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**, *791*, 012073. https://doi.org/https://doi.org/10.1088/1757-899X/791/1/012073.

58. Narayan, S.; Moravec, D.; Hauser, B.; Dallas, A.; Dutcher, C. Removing Water from Diesel Fuel: Understanding the Impact of Droplet Size on Dynamic Interfacial Tension of Water-in-Fuel Emulsions. *Energy Fuels* **2018**, *32* (7), 7326–7337. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00502.

59. Lawan, I.; Zhou, W.; Idris, A.; Jiang, Y.; Zhang, M.; Wang, L.; Yuan, Z. Synthesis, Properties and Effects of a Multi-Functional Biodiesel Fuel Additive. *Fuel Process. Technol.* **2020**, *198*, 106228. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106228.

60. Hoekman, S.; Leland, A. Literature Review on the Effects of Organometallic Fuel Additives in Gasoline and Diesel Fuels. *J. Fuels Lubr.* **2018**, *11* (1), 105–124. https://doi.org/www.jstor.org/stable/26554699.

61. Thangamani, S.; Sundaresan, S.; S., S.; Barawkar, V.; Jeyascelan, T. Impact of Biodiesel and Diesel Blends on the Fuel Filter: A Combined Experimental and Simulation Study. *Energy* **2021**, *227*, 120526. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120526.

62. Faria, E.; Duarte, V.; da Silva, A.; Fernandes, F.; de Paula, R.; Alonso, C.; Oliveira, G.; Naplitano, H. New Halogen Chalcone with Potential for Application in Biofuels. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 5958–5968.

63. Kokonkov, A.; Lyah, D.; Ivanov, S.; Stroykov, G.; Ivanova, P. Xperimental Estimation of Specific Heat of Combustion of Agglomerated Peat Fuel. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2019**, *378*, 012046. https://doi.org/https://doi.org/10.1088/1755-1315/378/1/012046.

64. American Society for Testing and Materials. ASTM D4809 - 18: Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method). 2018, p 10.

65. Dakhlaoui, I.; Karoui, K.; Jomni1, F. Thermal Stability, Low Gap Energy and High Temperature Order–Disorder Phase Transition in Hybrid Material: [N (CH3)4]2PdCl4. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34* (4), 1–15. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aoc.5545.

66. Huang, Y.; Rong, C.; Zhang, R.; Liu, S. Evaluating Frontier Orbital Energy and HOMO/LUMO Gap with Descriptors from Density Functional Reactivity Theory. *J. Mol. Model.* **2017**, *23* (3), 1–12. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00894-016-3175-x.

67. Teunissen, J.; De Proft, F.; Vleeschouwer, F. Tuning the HOMO–LUMO Energy Gap of Small Diamondoids Using Inverse Molecular Design. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13* (3), 1351–1365. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b01074.

68. Suraj, C.; Krishnasamy, A.; Sundararajan, T. Investigations on Gradual and Accelerated Oxidative Stability of Karanja Biodiesel and Biodiesel–Diesel Blends. *Energy Fuels* **2019**, *33* (9), 9196–9204. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01678.

69. Sundus, F.; Fazal, M.; Masjuki, H. Tribology with Biodiesel: A Study on Enhancing Biodiesel Stability and Its Fuel Properties. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *70*, 399–412. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.217.

70. Rial, R.; de Freitas, O.; dos Santos, G.; Nazário, C.; Viana, L. Evaluation of the Oxidative and Thermal Stability of Soybean Methyl Biodiesel with Additions of Dichloromethane Extract Ginger (Zingiber Officinale Roscoe). *Renew. Energy* **2019**, *143*, 295–300. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.164.

71. BS EN 15751:2014: Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Fuel and Blends with Diesel Fuel. Determination of Oxidation Stability by Accelerated Oxidation Method. European Standards 2014, p 22.

72. Kankeu, E.; Marx, S.; Brink, A. Adaptation Behaviour of Bacterial Species and Impact on the Biodegradation of Biodiesel-Diesel. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2017**, *34* (2), 469–480. https://doi.org/https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170342s20150491.

73. Zivkovic, S.; Veljkovic, M. Environmental Impacts the of Production and Use of Biodiesel. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 191–199. https://doi.org/doi:10.1007/s11356-017-0649-z.

74. Kazanceva, I.; Sendžikienė, E.; Sendžikaitė, I. Evaluation of Biodegradability and Stability of Biodiesel Fuel and Its Mixtures. *Environ. Eng. Landsc. Manag.* **2017**, *24* (3), 101–107. https://doi.org/https://doi.org/10.6001/zemesukiomokslai.v24i3.3556.

75. Sangeeta, K.; Rashmi, S. Impact of Biodegradable Behaviour of Diesel Fuels with Biodiesel Blending: A Review. *J. Biofuels* **2020**, *11* (1), 35–46. https://doi.org/https://www.indianjournals.com/ijor.aspx?target=ijor:jbf&volume=11&issue=1&article=004.

76. Zhu, F.; Li, X.; Yang, S.; Chen, Y. Clinical Success of Drug Targets Prospectively Predicted by In Silico Study. *Trends Pharmacol. Sci.* **2018**, *39* (3), 229–231. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tips.2017.12.002.

77. Das, T.; Mehta, C.; Nayak, U. Multiple Approaches for Achieving Drug Solubility: An in Silico Perspective. *Drug Discov. Today* **2020**, *25* (7), 1206–1212. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.drudis.2020.04.016.

78. Brás, N.; Neves, R.; Lopes, F.; Correia, M.; Palma, A.; Sousa, S.; Ramos, M. Combined in Silico and in Vitro Studies to Identify Novel Antidiabetic Flavonoids Targeting Glycogen Phosphorylase. *Bioorg. Chem.* **2021**, *108*, 104552. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104552.

79. Horel, A.; Schiewer, S. Microbial Degradation of Different Hydrocarbon Fuels with Mycoremediation of Volatiles. *Microorganisms* **2020**, *8* (2), 163–178. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/microorganisms8020163.

80. Schiewer, S.; Horel, A. Biodiesel Addition Influences Biodegradation Rates of Fresh and Artificially Weathered Diesel Fuel in Alaskan Sand. *J. Cold Reg. Eng.* **2017**, *31* (4), 04017012 (1-14).

81. ABNT NBR 16038: 2012 - Combustíveis - Medição de Depósitos Em Válvulas de Admissão Em Motor Com Ignição Por Centelha. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT: Rio de Janeiro 2012, pp 1–68.

82. ABNT NBR 6601: 2021 Versão Corrigida - Veículos Rodoviários Automotores Leves - Determinação de Hidrocarbonetos, Monóxido de Carbono, Óxidos de Nitrogênio, Dióxido de Carbono e Material Particulado No Gás de Escapamento. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT: Rio de Janeiro 2021, pp 1–57.

Eduardo C. M. Faria[1,3*], Aline M. Silva[1], Eduardo H. S. Cavalcanti[2], Kesio F. Ferreira[1] & Hamilton B. Napolitano[3]

[1]Centro de Pesquisas e Eficiência Energética – Caoa Montadora

[2]Instituto Nacional de Tecnologia –INT

[3]Universidade Estadual de Goiás – UEG

[*]E-mail: eduardo.faria@caoamontadora.com.br

Presença de Aditivos em Alimentos Voltados para o Público Infantil

Mayara O. Santos & Nástia R. A. Coelho

O objetivo deste trabalho foi estudar qualitativamente os aditivos contidos nos rótulos dos alimentos industrializados, além de relacionar os efeitos que os aditivos podem provocar na saúde do público infantil. Os resultados indicaram presença de nove categorias de aditivos em bebidas industrializadas, cereais matinais e doces, comumente ingeridos por crianças e adolescentes. Conclui-se que a presença maciça de aditivos alimentares em diversas categorias de produtos voltados para o público infantil inspira a promoção de campanhas educativas voltadas, principalmente, para pais e/ou responsáveis. Esta constatação reforça o papel relevante que o nutricionista ocupa na promoção da saúde.

Palavras-chave: *aditivos alimentares; crianças; alimentos industrializados.*

The objective of this work was to qualitatively study the additives contained in the labels of industrialized foods, as well as to relate the effects that the additives can have on the health of children. The results indicated the presence of nine categories of additives in industrialized beverages, breakfast cereals and sweets, commonly ingested by children and adolescents. It is concluded that the massive presence of food additives in several product categories aimed at the children's public inspires the promotion of educational campaigns focused mainly on parents and / or caregivers. This finding reinforces the relevant role that the nutritionist occupies in promoting health.

Keywords: *food additives; children; processed foods.*

Introdução

É possível notar que o consumo de alimentos industrializados traz aditivos químicos (acumulativos) para o organismo e podem acarretar vários efeitos adversos de curto ou longo prazo[1]. As crianças são um dos públicos que mais consomem produtos industrializados e apresentam maior chance de desenvolverem reações adversas provocadas pela presença de aditivos alimentares. As crianças não possuem maturidade fisiológica desenvolvida nem capacidade cognitiva igual às dos adultos para controlar um consumo regular de alimentos[1,2]. Atualmente os aditivos alimentares são bastante utilizados na produção de alimentos industrializados, devido sua capacidade de manter a qualidade e a validade dos produtos oferecidos para o consumo nos comércios[3].

A avaliação dos aditivos alimentares é de controle da IDA (Ingestão Diária Aceitável), que foi criada pelo Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). No Brasil, a legislação que preconiza sobre o uso de aditivos é de responsabilidade da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que define os aditivos alimentares como qualquer ingrediente adicionado intencionalmente aos alimentos sem o propósito de nutrir e com o objetivo de modificar as características físicas, químicas, biológicas ou sensoriais, durante a fabricação, o processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, armazenagem, transporte ou manipulação de um alimento[4].

Por esse motivo, os aditivos são importantes sob o ponto de vista tecnológico na produção de alimentos, mas é necessária atenção nos possíveis riscos toxicológicos que podem ocasionar a frequente ingestão dessas substâncias5.

Dessa forma, este estudo teve como objetivo analisar os aditivos nos produtos alimentícios voltados para o público infantil, considerando os efeitos nocivos que podem provocar na saúde das crianças.

Metodologia

Para esse estudo foram analisados 10 tipos de alimentos voltados para o público infantil, sendo que para cada categoria de alimento selecionado foram avaliadas três marcas distintas no período de fevereiro a abril de 2019. A seleção dos alimentos foi adaptada a partir de um trabalho de conclusão de curso, onde foram selecionados três grupos de alimentos[6]. As amostras utilizadas eram classificadas como processadas e ultraprocessadas, conforme classificação do Guia Alimentar para a População Brasileira[7]. Os dados foram coletados por meio de registros fotográficos feitos em supermercados da cidade de Goiânia. As informações coletadas dos rótulos foram relacionadas com aditivos alimentares como classe, tipo, natureza e a sua função tecnológica presente nos alimentos.

Os alimentos foram organizados em 3 grupos, sendo eles: bebidas industrializadas, cereais matinais e doces, conforme apresentados no Quadro 1:

Quadro 1: Grupos de Alimentos e produtos alimentícios

GRUPOS DE ALIMENTOS	PRODUTOS ALIMENTICIOS
Bebidas industrializadas	Néctar de uva, refresco em pó (sabor uva) e refrigerante (sabor guaraná)
Cereais matinais	Cereais matinais (derivados de milho)
Doces	Chocolates (tabletes ao leite, meio amargo e branco), gelatina (sabor morango), bolacha tipo Waffer (sabor chocolate) e bolacha recheada (sabor chocolate)
Total: 3 Grupos	**10 alimentos (3 marcas distintas)**

Resultados

Para este estudo foram analisados, 30 rótulos entre os 3 grupos de alimentos industrializados escolhidos. Em todos os alimentos analisados e que são voltados para o público infantil, percebeu-se a presença de diferentes tipos de

aditivos alimentares junto com os ingredientes: os corantes, edulcorantes, aromatizantes, emulsificantes, antioxidantes, espessantes e antiespumante.

Foram encontrados cinco tipos de corantes artificiais em quatro dos produtos analisados que são o refresco em pó (sabor uva), néctar de uva, refrigerante (sabor guaraná) e a gelatina (sabor morango). Nesses quatro produtos que contém corante, o único que apresentou corante natural (antocianina) foi o néctar de uva. Os demais corantes são considerados artificiais que são: o Vermelho 40, Bordeaux S, Dióxido de Titânio, Azul Brilhante FCF e Caramelo IV.

Percebeu-se a presença de diferentes tipos de edulcorantes, sendo considerados todos artificiais nos três alimentos analisados desse estudo que são o refresco em pó (sabor uva), refrigerante (sabor guaraná) e a gelatina (sabor morango). Os edulcorantes encontrados foram: o Aspartame, Acessulfame de Potássio, Sucralose, Neotame, Ciclamato de Sódio e a Sacarina Sódica. Na classe dos aromatizantes foram encontrados em todos os alimentos analisados, sendo o único que apresentou aromatizante natural foi o néctar de uva, os demais produtos apresentaram aromatizantes: "idêntico ao natural, sintético e aromatizante", sendo que a última não específica a categoria do produto.

Observou-se a presença de diferentes tipos de emulsificantes nos alimentos, principalmente nos tabletes de chocolate (ao leite, meio amargo e branco) e nas bolachas tipo Waffer e bolacha recheada sendo elas sabor chocolate. Nesses produtos analisados todos os emulsificantes são considerados artificiais.

Notou-se a presença de antioxidantes apenas nos cereais matinais (derivados de milho), sendo considerados aditivos artificiais. Percebeu-se a presença de apenas um tipo de espessante, nos alimentos analisados que foi encontrado apenas nos refrescos em pó (sabor uva), sendo considerado um aditivo artificial. Em relação ao antiespumante apenas foi encontrado no néctar de uva, sendo que deve-se ter uma atenção nesse aditivo, devido a carência de estudos científicos na literatura disponível para pesquisa.

Partindo do princípio de que o público infantil desenvolve hábitos alimentares estritamente ligados ao tipo de comida/bebida que lhe é oferecido, estes resultados inspiram preocupação.

Discussão

CORANTES

Alguns estudos vêm mostrando que ao longo dos anos a ingestão de corantes artificiais podem estar sendo relacionadas a prejuízos à saúde, como alergias, rinite, bronco constrição, hiperatividade, danificação cromossômica, tumores e entre outros problemas[8]. Mesmo sendo possível alergênico, as altas quantidades de corantes artificiais podem ser encontradas em alimentos destinados ao público infantil[9]. A antocianina, por ser considerada um corante natural, quando consumida na dieta pode proporcionar efeito protetor contra danos hepáticos, degradação do colágeno e gástrico e aumentar também o desempenho cognitivo[10].

O Vermelho 40 pode causar o aumento da produção de mediadores inflamatórios por neutrófilos humanos, TDAH em crianças e prejuízo da anidrase carbônica II[11]. O Amarelo Crepúsculo FCF pode desencadear reações como angioedema, vasculite, púrpura e choque anafilático[5]. Ambos fazem parte de um grupo chamado "Azo", que são considerados os aditivos mais genotóxicos, causando efeitos negativos sobre o sistema nervoso e consequentemente sobre o comportamento, em especial nas crianças[11].

O corante Azul brilhante FCF ainda está sendo discutido em alguns países da Europa sobre sua segurança, mas seu uso é controlado[12]. Esse corante pode causar hiperatividade em crianças, eczema e asma[2].

Outro aditivo que vem demonstrando riscos à saúde é o corante Caramelo IV que pode estar associado ao câncer de pulmão, fígado, tireoide e leucemia, devido possuir uma substância chamada 4-metilimidazol no corante Caramelo IV[13]. Durante o processo de produção do Caramelo IV são formadas várias substâncias indesejadas, sendo uma delas o imidazol, que

gera o subproduto 4-metilimidazol, que causa o câncer[14].

Alguns estudos afirmam que há um uso abusivo de corantes artificiais em alimentos como refresco em pó e gelatina, onde foram registrados níveis acima do ideal[9].

EDULCORANTES

Os edulcorantes, quando adicionados aos alimentos, servem para promover o gosto doce do alimento. Alguns autores acreditam que a adição de edulcorantes aos alimentos pode trazer benefícios a saúde, como a prevenção e o controle de doenças crônicas não transmissíveis[15], mas boa parte da literatura científica sobre o assunto discorda desse ponto de vista.

A sacarina pode provocar reações como náuseas, diarreia ou cefaleias[16]. O consumo de sacarina em um período de sete dias contínuos por indivíduos magros que não consomem regularmente edulcorantes não calóricos pode induzir a deficiência na tolerância à glicose[17].

Deve–se ter atenção na recomendação de uso da sacarina, devido à falta de informações conclusivas sobre possíveis efeitos no desenvolvimento fetal e crescimento infantil.[18] A *Food and Drug Administration* (FDA) tentou proibir a sacarina nos Estados Unidos no ano de 1977, devido estudos mostrarem que a ingestão desse adoçante poderia causar câncer em ratos. Depois disso, outros trabalhos foram desenvolvidos e não foi demonstrada nenhuma relação entre o consumo de doses normais de sacarina e riscos para a saúde humana[19].

O acessulfame de potássio não é considerado um cariogênico e não possui efeito mutagênico ou teratogênico, nem interfere sobre o peso do feto durante a gravidez[18]. Não é metabolizado pelo organismo humano e não fornece calorias[19].

A ingestão do aspartame em indivíduos portadores de fenilcetonúria deve ser evitada, devido a deficiência na enzima responsável pelo metabolismo da fenilalanina, que pode ocasionar a acumulação de aspartame e causar danos tóxicos no tecido cerebral[20].

Não existem evidências que comprovem que a molécula de aspartame possa atravessar a placenta, mas a concentração sérica fetal de fenilalanina é duas vezes maior, quando encontrada no cordão umbilical, não sendo certeza se refletirá no desenvolvimento fetal. Há evidências de que podem ocorrer variações do quociente de inteligência (QI) com o aumento dos níveis de fenilalanina associado com a ingestão de aspartame, em quantidades que são normalmente utilizadas pela população[18].

O neotame sozinho é um edulcorante extremamente doce que deve ser combinado com outros edulcorantes para gerar produtos com melhor sabor, essa combinação é chamada de blend [21]. O neotame pode ser utilizado por gestantes[18].

O neotame é um dipeptídeo (ácido aspástico e fenilalanina) derivado do aspartame. Sua diferença com o aspartame é que não se decompõe em altas temperaturas, sendo adequado para cocção e o uso em alimentos processados. Esse adoçante não calórico e sua degradação não libera fenilalanina, sendo assim, seguro para o consumo de fenilcetonúricos[22]. O neotame é rapidamente metabolizado, eliminado e não se acumula no organismo[19].

A sucralose é o edulcorante mais estável, devido não ser cariogênica e apresenta a propriedade de reduzir a produção de ácido a partir da sacarose, formando assim, uma ação cariostática. Um ponto positivo da sucralose é devido ser comercializada em forma de açúcar comum[23]. Por apresentar uma molécula de cloro, a sucralose não é reconhecida pelo organismo, sendo assim não é digerida, o que não fornecerá calorias e nem cáries nos dentes,[24] sendo excretada pelas fezes[19]. O ciclamato de sódio apresenta baixa toxicidade, mas pode ser metabolizado por bactérias intestinais, causando subprodutos altamente tóxicos[25].

Nos últimos anos houve um grande crescimento do consumo de alimentos *diet* e *light* na mesa do consumidor[26]. Devido à falta de conhecimento técnico, a população adulta vem utilizando esses produtos em busca de uma qualidade de vida melhor e os mais jovens procuram esses produtos para melhorar a aparência corporal[27]. É na adolescência que há uma grande preocupação com a aparência, devido às mudanças que ocorrem no corpo, decorrentes do processo de crescimento e desenvolvimento[28].

AROMATIZANTE

Os aromatizantes possuem propriedades sensoriais essenciais aos alimentos industrializados[29]. Alguns especialistas afirmam que estes ingredientes podem contribuir para o empobrecimento da dieta[30], causando distúrbios no trato digestório[31] e podem desencadear reações alérgicas e narcóticas, principalmente no público infantil[32].

Pesquisadores afirmam que os aditivos de aroma e sabor, principalmente os sintéticos podem levar algumas dúvidas devido seus efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos[33], sendo que estudos de toxigenéticos de algumas substâncias são inexistentes na literatura científica[34].

EMULSIFICANTES

Os emulsificantes são aditivos utilizados pela indústria de alimentos e tem como funções melhorar a textura, a estabilidade, o volume, a maciez, a aeração e a homogeneidade, agregando assim qualidade ao produto[35]. Grande parte dos emulsificantes é derivada dos mono e diacilgliceróis ou de álcoois, sendo mais utilizados nos alimentos os mono e diacilgliceróis, os mono e diacilgliceróis acetilados, os mono e diacilgliceróis fosfatados, os ésteres de propilenoglicol, os ésteres de sorbitana, os ésteres de sacarose, os ésteres de poliglicerol, os ésteres de lactato e a lecitina[36].

O poliglicerol polirricinoleato (PGPR) é um emulsificante muito utilizado em alimentos para reduzir o *Casson yield value,* alterando assim a viscosidade em chocolates e facilitando a sua moldagem. O PGPR também possui a função de reduzir a incidência do *fat bloom* em chocolates, essa causa pode ter vários fatores, sendo um deles a recristalização da manteiga de cacau e as transições polimórficas que podem ocorrer na estocagem, principalmente quando há alteração de temperatura[37].

A lecitina também é muito utilizada na produção de chocolates, tendo como função controlar a viscosidade e o *fat bloom*[38].

ANTIOXIDANTE

O antioxidante é uma substância que tem a função de retardar o aparecimento da alteração oxidativa no alimento[39]. É considerado antioxidante toda substância em forma natural ou adicionada intencionalmente às gorduras ou aos alimentos para retardar o aparecimento dos fenômenos oxidativos, mantendo de forma intacta as características sensoriais no alimento[40]. A oxidação é importante na vida aeróbica devido serem produzidos naturalmente. Os radicais livres que são gerados *in vivo* estão envolvidos na produção de energia, fagocitose, regulação do crescimento celular, sinalização intercelular e na síntese de substâncias biológicas[40].

É muito importante a ingestão diária de antioxidantes dietéticos, devido ao sistema de defesa antioxidante humano não ser completo sem os antioxidantes dietéticos. Os componentes celulares não são protegidos totalmente pelos antioxidantes endógenos, o que contribui para a importância da ingestão diária destes compostos[42].E é por esses motivos que o consumo de antioxidantes traz grandes benefícios ao organismo humano, contribuindo, assim, para uma melhor qualidade de vida da população[43].

A vitamina E é o antioxidante mais encontrado na natureza, sendo apresentado na forma mais conhecida que é α-tocoferol, a mais eficaz e com maior atividade antioxidante[44].

ESPESSANTE

A carboximetilcelulose (CMC) é bastante utilizada na indústria de alimentos, sendo considerada um produto obtido através do tratamento químico da celulose, devido sua variedade nas aplicações como agente espessante. A CMC é obtida através do tratamento da celulose alcalina a partir da polpa de madeira com sal sódico do ácido cloro acético, formando assim, o sal sódico de éter carboximetílico[45].

A CMC é utilizada também como alternativa ao amido nos produtos alimentícios, devido possuir vantagens tecnológicas[46]. Em relação as características tecnológicas, a CMC é hidrossolúvel em temperatura ambiente e possui estabilidade de viscosidade, sendo a faixa de pH de 4 a 10[47].

ANTIESPUMANTE

O antiespumante é uma substância que tem como função prevenir ou reduzir a formação de espuma em alimentos líquidos durante o processo de fabricação do produto[4]. Há carência de estudos científicos na literatura disponível para pesquisa.

Conclusão

Devido ao grande aumento do consumo de alimentos industrializados, principalmente pelo público infantil e pela grande quantidade de aditivos encontrados, observa-se a necessidade de campanhas educativas voltadas para pais e/ou responsáveis. É importante ressaltar a presença maciça de aditivos alimentares em diversas categorias de produtos voltados para o público infantil. Esta constatação reforça o papel relevante que o nutricionista ocupa na promoção da saúde.

Referências

1. Conte, F. A. Efeitos do consumo de aditivos químicos alimentares na saúde humana. Revista Espaço Acadêmico. Rio Grande do Sul, n.181, **2016**.
2. Polônio, M.LT.; Peres,F. Consumo de aditivos alimentares e efeitos à saúde: desafios para a saúde pública brasileira. Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, v.25, n. 8, p.1653 – 1666, ago,**2009**.
3. Honorato, T. C.; Batista, E.; Nascimento, K. O.; Pires, T. Aditivos alimentares: aplicações e toxicologia. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável. Rio Grande do Norte, v.18, n.5, p. 01-11, **2013**.
4. Brasil. Ministerio da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Poder Executivo, Brasília, DF, 28 out. 2009. Aprova o regulamento técnico aditivos alimentares – definições classificações e emprego (ementa elaborada pela cdi/ms). Acesso em:http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/540_97.htm Acesso em 11 de setembro de **2018**.
5. Polônio, M. L. T. Percepção de mães quanto aos riscos à saúde de seus filhos em relação ao consumo de aditivos alimentares: o caso dos pré-escolares do Município de Mesquita. **2010**. 129f. Rio de Janeiro.
6. Silva, J. D. A. Análise de produtos alimentícios ofertados à população infantil: tipo de processamento e presença de aditivos químicos. Rio Grande do Norte, **2016**.
7. Brasil. Ministério da Saúde. Guia Alimentar para a População Brasileira. Secretaria de atenção à saúde, Departamento de Atenção Básica. – 2. ed. – Brasília: Ministério da Saúde, **2014**.
8. Marmitt, S.; Pirotta, L.V.; Stülp, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H2O2 a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. Revista Química, v.33, n.2, p.384-8, **2010**.
9. Piasini, A. et al. Análise da concentração de tartrazina em alimentos consumidos por crianças e adolescentes. Revista uningá, **2014**. v. 19, n. 1, p. 14–18. Disponível em: https://www.mastereditora.com.br/periodico/20140630_162319.pdf. Acesso em: 10 abr 2019.
10. Lage, F. F. Casca da jabuticaba: inibição de enzimas digestivas, atioxidante, efeitos biológicos sobre o fígado e perfil lipídico. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, **2014**.
11. König, J. Food colour additives of synthetic origin. In: SCOTTER, Michael J. (Ed.). Colour Additives for Foods and Beverages. Cambridge: Woodhead Publishing, **2015**. Cap. 2. p. 35- 60
12. Barros AA, Barros EBP. A química dos alimentos: produtos fermentados e corantes. Sociedade Brasileira de Química. São Paulo: Edit SBQ, **2010**; 88P.
13. Efsa. European Food Safety Authority .Scientific Opinion on the re-evaluation of caramel colours (E150 a,b,c,d) as food additives. EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS). Parma, Italy. EFSA Journal 2011;9(3). 103 p. Disponível em: https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2011.2004. Acesso em: 25 Abr **2019**.
14. Cruz N. S.; Pereira M. S. R.;,Scmiele M.; Telles M.S.; Zanin C. I. C. B.. O efeito do corante caramelo IV em bebidas industrializadas. Gestão em Foco, 2015 . Disponível em: http://www.unifia.edu.br/revista_eletronica/revistas/gestao_foco/artigos/ano2015/corante_caramelo_iv.pdf. Acesso em 24 Abr **2019.**
15. O'mullane, M.; Fields, B.; Stanley, G. Food Additives: Sweeteners. Encyclopedia of Food Safety, v.2, p.477-484, **2014**.
16. Whitehouse, C. R.; Boullata, J.; Mccauley, L. A. **2008**. The Potential Toxicity of Artificial Sweeteners. Official Journal of the American Association of Ocupational Health Nurses. 56 (6), 251-259.
17. Kuk, J. L.; Brown, R. E.. **2016** – Aspartame intake is associated with greater glucose intolerance in individuals with obesity. Applied Physiology, Nutrition, and Metabolism. 41, 795-798.
18. Saunders, C. et al. Revisão da literatura sobre recomendações de utilização de edulcorantes em gestantes portadoras de diabetes mellitus. Rev. Femina.,v.38, n.4, p.179-185, **2010**.

19. Chattopadhyay S., Raychaudhuri U., Chakraborty R. Artificial sweeteners – a review. Journal of Food Science and Technology, **2014** Apr; 51(4):611-21

20. Freitas, A.C.; Araújo, A.B. Edulcorante artificial: Aspartame - uma revisão de literatura. Rev. Multidisc. Pindorama. n.1, p.1-11, **2010**.

21. Shibao, J. et. al. Edulcorantes em alimentos: aspectos químicos, tecnológicos e toxicológicos. São Paulo: Phorte, **2009**.

22. Garcia – Almeida J.M.; Casado F. G. M.; García – A. J.. Una vision global y actual de los edulcorantes. Aspectos de regulación. Nutr Hosp **2013**; 28 (Supl. 4): 17-31.

23. Brugnera, V. F. et al. Utilização dos adoçantes durante a gestão e lactação. Revista Eletrônica Multidisciplinar Pindorama do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – IFBA Nº 02. Ano 3. junho/2012. Disponível em: >http://revistapindorama.ifba.edu.br/files/artigo%2018.pdf<Acesso em: 24 abr 2019.

24. Shankar P, et al. Non-nutritive sweeteners:Review and update. Nutrition, **2013**; 29(7):1-7

25. Chattonpadhyay S.; Raychaudhuri U.; Chakraborty R.. Artificial sweeteners – a review. Journal of Food Science and Technology, **2011**.

26. Gonçalves J.A.; Zucchi N.D.; Abreu T.C.; Caldart S.; Batista S. M. M.; Fiates G. M. R. Alimentos diet e light: consumo e conhecimento por frequentadores de supermercados de Florianópolis/SC. Hig. Aliment. **2013**; 27(216):124-128.

27. Santos V.S.; Miquelanti V.P. Estado nutricional e consumo de alimentos diet e light em adolescentes de escolas públicas e privadas de Patos de Minas/MG. Rev. Min. Ciênc. Saúde **2009**; 1(1):101-120.

28. Almeida C.F.; Pereira R. B. C.; Bittencout A.; Ribeiro R. L.; Coelho S.C. Frequência de consumo alimentar versus saúde de adolescentes. Rede Cuid. Saúde **2009**; 3(3):1-12. 9.

29. Konishi, Y., Hayashi, S.M. & Fukushima, S. 2011. Regulatory forum opinion piece*: supporting the need for international harmonization of safety assessments for food flavoring substance. Toxicologic Pathology,42: 949-953. http://dx.doi.org/10.1177/0192623313495603 Acesso em: 23 Abr 2019.

30. Bezerra, M. D. S., Malaquias, G. D. S., Castro e Sousa, J. M. D., & Peron, A. P. **2016**. Cytotoxic and genotoxic potential of powdered juices. Food Science and Technology (Campinas), (AHEAD), 0-0.

31. Marques, G.S., Silva, S.I.O., Sousa, J.M.C., Ferreira, P.M.P. & Peron AP. **2015**. Cytotoxicity and mutagenic potential of liquid synthetic food flavoring evaluated individually and in association. Food Science and Technology, 35: 183-188. http://dx.doi.org/10.1590/1678- 457x.6596. Acesso em: 23 Abr 2019.

32. Xu, Z.; Gu, C.; Wang, K.; Ju, J.; Wang, H.; Ruan, K. & Feng, Y. **2015**. Arctigenic acid, the key substance responsible for the hypoglycemic activity of Fructus Arctii. Phytomedicine, 22: 128-137. http://dx.doi.org/10.1016/j.phymed.2014.11.006. Acesso em: 19 Abr 2019.

33. Moura, A.G., Santana, G.M., Ferreira, P.M.P., Sousa, J.M.C. & Peron, A.P., **2016**. Cytotoxicity of Cheese and Cheddar Cheese food flavorings on Allim cepa L root meristems. Brazilian Journal of Biology, 76: 439-443.

34. Koca, N.; Erbay, Z. & Kaymark-Ertekin, F. **2015**. Effects of spray-driping conditions on the chemical, physical and sensory properties of cheese powder. Journal of Dairy Science, 98: 2934-2943. http://dx.doi.org/10.3168/jds.2014-9111. Acesso em: 19 Abr 2019.

35. Radujko, I. et al. The infl uence of combined emulsifi er 2 in 1 on physical and crystallization characteristics of edible fats. European Food Research and Technology, v.232, n.5, p.899- 904, **2011**. Disponível em:<http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs00217-011-1458-0>. Acesso em: 19 Abr 2019.

36. O'brien, R.D. Fats and oils formulation. In: O'BRIEN, R.D. Fats and oils – formulating and processing for applications.3.ed. Boca Raton: CRC, **2009**. Cap.4, p.263-345.

37. Bastida-Rodríguez, J. The food additive polyglycerol polyricinoleate(E-476): structure, applications, andproductionmethods. ISRN Chemical Engineering, v.**2013**, p.1-21, 2013. Disponível em:<http://www.hindawi.com/isrn/chemeng/2013/124767/>. Acesso em 20 abr. **2019**.

38. Lonchampt, P.; Hartel, R.W. Fat bloom in chocolate and compound coatings. European Journal of Lipid Science and Technology, v.106, p.241-274, 2004. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejlt.200400938/pdf>. Acesso em: 23 Abr **2019**.

39. Melo, A. A. M.; Boas, E. V. de B. Inibição do escurecimento enzimático de banana maçã minimamente processada. Ciên Tec Alim, v. 23, n. 01, p. 28-32, **2010**.

40. Santos, H. S. et al. A terapia nutricional com vitaminas antioxidantes e o tratamento quimioterápico oncológico. Rev Bras de Canc, v. 19, n.01, p.23-28, **2010**.

41. Rosa, J. S. et al. Desenvolvimento de um método de análise de vitamina C em alimentos por cromatografa líquida de alta eficiência e exclusão iônica. Ciên. Tec. Alim, v. 24, n.01, p.87-93, **2012**.

42. Bianchi; M. de L. P.; Antunes, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. Rev. Nutr, v. 10, n.02, p. 99-105, **2011**.

43. Nunes, L. I.; Mercadante, A. Z.; Antioxidantes alimentares importância química e biológica. Ver Soc Bras Alim nutri,v. 34, n. 03, P.231-247, **2011**.

44. Ju, J.; Picinich S.C.; Yang Z.; Zhao Y.; Suh N.; Kong A-N.; Yang C. Cancer preventive activities of tocopherols and tocotrienols. Cacinogenesis. Vol. 31. Núm. 4. p.533-542. **2010**.

45. Caraschi, J. C.; Campana Filho, S. P. Influência do grau de substituição e da distribuição de substituintes sobre as propriedades de equilíbrio de carboximetilcelulose em solução aquosa. Polímeros: Ciência e Tecnologia, [S. l.], 9.2: 70-77, **1999**.

46. Bayarri, S.; Chuliá, I.; Costell, E. Comparing λ-carrageenan and an inulin blend as fat replacers in carboxymethyl cellulose dairy desserts. Rheological and sensory aspects. Food Hydrocolloids, Oxford, v. 24, n. 6-7, p. 578-587, **2010**.

47. Fonseca, V. C.; Haminiuk, C. W. I.; Izydoro, D. R.; Waszczynskyj, N.; De Paula Scheer, A., Sierakowski, M. R. Stability and rheological behaviour of salad dressing obtained with whey and different combinations of stabilizers. International Journal of Food Science & Technology, 44(4), 777-783, **2009**.

Mayara O. Santos* & Nástia R. A. Coelho

Pontifícia Universidade Católica de Goiás. Endereço: Avenida Universitária, nº 1440, Setor Universitário. Goiânia – GO, CEP: 74605-010.

*E-mail: nastiacoelho@gmail.com

Avaliação do Perfil Cinético e do Equilíbrio de Adsorção de Cr(III) pelas Sementes de *Moringa oleifera* aplicadas em Sistemas Aquosos

Bruno E. S. Costa, Nívia M. M. Coelho & Luciana M. Coelho

Os sistemas convencionais de tratamento de água não oferecem uma remediação eficiente frente a contaminação com metais pesados, o que tem estimulado o desenvolvimento de procedimentos alternativos. Neste contexto, sementes de *Moringa oleifera* foram avaliadas como adsorvente natural para remoção de cromo (III) em soluções aquosas. As condições otimizadas proporcionaram remoção em até 98%, baseado em mecanismo de quimiossorção previsto pela cinética de pseudo-segunda ordem e melhor adequação pela isoterma de Freundlich. Nessas condições, as sementes de *Moringa oleífera* se tornam uma opção viável para remediação de águas contaminadas com cromo, de forma segura e em concordância com a legislação.

Palavras-chave: *moringa oleífera; cromo; água.*

Conventional water treatment systems do not offer efficient remediation against heavy metal contamination, which has encouraged the development of alternative procedures. The application of *Moringa oleifera* seeds has been evaluated as a natural adsorbent for chromium (III) removal in aqueous solutions. The optimized conditions provided removal of up to 98%, based on a mechanism of chemosorption predicted by the kinetics of pseudo-second order and better adjustment by the Freundlich isotherm. Under these conditions, *Moringa oleifera* seeds become a viable and safely option for remediation of waters contaminated with chromium, in accordance with the legislation.

Keywords: *moringa oleífera; chromium, water.*

Introdução

Cada vez mais cresce a percepção de que novas tecnologias baseadas em mecanismos alternativos podem contribuir para a melhoria da qualidade do meio ambiente, participando no desenvolvimento e modificação de metodologias e processos que venham a minimizar a poluição ambiental. Dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, tem-se como regra básica manter a qualidade de vida, no entanto o maior desafio é a continuidade de tal desenvolvimento, porém diminuindo os danos causados ao meio ambiente.

A água, substância essencial para manutenção de qualquer forma de vida, apresenta a capacidade de solubilizar uma enorme quantidade de substâncias, o que a torna mais vulnerável a contaminação, principalmente pela presença de metais pesados de elevada toxicidade como cádmio, cromo, chumbo dentre outros. Para tanto é necessário que atenda aos requisitos de potabilidade ao consumo humano, incluindo as quantidades limites em relação aos diversos elementos químicos que podem ser toleradas na água, se enquadrando dentro da faixa deliberadas por decretos e regulamentações[1].

Um elemento que tem chamado atenção devido a problemática toxicológica é o cromo. As formas mais comuns que esse metal se manifesta no ambiente são como cromo metálico, cromo (III) e cromo (VI). O cromo (III) pode ser encontrado naturalmente no ambiente e é um elemento essencial, enquanto que o cromo (VI) e o cromo metálico são produzidos geralmente em processos industriais, como o processo de curtição de couro, e neste caso o elemento pode ser considerado carcinogênico[2]. O CONAMA estabelece o limite tolerável de concentração de cromo em águas do tipo classe II de até 50,0 μg L^{-1} [3].

Na procura de alternativas para despoluir áreas contaminadas, procura-se identificar técnicas que apresentem eficiência na descontaminação, simplicidade na execução, menor tempo demandado pelo processo e menor custo. Uma dessas alternativas que tem despertado interesse é caracterizada pela utilização de organismos vivos como bactérias e plantas[4].

Uma alternativa bastante promissora para extração de metais é baseada no mecanismo de adsorção, e diversos materiais de origem natural, denominados adsorventes naturais vêm recentemente sendo utilizados com êxito em tratamento de resíduos. Dentro desse grupo, a espécie vegetal *Moringa oleifera* vem se destacando como um material alternativo usado no tratamento de águas, devido as propriedades adsortivas e coagulantes que suas sementes apresentam[5-8]. Assim o presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência das sementes de *Moringa oleifera* na remoção de cromo em soluções aquosas, após o tratamento em meio básico, investigando os fatores que influenciam na adsorção do metal e assim contribuir para o desenvolvimento de metodologias ecologicamente viáveis, mais simples e de baixo custo, de forma que possam ser facilmente implementadas em setores de tratamento de água, correspondendo a uma alternativa aos métodos convencionais.

Propõe-se ainda, a aplicação do procedimento em amostras de água sujeitas a contaminação com cromo, a partir de regiões que recebem influência de atividade mineral, como ocorre na cidade de Catalão-GO. Para que o objetivo deste trabalho seja alcançado, é necessário uma exploração físico-química, a partir do controle dos mecanismos de interação estabelecidos por estudos cinéticos e do equilíbrio de adsorção em sistemas aquosos. A elucidação as propriedades funcionais envolvidas por esses estudos, se torna uma ferramenta essencial para o controle de qualidade na aplicação de procedimentos alternativos, baseados em fenômenos interfaciais, voltados para a preservação ambiental.

Metodologia

REAGENTES E MATERIAIS

Soluções estoque de cromo foram preparadas a partir do padrão de grau analítico (Vetec) de 1000 mg L^{-1}, utilizando água deionizada obtida do sistema de purificação Gehaka de resistividade 18,0 MΩ cm.

A determinação de cromo nas soluções foi realizada

por um Espectrômetro de Absorção Atômica por chama (FAAS) Perkin Elmer AAnalyst 400, equipado com corretor de fundo por lâmpada de deutério. Lâmpada de catodo oco foi utilizada como fonte de radiação e as leituras de absorbância foram realizadas nas condições instrumentais recomendadas pelo fabricante.

Os valores de pH foram medidos potenciometricamente através de um pHmetro digital (Gehaka PG1800, São Paulo, Brasil). O contato das soluções contendo o metal com o material adsorvente foi realizada por meio de agitação controlada por agitadores magnéticos e mesa agitadora.

COLETA E PREPARO DO ADSORVENTE

As sementes de *Moringa oleífera* foram obtidas na cidade de Uberlândia-MG. As cascas das sementes foram retiradas e separadas manualmente da polpa, sendo posteriormente trituradas com o auxílio de um liquidificador de uso doméstico. O pó obtido foi separado por granulometria com o uso de um agitador de peneiras. O material foi separado de acordo com a malha das peneiras, obtendo granulometrias correspondentes ao tamanho das partículas de 250, 300 e 600 µm. A granulometria de 600 µm foi utilizada inicialmente nos ensaios.

Foram pesadas 50 g da polpa triturada das sementes de moringa e tratada com 50 mL de solução de HCl 0,1 mol L^{-1} durante uma hora sob agitação magnética constante. Em seguida, a referida massa foi lavada exaustivamente com água deionizada a fim de eliminar o excesso de HCl até a neutralidade do meio. Após a neutralização, a polpa da semente tratada com HCl foi filtrada e seca em estufa (aproximadamente 75ºC) até peso constante. O mesmo procedimento foi realizado substituindo a solução de HCl por NaOH 0,1 mol L^{-1} e também com solvente orgânico n-hexano. Todo esse procedimento também foi realizado com a casca das sementes de moringa.

Foram pesadas 400 mg da polpa das sementes de moringa sem nenhum tratamento (*in-natura*) e adicionados 50 mL da solução de cromo na concentração de 4,0 mg L^{-1}. A mistura foi submetida a agitação magnética durante 15 minutos e filtradas. O sobrenadante foi recolhido e levado para determinação de cromo por FAAS. Todo o procedimento foi repetido, substituindo a polpa pela casca triturada das sementes *in-natura*. Os resultados obtidos com a polpa e casca das sementes não tratadas foram comparados com os resultados obtidos com a polpa e a casca tratadas com HCl 0,1 mol L^{-1}, NaOH 0,1 mol L^{-1} e n-hexano.

Tendo obtida a concentração residual de cromo no sobrenadante, a adsorção do metal pelas sementes de moringa foi expresso em porcentagem de remoção, utilizando a equação 1:

$$\%\,\text{Remoção} = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o}\right) \times 100 \qquad (1)$$

onde Co é a concentração inicial do metal, Ce é a concentração do metal em equilíbrio no sobrenadante.

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

As variáveis que influenciam no processo de adsorção, tais como intervalo de tempo, massa do adsorvente, granulometria e pH foram otimizadas de forma univariada e em triplicata. Todos os resultados foram expressos em função da porcentagem de remoção de cromo.

No estudo do melhor tempo de adsorção, soluções de 50 mL de cromo 4,0 mg L^{-1} foram agitadas nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos com as partes das sementes de moringa na melhor condição de pré-tratamento. Após o intervalo de tempo definido, a mistura foi filtrada e o sobrenadante recolhido para determinação de cromo por FAAS.

A melhor quantidade de massa de cada parte das sementes de moringa foi avaliada no intervalo de 500 a 2000 mg, e as dimensões das partículas do adsorvente foi estudada nas granulometrias de 250, 300 e 600 µm. O efeito do pH do meio sobre a adsorção do metal foi avaliado para os seguintes valores de pH: 2, 4, 6, 8 e 10. Os referidos valores de pH foram ajustados por meio da adição de soluções de HNO_3 0,1 mol L^{-1} e NaOH 0,1 mol L^{-1}. Depois de devidamente preparadas e homogeneizadas, as soluções tiveram seus valores de pH aferidos com a finalidade de verificar se o pH alcançado era de fato o pH a ser trabalhado.

As soluções foram agitadas com o material adsorvente nas condições de otimização e filtradas. O sobrenadante foi recolhido e levado para determinação de cromo por FAAS.

INTERFERÊNCIA DE METAIS CONCOMITANTES

A interferência de metais concomitantes sobre a adsorção de cromo pelas sementes de moringa nas condições otimizadas foi avaliada. Os metais concomitantes utilizados neste estudo além do analito foram: Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cd(II).

As soluções foram preparadas com concentrações distintas dos metais concomitantes em relação a concentração de cromo. As proporções cromo/interferente avaliadas foram 1:1, 1:2, 1:4, 2:1 e 4:1. Cada proporção representa uma situação de interferência, em que as soluções constam todos os metais presentes simultaneamente. Estas soluções foram agitadas com o material adsorvente e filtradas. O sobrenadante foi recolhido e levado para determinação de cromo por FAAS. Os resultados foram expressos em função da porcentagem de remoção.

ESTUDO CINÉTICO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção de Cr(III) pela casca e polpa das sementes de moringa tratadas com NaOH, foram realizados estudos cinéticos a partir dos resultados obtidos da variação do tempo de contato, até o alcance do equilíbrio. Os resultados foram aplicados aos modelos teóricos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula, Elovich e Avrami.

Para os ensaios de isotermas de adsorção, foram preparadas soluções de cromo nas concentrações de 1,0 a 10,0 mg L^{-1} e submetidas a agitação com o material adsorvente nas condições otimizadas. A concentração de cromo no equilíbrio foi determinada pela leitura da solução obtida por filtração, seguindo o mesmo procedimento do tópico "Otimização do processo de adsorção". Os dados experimentais foram tratados pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Este procedimento permitiu verificar matematicamente a quantidade máxima (em gramas) do adsorvato que pode ser adsorvida numa dada massa de adsorvente, bem como os parâmetros relacionados a afinidade do metal pelo adsorvente.

Em ambos os estudos, a concentração do metal no equilíbrio (Ce) foi usada para calcular a quantidade do metal adsorvido no equilíbrio (Qe) em miligramas por grama de adsorvente, por meio da equação 2:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2)$$

onde Co é a concentração inicial do metal, V é o volume da solução em litros e m é a massa do adsorvente em gramas.

Resultados e Discussões

ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS SEMENTES DE *MORINGA OLEÍFERA*

Os resultados obtidos para remoção de cromo frente as diferentes formas de pré-tratamento das partes da sementes de *Moringa oleífera* é apresentada na Figura 1. Pode ser observado que a casca e polpa apresentam capacidades diferenciadas na remoção do metal. Melhores resultados foram obtidos com a polpa da semente, enquanto que para a casca não foram observadas variações significativas na remoção. Para os testes envolvendo a polpa in-natura (sem nenhum tratamento) e a polpa tratada com n-hexano, foram observados problemas com a dispersão do material finamente dividido, levando a formação de aglomerados maiores, prejudicando consequentemente o processo de adsorção. Como tratamento com NaOH 0,1 mol L^{-1} se mostrou mais eficiente na remoção de cromo, então optou-se por esse tratamento tanto na polpa quanto na casca para os próximos ensaios.

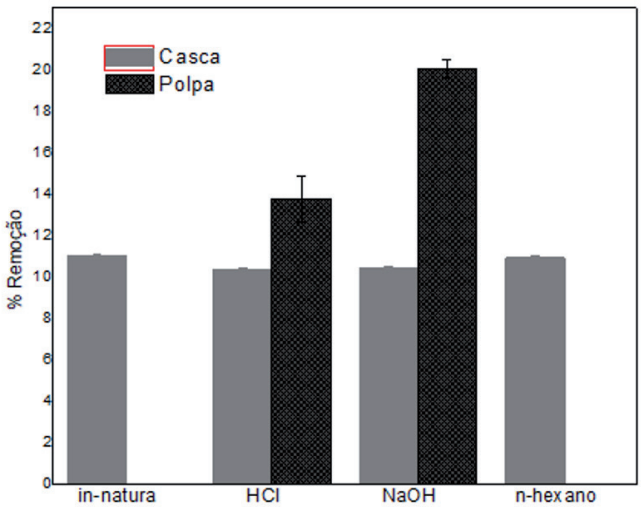


Figura 1: Estudo do tipo de pré-tratamento das partes da semente de *Moringa oleífera* na remoção de cromo.

O aumento da porcentagem de remoção de cromo ocasionada após os tratamentos do adsorvente em meios de HCl e NaOH se devem provavelmente a ocorrência de hidrólise ácida e alcalina dos biocompostos presentes, podendo levar a uma maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção. O tratamento com NaOH proporcionou melhores resultados, uma vez que esses sítios podem estar associados a desprotonação de grupos hidroxila e carboxila provenientes do conteúdo protéico e dos carboidratos presentes, dos quais ficam carregados negativamente, possibilitando uma interação mais efetiva com o cátion metálico. Este tratamento pode também levar a modificações estruturais que resultam numa maior extensão da área superficial devido ao aumento da porosidade do material. Tal efeito provocado por este tratamento pode ser observado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas pelo material adsorvente com e sem o tratamento com NaOH, dos quais são apresentadas na Figura 2A e 2B respectivamente.

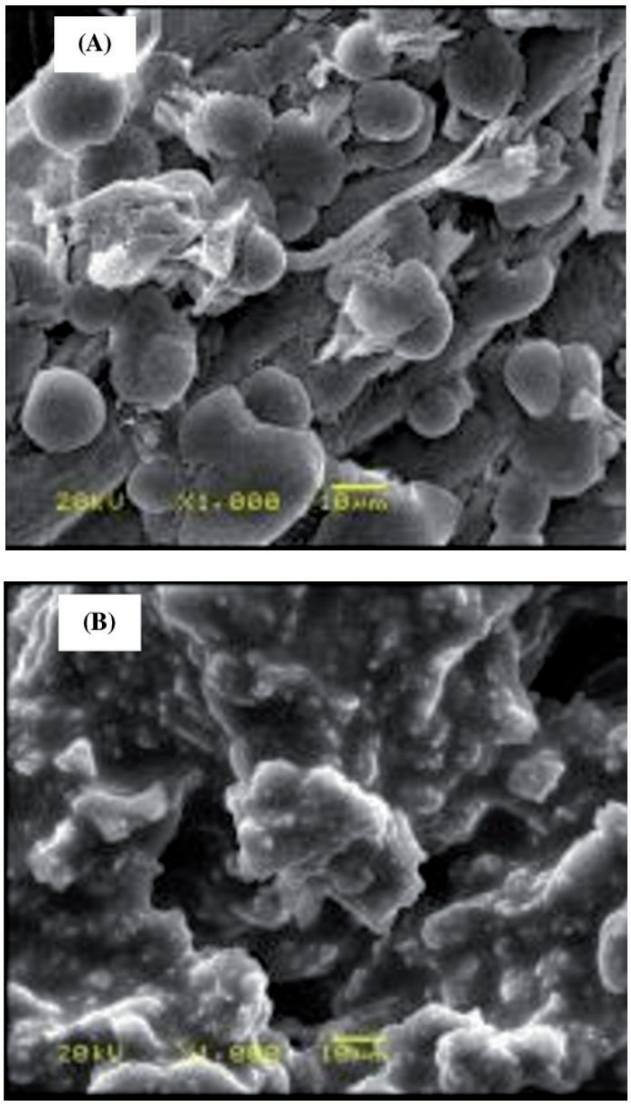


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das sementes de moringa, com magnificação de 1000X sem nenhum tratamento **(A)**, e tratadas em meio de NaOH 0,1 mol L^{-1} **(B)**.

Afim de elucidar estruturalmente os componentes químicos que contribuem para a capacidade adsortiva do material, foram obtidos espectros de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) das sementes de *Moringa oleifera* (M.O.) em sua forma integral

(casca mais polpa), sem modificação química, após o pré-tratamento com NaOH, bem como contendo o metal Cr(III) adsorvido em ambas as condições. A análise dos espectros FTIR da casca das sementes não foi possível uma vez que a consistência ressecada da casca levou a espectros muito ruidosos e mal definidos. Os respectivos espectros FT-IR são apresentados na Figura 3.

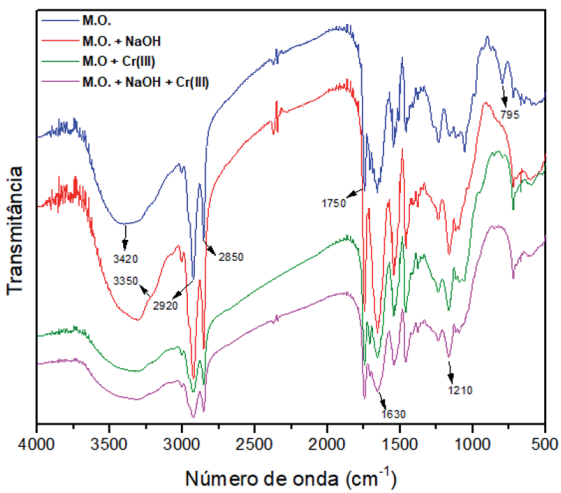


Figura 3: Espectros FT-IR das sementes de moringa antes e após adsorção com Cr(III).

De forma geral, os espectros no infravermelho apresentam um perfil característico de materiais de composição lignocelulósica. Uma banda larga centrada em 3420 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento das ligações –OH provenientes da água adsorvida na superfície do material, bem como de grupos fenóis e álcoois.

A avaliação dos espectros FT-IR corrobora para uma prospecção química acerca dos componentes protéicos e lipídicos como atuantes no processo de adsorção. A presença de bandas características ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos metileno pode ser observada entre 2850 – 2920 cm^{-1}. Tais bandas podem ser associados em parte ao conteúdo de cadeia graxa presente. As sementes de moringa são ricas em conteúdo protéico, podendo corresponder a uma composição de 29,36% em massa[9]. Portanto, é possível atribuir a elevada intensidade destas bandas a fração protéica, devido ao grupo amida das ligações peptídicas, dado pelo conjunto de bandas entre 1500 e 1640 cm^{-1} [10-11].

O conjunto de bandas entre 1750 e 1630 cm^{-1} revelam a presença de funções carboniladas provenientes de diferentes grupos, refletindo a natureza heterogênea das sementes. Uma diferença notável entre os espectros da semente sem tratamento químico e após o tratamento com NaOH, é uma melhor definição das bandas em 1750 cm^{-1} e em 1210 cm^{-1}, que podem ser indicativos da hidrólise alcalina dos ésteres de ácidos graxos. Reitera-se ainda que essa última banda é existente nos espectros da semente contendo Cr(III) em ambas as condições, sugerindo que a interação do material com o metal pode envolver mudanças na energia da ligação –C-O de grupos carboxilatos. Dentro dessa faixa, vale ressaltar que a presença de bandas entre 1600 – 1210 cm^{-1} são característicos do estiramento da ligação –C-O(H) em esqueletos aromáticos, atribuídos principalmente aos grupos fenólicos que constituem a lingnina[12].

Ligeiras alterações que compreendem as regiões do estiramento –C-N em 3350 cm^{-1} sugerem mudança na conformação espacial da proteína, além do desaparecimento de uma banda em 795 cm-1 quando o Cr(III) está presente[13]. A presença de bandas entre 800 – 500 cm^{-1} podem ser características de haletos de alquila, que também podem atuar no processo de adsorção como sítios ativos em mecanismos de complexação com o metal.

OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS

O tempo em que as soluções contendo cromo permanecem em contato com as sementes de moringa tratadas com NaOH foi avaliado na faixa de 10 à 60 minutos. Pode-se notar que a taxa de adsorção aumenta com o aumento no tempo de contato entre o metal e o adsorvente, alcançando uma remoção de até 31% com a utilização da casca (Figura 4). Foi possível obter uma melhora na remoção de cromo, aumentando-se a quantidade do material adsorvente e assim dispor de mais sítios ativos para a adsorção até o momento em que se atinge o equilíbrio. Conforme pode ser observado pela Figura 5, uma remoção semi-quantitativa de cromo (94,8%) foi obtida quando se aumentou a massa até 2000 mg das sementes durante 60 minutos de agitação. Tal resultado é decorrente também da cinética de adsorção de cromo conforme estudado por

Meneghel *et. al.*[14], onde características relativas a cinética de pseudo-segunda ordem se adequam melhor, em que a quimiossorção pode ser considerada etapa limitante do processo e este é dependente da massa do adsorvente, conforme será discutido mais adiante.

Apesar da polpa e da casca das sementes de moringa apresentarem capacidades adsortivas diferentes, optou-se por empregar nos próximos ensaios as sementes de moringa na sua forma integral, sob as mesmas condições de tratamento com NaOH 0,1 mol L^{-1}, uma vez que a polpa e a casca juntas podem ser complementares, atuando de forma sinergicamente favorável sobre a eficiência de adsorção.

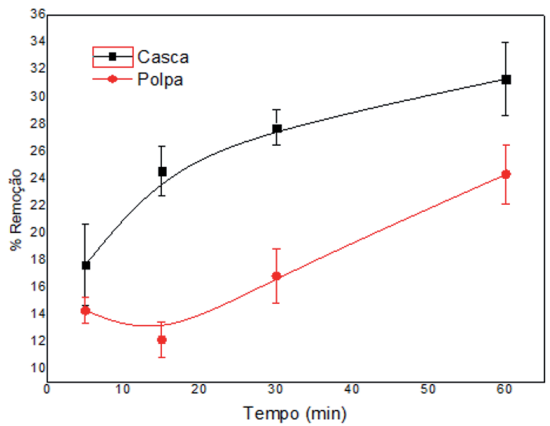


Figura 4: Resultados da variação do tempo de adsorção pelas partes da semente de moringa na remoção de cromo.

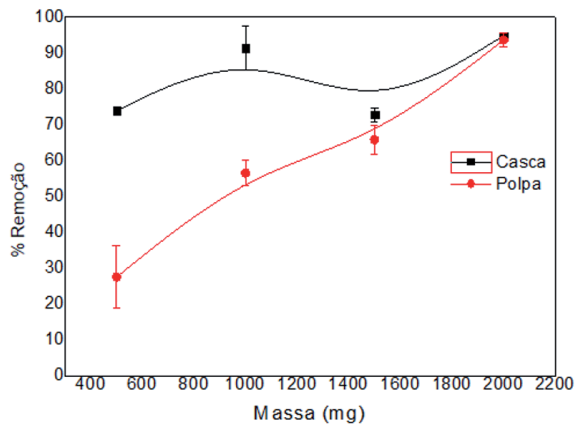


Figura 5: Resultados da variação de biomassa pelas partes da semente de moringa na remoção de cromo.

A Figura 6 apresenta os resultados obtidos com a variação do diâmetro da partícula do adsorvente. Observa-se remoções muito próximas de 100% com o material fragmentado na menor granulometria. Nesta condição, o material encontra-se mais finamente dividido aprimorando a superfície de contato com o cromo presente no meio, favorecendo a adsorção. Entretanto cuidados devem ser tomados no momento em que a solução entra em contato com o adsorvente. A solução deve ser adicionada lentamente e sob agitação, de forma em que o material fique bem disperso sobre o meio e assim evitar a formação de aglomerados devido as pequenas dimensões das partículas. Logo foi selecionado tamanho de partícula de 250 µm para remoção de cromo.

Foi realizado um estudo do efeito do pH do meio sobre a remoção de cromo pelas sementes de moringa no intervalo de 2 a 10. Conforme pode ser observado na Figura 7, a remoção de cromo torna-se favorável para os valores de pH compreendidos entre 2 e 6, obtendo-se remoção acima de 90%.

Um importante parâmetro que reflete no efeito do pH sobre a adsorção de íons metálicos por uma determinada classe de materiais adsorventes é o ponto de carga zero (PCZ). Como as sementes de *Moringa oleífera* apresenta uma composição complexa, formada por proteínas, lipídios e carboidratos, a dissociação dos grupos funcionais (como hidroxilas, carboxilas, fosfatos, aminas e amidas) presentes nessa biomassa é fortemente dependente do pH. No pH caracterizado como PCZ a superfície do material não se apresenta carregada, uma vez que as cargas superficiais se anulam. Se o pH do meio estiver abaixo do PCZ, a superfície do material apresenta-se carregada positivamente devido a protonação dos grupos funcionais, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas. No caso do pH do meio estiver acima do PCZ, a adsorção dos cátions torna-se favorecida uma vez que nessa situação, a superfície encontra-se carregada negativamente devido a dissociação desses grupos funcionais.

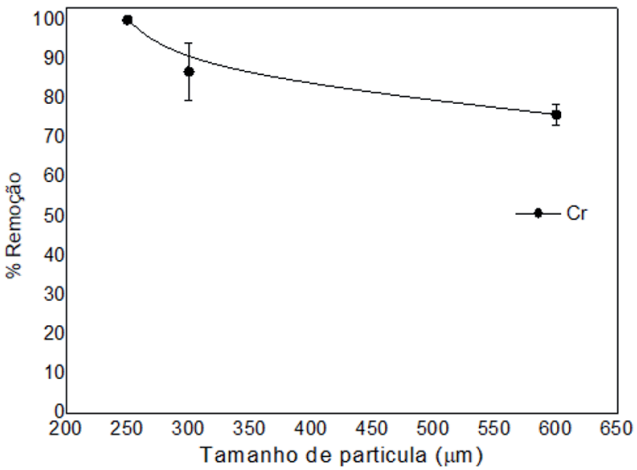


Figura 6: Resultados da variação da granulometria do adsorvente integral (casca mais polpa) na remoção de cromo.

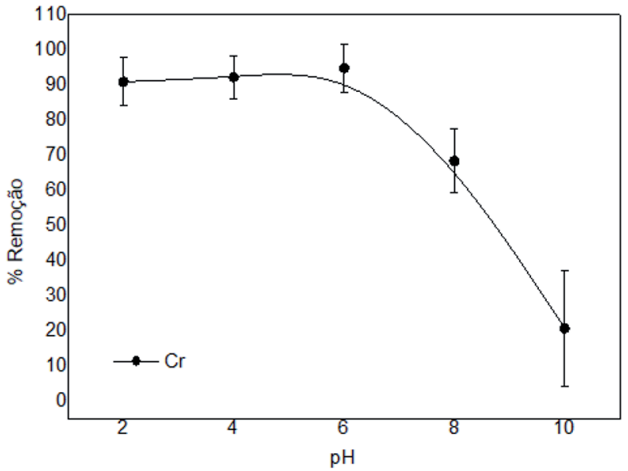


Figura 7: Resultados da variação do pH do meio na remoção de cromo pelas sementes integrais de *Moringa oleífera* tratadas.

Segundo estudos reportados por Alves et. al[15] e Meneghel *et. al*[14], as sementes de *Moringa oleífera* apresenta PCZ entre pH 5-6. Com relação a adsorção de cromo, percebe-se diminuição da remoção em valores de pH superiores a 6. Em altos valores de pH o cromo se manifesta majoritariamente na forma aniônica, com a predominância das espécies $Cr(OH)_3(s)$ e $Cr(OH)_4^-$ (aq), não sendo favoráveis com a interação da superfície das sementes de moringa que nessas condições estão carregadas negativamente, como mostrado nos resultados. O valor de pH 6,0 foi escolhido uma vez que se trata do valor de pH natural das amostras de água aplicadas, dispensando uma etapa adicional do ajuste prévio de pH. A boa remoção de cromo neste valor de pH, ocorre devido as interações ocorrerem nas imediações do PCZ, da qual provavelmente podem ser ora eletrostáticas, devido as espécies de cromo que se manifestam predominantemente como $CrOH^{2+}$ e $Cr(OH)_2^+$ nas regiões imediatamente negativas, ora pela ocorrência da formação de uma dupla camada elétrica entre a superfície carregada positivamente e o meio que contém a espécies $Cr(OH)_4^-$ [15-16].

ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DE METAIS CONCOMITANTES

Após otimização das variáveis que influenciam no processo de adsorção de cromo pelas sementes de moringa, foi realizado um estudo referente ao efeito da presença de metais concomitantes: Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cd(II). Soluções contendo os metais em diversas concentrações proporcionais em relação a concentração de cromo, foram submetidas em contato com o adsorvente tratado sobre as condições otimizadas. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para remoção de cromo frente a interferência dos metais concomitantes no meio.

Os resultados revelam que ocorre um processo de adsorção competitiva entre os metais quando estes se encontram simultaneamente presentes em um sistema aquoso, podendo representar, por exemplo, uma situação real de um efluente contaminado.

Verifica-se que o cromo apresenta maior afinidade pelo adsorvente quando sua concentração é próxima ao dos interferentes, alcançando um remoção de até 90%. A interferência decorrente da presença de outros metais no meio em concentrações superiores ao do cromo não reflete necessariamente a uma limitação, uma vez que o cromo não

é encontrado em concentrações relativamente altas, fazendo com que a quantidade removida nessas condições seja suficiente para ser aplicada em finalidades de remediação por sorção do material.

Tabela 1: Avaliação da interferência de metais concomitantes na adsorção de cromo.

Proporção Analito / Interferentes	% Remoção de Cr(III)
1:1	90,92 ± 1,71
1:2	68,65 ± 0,09
1:4	55,38 ± 0,31
2:1	63,65 ± 4,21
4:1	43,55 ± 1,65

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A partir de estabelecido o equilíbrio de adsorção de cromo pela polpa e pela casca das sementes de moringa tratadas com NaOH, conforme observado no teste de variação do tempo de contato, foram testados cinco modelos cinéticos a saber: Pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula, Elovich e Avrami. Os dois primeiros são empregados com maior frequência, sendo que no modelo de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergreen, a adsorção é controlada apenas pela quantidade de sítios ativos disponíveis no material adsorvente, enquanto que na cinética de pseudo-segunda ordem, a velocidade de adsorção é dependente não somente da quantidade de sítios ativos, como também da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio. Considera-se ainda neste modelo, que a etapa limitante do processo de adsorção é de natureza química[17].

O mecanismo definitivo da interação, entretanto, pode não ser explicado apenas por esses dois modelos iniciais, sendo necessário recorrer a outros modelos que consideram a permeabilidade de um filme que pode se difundir para dentro dos poros, assim como no modelo de difusão intra-partícula de Webber e Morris[18]. O mecanismo controlador pode assumir ainda uma quimiossorção lenta e mudanças na taxa de adsorção no decorrer do tempo, admitindo velocidade de ordem fracionária, das quais são propostas respectivamente pelos modelos de Elovich e de Avrami[19].

Os resultados referentes a aplicação em cada um destes modelos, bem como as suas respectivas equações e os parâmetros relacionados estão apresentados na Tabela 2. Os resultados foram obtidos por tratamento matemático das equações correspondentes a cada modelo, a partir do ajuste de regressão linear dos dados.

Os parâmetros K_1 e K_2 representam as constantes de velocidade de adsorção para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem respectivamente. Para este segundo modelo, pode-se estimar a taxa inicial de adsorção dado pelo parâmetro h. Para os modelos de difusão intra-partícula, tem-se os parâmetros K_d e C das quais representam respectivamente a constante difusional e a relacão de espessura do filme que é permeado na superfície do material. Os parâmetros α e β do modelo de Elovich trazem, respectivamente, informações acerca da taxa inicial de adsorção e a extensão de cobertura superficial no adsorvente. Por último, tem-se K_{AV} como a constante cinética de Avrami e n_{AV} é a ordem fracionária da reação relacionada no mecanismo de adsorção.

A partir dos resultados observa-se um melhor ajuste para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem na adsorção de cromo tanto pela polpa quanto pela casca das sementes de moringa tratadas com NaOH. Tal fato corrobora com a escolha de empregar as sementes em sua forma integral, uma vez que tanto a casca como a polpa podem contribuir de forma sinérgica para o mesmo comportamento adsortivo.

Nesse contexto, a etapa limitante da velocidade de adsorção é controlado através de forças de valência ou troca de elétrons entre o analito metálico e o material adsorvente, principalmente quando o adsorvato se encontra em baixas concentrações. De acordo com vários estudos reportados na literatura, a cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem tem sido o modelo que mais se adequa na adsorção de íons metálicos empregando materiais ligno-celulósicos como adsorventes[20-23].

Tabela 2: Parâmetros obtidos no estudo cinético da adsorção de Cr(III) pela casca e polpa das sementes de *Moringa oleifera*.

Modelo	Equação Linearizada	Parâmetro	Valor (Casca)	Valor (Polpa)
Pseudo-primeira ordem	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_e (mg g^{-1})	0,0083	0,0052
		K_1 (min^{-1})	0,0219	0,1025
		R^2	0,9681	0,9175
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	q_e (mg g^{-1})	0,0141	0,0069
		K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	11,256	44,068
		h (mg g^{-1} min^{-1})	0,0022	0,0021
	$h = K_2 q_e^2$	R^2	0,9956	0,9975
Difusão intra-partícula	$q_t = K_d t^{\frac{1}{2}} + C$	K_d (mg g min$^{-0,5}$)	0,0010	0,0003
		C (mg g^{-1})	0,0052	0,0042
		R^2	0,9495	0,9616
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln t$	α (mg g^{-1} min^{-1})	0,0096	0,1198
		β (g mg^{-1})	434,78	1428,6
		R^2	0,9887	0,9855
Avrami	$\ln\left(\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right)\right) = n\ln K_{Av} + n\ln$	q_e (mg g^{-1})	0,0153	0,0067
		K_{AV} (min^{-1})	0,0671	0,2221
		n_{AV}	0,4401	0,6224
		R^2	0,9868	0,8263

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são úteis para investigar a nível termodinâmico o comportamento da adsorção, quando esta atinge o equilíbrio, tendo em vista a natureza das interações, bem como a quantidade máxima de adsorvato que pode ser retida em uma determinada massa do adsorvente. A partir das condições ótimas obtidas nos testes anteriores, foram realizados ensaios de adsorção de cromo, variando a concentração dos metais na solução no intervalo de 1,0 a 10,0 mg L^{-1}.

A Figura 8 apresenta o perfil da isoterma de adsorção de cromo pelas sementes de moringa tratadas com NaOH. O comportamento gráfico se assemelha ao padrão do tipo L e subgrupo 3 para a adsorção de cromo, segundo a classificação de Giles *et. al*[24]. De acordo com essa classificação, a adsorção de cromo pode ser descrita como uma saturação dos sítios ativos quando se aumenta a concentração do adsorvato no meio. Contudo, a partir de um valor de concentração mais elevado, que pode ser dado por um ponto de inflexão, a adsorção torna a aumentar à medida que a quantidade substância adsorvida também aumenta.

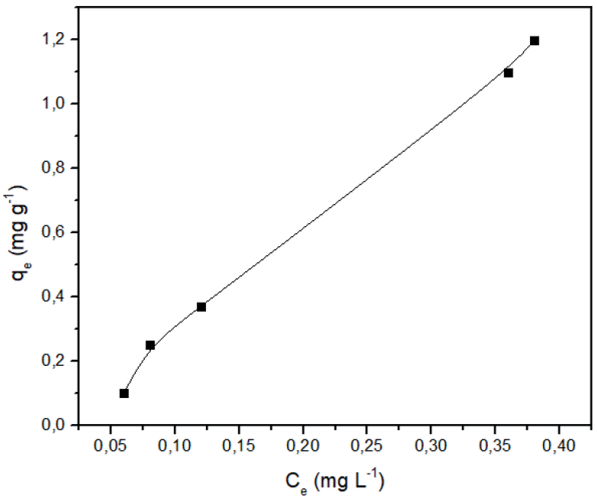
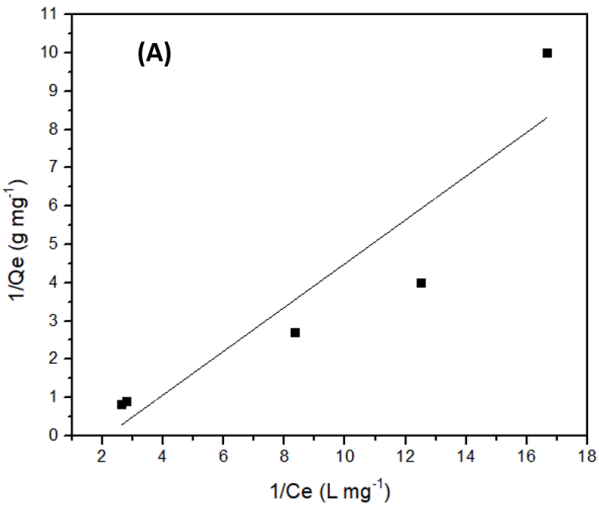


Figura 8: Isoterma de adsorção de cromo sobre as sementes integrais de *Moringa oleifera* tratadas com NaOH.

Os principais modelos que descrevem o comportamento empírico da adsorção são os de Langmuir e Freundlich. Os dados obtidos nos testes de adsorção de cromo pelas sementes de moringa nas condições otimizadas foram ajustados para esses modelos nas formas linearizadas e apresentadas nas Figuras 9A e 9B respectivamente.



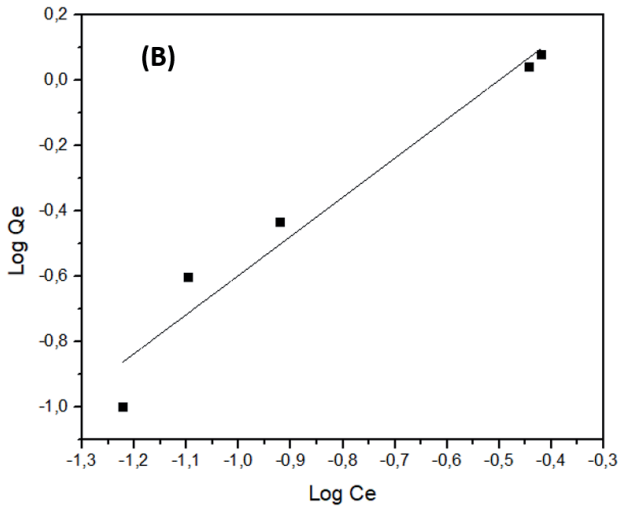


Figura 9: Linearização das isotermas de adsorção de cromo aplicado aos modelos de **(A)** Langmuir e **(B)** Freundlich.

Os valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste matemático a cada modelo de isoterma, juntamente com as respectivas equações linearizadas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros obtidos pelos ajustes lineares para as isotermas de Langmuir e Freundlich da adosrção de Cr(III) pelas sementes de moringa tratadas com NaOH.

Modelo	Equação Linearizada	Parâmetro	Valor
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}} + \frac{1}{q_{máx} b C_e}$	$q_{máx}$ (mg g^{-1})	0,8241
		b	2,1243
		K_L (L mg^{-1})	1,7506
	$K_L = q_{máx} b$	R_L	0,0540
	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{máx}}$	R^2	0,8613
Freundlich	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	K_F (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n}$	3,9774
		n	0,8355
		R^2	0,9549

Pelo modelo de Langmuir tem-se que, q_{max} é a quantidade máxima de cromo que pode ser adsorvida em uma determinada massa do adsorvente e b é uma constante relacionada a medida da afinidade do metal pelo adsorvente. A constante adimensional R_L, é denominada como fator de separação e corresponde ao grau de adsorção. A adsorção se mostra favorável quando $0<R_L<1{,}0$. Já pelo modelo de Freundlich, o valor de K_f é um indicativo da tendência de adsorção na interface do material adsorvente ou uma medida da extensão da capacidade adsortiva do material. Quanto maior for o valor de K_f, maior será essa extensão. O parâmetro n é dependente da natureza do material adsorvente, refletindo sua heterogeneidade.

Pode-se observar que a adsorção de cromo se adequa melhor ao modelo de Freundlich, apresentando função erro de apenas $\chi^2 = 0{,}0143$ contra $\chi^2 = 2{,}1486$ para o modelo de Langmuir. A isoterma de Freundlich reflete um comportamento previsto por adsorção em multicamadas em material heterogêneo, de forma reversível e com diferentes energias de adsorção para cada sítio ativo disponível no material. Já no modelo de Langmuir, a adsorção é limitada a apenas uma monocamada que cobre toda a superfície homogênea do adsorvente, indicando sua capacidade máxima e sem interação entre as substâncias adsorvidas em sítios vizinhos.

Considerando as bases teóricas em que se estabelece o modelo de Langmuir, a adsorção de cromo se mostra favorável ($R_L = 0{,}0540$) com capacidade máxima adsortiva de 0,8241 mg de cromo por grama do adsorvente. O modelo de Langmuir aponta para um aumento em cerca de 60% do valor de q_{max} em relação a quantidade teórica inicial (0,5 mg g^{-1}), enquanto que o modelo ajustado de Freundlich, por sua vez já indica uma tendência de maior extensão na capacidade adsortiva, com $K_f \approx 4{,}0$.

APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE ÁGUA

As sementes de moringa tratadas com NaOH nas condições otimizadas, foram aplicadas em amostras de água coletadas em quatro pontos distintos do curso urbano do Ribeirão Pirapitinga, que corta da Cidade de Catalão-GO. As amostras de água foram filtradas para remoção de sólidos suspensos e em seguida foram fortificadas com solução de Cr(III) 4,0 mg L^{-1}. Alíquotas de 50 mL de cada amostra foram submetidas ao procedimento de adsorção conforme reportado no tópico "Otimização do processo de adsorção". A tabela 4, aponta os resultados obtidos.

Tabela 4: Remoção de Cr(III) em amostras reais de água fortificadas após aplicação das sementes de moringa tratadas com NaOH.

Amostra de água	Cr(III) inicial (mg L^{-1})	Cr(III) adicionado (mg L^{-1})	Cr(III) após adsorção (mg L^{-1})	Remoção (%)
1	N.D.*	4,0	0,071	98,2
2	N.D.	4,0	0,076	98,1
3	N.D.	4,0	0,078	98,0
4	N.D.	4,0	0,077	98,1

*N.D.: Não detectado. Concentração menor que o limite de quantificação (<0,05 mg L^{-1}). Calculado de acordo com a recomendação da IUPAC[25].

Os resultados mostram a eficiência das sementes de moringa após o tratamento com NaOH na redução da concentração de cromo nas amostras de água. Nas condições empregadas, observa-se remoção em até 98%, levando a concentrações residuais de cromo nas amostras, a valores muito próximos ao que é tolerado pela legislação. Em situações reais de contaminação, isso pode representar um diagnóstico ambiental de remediação de recursos hídricos.

Vale a pena ressaltar ainda, que a eficácia da capacidade adsortiva das sementes de moringa leva em consideração o tempo de armazenamento das sementes desde a coleta e seu tratamento até a realização dos ensaios, uma vez que podem ocorrer perdas de alguma de suas propriedades funcionais. Quando tomado os devidos cuidados, as sementes de *Moringa oleífera* tratadas com NaOH, mostra-se viável para aplicação na remoção de metais pesados como o cromo. Nas condições demonstradas, os ensaios refletem para índices de remoção satisfatórios, até mesmo em comparação com outros adsorventes naturais, a exemplo da casca de banana, em um trabalho conduzido por Dias *et. al*[26], que em condições similares, mas sem nenhum tipo de modificação, apresentou remoção em até 60% quando aplicada em amostras de água.

Conclusão

O emprego das sementes de *Moringa oleífera* como adsorvente natural se mostra como uma proposta bastante acessível, eficiente e de baixo custo na remoção de cromo em meio aquoso, sendo promissora como forma de remediação na descontaminação de recursos hídricos. Investigações cinéticas remetem que a adsorção de Cr(III) pode ser baseada em mecanismos de interações químicas, como etapa limitante do processo, e em um equilíbrio característico de materiais heterogêneos, proposto pela isoterma de Langmuir.

As condições ótimas proporcionaram remoção de cromo em até 98% quando aplicadas em amostras reais de água. Neste trabalho, verificou-se que o tratamento do material com NaOH como um recurso de funcionalização, se mostrou capaz de aprimorar a capacidade adsortiva e da qual ainda não havia sido explorado em trabalhos similares encontrados na literatura, envolvendo este adsorvente.

A quantidade de cromo removida pode ser considerada satisfatória, sendo reflexo de uma cinética razoável o suficiente para que quantidade do metal em equilíbrio, em situações reais de contaminação, seja considerada segura de acordo com os níveis tolerados, estabelecidos pela legislação vigente.

Agradecimentos

Os autores agradem as agências de fomento CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro e ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU-MG) pela disponibilização da infraestrutura instrumental para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências

1. Yang, Q. Z.; Qi, G. J.; Low, H. C.; Song, B.; J. Clean.Product. **2011**, 19, 365. [CrossRef]

2. Shahid, M.; Shamshad, S.; Rafiq, M.; Khalid. S.; Bibi, I.; Niazi, N. K.; Dumant, C.; Rashid, M. I.; Chemosphere **2017**, 178, 513. [CrossRef]

3. BRASIL. CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Data da legislação:

17/03/2005 – Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63. Acesso em 20 de julho de **2020**. [Link]

4. Coutinho, H. D.; Barbose, A. R.; Silva Lusitana **2007**, 15, 103. [Link]

5. Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D.; Water. Res. **1999**, 33, 2469. [CrossRef]

6. Bhatti, H. N.; Mumtaz, B.; Hanif, M. A.; Nadeem, R.; Process Biochem. **2007**, 42, 547. [CrossRef]

7. Gallão, M. I.; Damasceno, L. F.; Brito, E. S.; Rev. Ciênc. Agron. **2006**, 37, 106. [Link]

8. Alves, V. N.; Mosquetta, R.; Coelho, N.M.M; Bianchini, J. N.; Roux, K. C.; Martendal, E.; Carasek, E.; Talanta. **2010**, 80, 1133. [CrossRef]

9. Araujo, C. S. T.; Alves, V. N.; Melo, E. I.; Coelho, N. M. M. J.; Braz. Chem. Soc. **2010**, 21, 1727. [CrossRef]

10. Araújo, C. S. T.; Alves, V. N.; Rezende, H. C.; Almeida, I. L. S.; Assunção, R. M. N.; Tarley, C. R. T.; Segatelli, M. G.; Coelho, N. M. M.; Water Sci. Technol. **2010**, 62, 2198. [CrossRef]

11. Pires, A. J. V.; Reis, R. A.; Carvalho, G. G. P.; Siqueira, G. R.; Bernades, T. F. R.; Bras. Zootec. **2006**, 35, 953. [CrossRef]

12. Porto, D. S.; Forim, M. R.; Costa, E. S.; Fernandes, J. B.; Silva, M. F. G. F.; J. Braz. Chem. Soc. **2020**, (in press). [CrossRef]

13. Ribeiro, C. M. R.; Souza, N. A. Quim. Nova **2007**, 30, 1026. [CrossRef]

14. Meneghel, A. P.; Júnior, A. C. G.; Strey, L.; Rubio, F.; Schwantes, D.; Casarim, J.; Quim. Nova **2013**, 36, 1104. [CrossRef]

15. Alves, V.N.; Coelho, N. M. M.; Microchem. J. **2013**, 109, 16. [CrossRef]

16. Fritzen-Garcia, M. B.; Souza, A. J.; Silva, T. A. G.; Souza, L.; Nome, R. A.; Fiedler, H. D.; Nome, F. J.; Colloid Interface Sci. **2006**, 296, 465. [CrossRef]

17. Simonin, J. P.; Chem. Eng. J. **2016**, 300, 254. [CrossRef]

18. Weber, W. J.; Morris, J. C.; J. Sanit. Eng. Div. 1963, 89, 31. [Link]

19. Lopes, E. C. N.; Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R.; J. Colloid Interface Sci, **2003**, 263, 542. [CrossRef]

20. Carmo, S. N.; Neto, J. A. S.; Alves, V. N.; Coelho, L. M.; Coelho, N. M. M.; Br. J. Anal. Chem. **2019**, 6, 27. [CrossRef]

21. Marques, T. L.; Alves, V. N.; Coelho, L. M.; Coelho, N. M. M.; Bioresources **2013**, 8, 2738. [CrossRef]

22. da Silva, J. E.; Rodrigues, F. I. L.; Pacífico, S. N.; Santiago, L. F.; Muniz, C. R.; Saraiva, G.D.; Nascimento, R. F.; Sousa Neto, V. O.; Rev. Virtual Quim. **2018**, 10, 1248. [CrossRef]

23. Altino, H. O. N.; Costa, B. E. S.; Cunha, R. N.; J. Environ. Chem. Eng. **2017**, 5, 4895. [CrossRef]

24. Giles, C. H.; Smith, D.; Huistson, A.; J. Colloid Interface Sci. **1974**, 47, 755. [CrossRef]

25. Thompson, M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R.; Pure Appl. Chem. **2002**, 74, 835-855. [CrossRef]

26. Dias, R. F. C.; Felisberto, R.; Ramos, A. F.; Faria, R. R.; Diaas, F. M. F.; Satzger, D. R. C.; Revista Processos Químicos **2019**, 13, 11. [CrossRef]

Bruno E. S. Costa[1,2*], Nívia M. M. Coelho[2] & Luciana M. Coelho[1]

[1]Departamento de Química – Unidade Acadêmica Especial de Química, Universidade Federal de Catalão. Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário, 75.704-020, Catalão – GO.

[2]Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Campus Santa Mônica, 38.400-902, Uberlândia – MG.

*E-mail: brunoeliassantos@yahoo.com.br

Industrial Ecology and Knots Solid Waste of a Pulp Mill

Thiago S. Ramos, Fernando S. Santos
& Hamilton M. Ramos

Os rejeitos de nós são inevitáveis durante a conversão da madeira em polpa dentro do digestor contínuo no processo kraft. No estágio de cozimento ocorre impregnação parcial e consequentemente perda de fibras, assim como danos ambientais. Este trabalho analisa a viabilidade da mistura dos nós com cavacos virgens na alimentação do digestor, aumentando a vida útil do aterro industrial, provendo ganho econômico e ambiental, com base nos princípios da ecologia industrial e produção mais limpa. O sistema de reuso proporcionou um ganho de 781.87 quilogramas por hora de fibras, demonstrando a viabilidade para o reuso dos nós.

Palavras-chave: *cavacos de madeira; celulose; fibras.*

Knots wastes are inevitable during the wood convertion in pulp inside the continuous digester of kraft process. In cooking stage, partial impregnation occurs and consequently lose fibers, as well as environmental damage. This work analyzed the feasibility of knots and virgin chips mixing to continuous digester feed, increasing the useful life of the landfill, providing economic and environmental gains, based in industrial ecology and cleaner production principles. The reuse system provides a gain of 781.87 kilograms per hour of fibers, demonstrating the feasibility for knots reuse.

Keywords: *wood chips; cellulose; fibers.*

Introduction

The production process of cellulose pulp worldwide called Kraft is characterized by the continuous cooking. Through delignification of wood chips from solution with sodium hydroxide and sodium sulfide, Asahel Knowlton Eaton obtained in 1870 and 1871 the first patents of this process[1].In comparison with other methods, better mechanical properties of the pulp were observed. The first evidence of use in a factory goes back to 1885 in Sweden with wood from Scandinavia, the resulting paper presented greater resistance, receiving the name Kraft derived from the Swedish word resistance[2].

The process shows maximum energy efficiency capacity and minimum chemical losses, mostly incorporated into the solids wastes during the process, with 96% to 97% recovery of chemical reagents. Likewise, a modern cellulose mill can be self-sufficient energetically, from wood dissolved in black liquor (liquor resulting from cooking), because the dissolution of fiber can be converted into biofuel[3].

During the continuous cooking process, part of the wood chips has little impregnation and consequently difficulty in delignification, originating the solid wastes known as knots. Due to the presence of black liquor from cooking, reuse to be reincorporated in the digester is economically viable4. This article aims to study the fibers and environmental gain from the reuse of knots instead of discarding it in the industrial landfill, increasing the useful life of the landfill and consequently contributing to the conservation of natural resources.

INDUSTRIAL ECOLOGY

Some productive strategies are being incorporated in the industries in order to reduce the negative effects of their activities on the environment, even allowing, for financial opportunities through these new processes[5]. A new direction for manufacturing, prioritizing waste minimization, the efficient use of raw materials is seen as one of the main alternatives, and industrial ecology can help new productive dynamics[5,6].

The work developed by Jay Forrester at Massachusetts Institute of Technology can be considered as one of the pioneers in terms of industrial ecology. Started between the 1960 and 1970, this work was one of the precursors, analyzing the world as a series of connected systems and simulating trends of environmental degradation. Which allowed observing the current industrial model as unsustainable[7].

In the late of 80s, Robert Ayres used the concept of industrial metabolism to define the process composed of inputs and outputs. Presenting materials and energy as input, and products and waste as output. Applying the input and output flowchart methodology, the existence of some inefficient industrial processes was detected, and these resulted in waste and pollution[7].

Influenced by industrial metabolism, from 1990, industrial ecology became an important topic, gaining a prominent place in industrial decisions[8]. Even presenting good indicators when implemented in the industry, industrial ecology can encounter institutional obstacles during the process operationalization phase, thus, inadequate procedures must be avoided to obtain satisfactory results[9].

Currently industrial ecology has been incorporated into industries with other environmental-based streams, including cleaner production. Although defined by some authors as complementary and convergent, both currents present some differences[8].

Cleaner production aims to decrease waste generation and manufacture products with less environmental impact at the end of their life cycle. Conventional technologies, also called end-of-pipe, seek to understand waste management after your generation, with no efficiency[5]. Cleaner production has contributed to waste management during industrial processes, directly contributing to industrial ecology.

Industrial ecology has been presented as an alternative for sustainable development in the productive sector5. The main goals inherent to sustainable development include, the sustainable use of resources, the preservation of human and ecological health (the maintenance of the structure and function of ecosystems) and the promotion of environmental equity[10].

Industrial ecology, cleaner production, and other tools inserted into closed processes are fundamental for the industry, showing favorable results, mainly the reduction of environmental degradation at different levels (local, regional and global) and the expansion of financial gains[11].

Industrial Mill Processes

KRAFT PULPING

The origin of the kraft pulping process is attributed to two patents by Asahel Knowlton Eaton in 1870 and 1871 for delignification of wood with sodium hydroxide and sodium sulfide[12]. In this process, all commercial types of wood can be used to produce a cellulosic pulp characterized with superior mechanical properties compared to other production processes[13].

FIBER LINE

The main stages of the pulp production process happen along the fiber line.

WOOD TRANSPORT AND PEELERS

The transport of raw material is carried out by trucks through highways, being taken in wood logs form to the mill for following processes.

Depending on the industry, the log may arrive with bark or not. If necessary, the wood will be destined primarily to peelers, because the barks do not have a significant amount of cellulose, consume a large amount of chemical reagents and the final quality of pulp is impaired. After peelers stage, the logs go to the chippers and then sieving, aiming to separate the wood chips with regular dimensions and super or under dimensioning. The sized wood chips go to the wooden patio, while the rejects can be burned in the boiler to generate steam.

DIGESTER AND BLEACHING PROCESS

The chips are carried by conveyors to the digester, where they will be mixed with the cooking liquor also known as white liquor. Such liquor is an aqueous composition of: sodium hydroxide and sodium sulfide forming the active compounds; sodium carbonate, sodium sulfate, sodium sulfite and sodium thiosulfate are compounds known as dead charge. Basically the white liquor varies due to the recovery cycle of the chemical compounds, but following the percentage[14]:

Table 1: White licor composition.

Compound	Percentage (%)
Active	
NaOH	53
Na2S	21
Dead Charge	
Na2CO3	14
Na2SO4	6
Na2SO3	3
Na2S2O3	3

In a continuous digester, the mixture between wood chips and white liquor occurs, followed by the impregnation stage. The insertion of high-pressure water vapor allows the cooking liquor to penetrate the wood, increasing the efficiency of the separation process between cellulose and lignin.

The mixture is transported to the cooking stage, remaining for 1 to 2 hours at a 150 to 170 ºC. As can be seen in the following diagram[15,16].

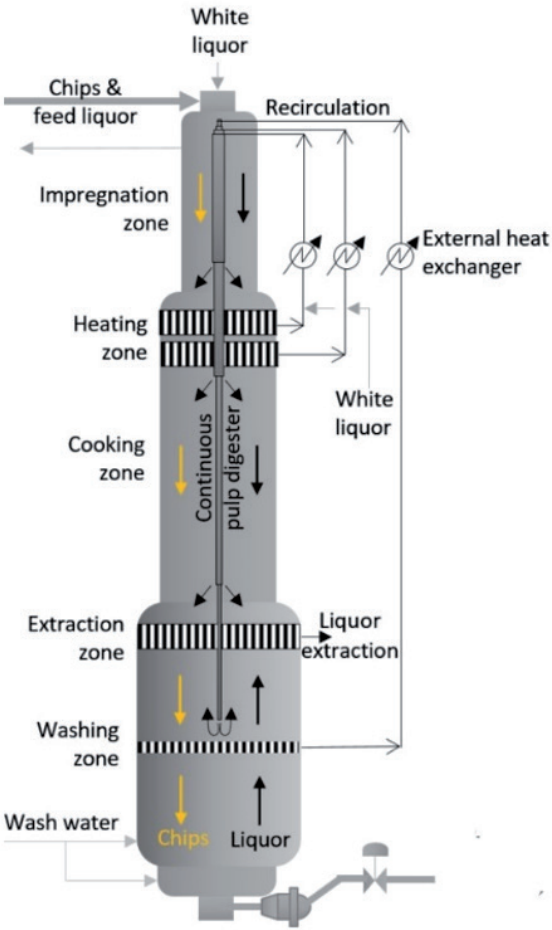


Figure 1: Continuous digester flow diagram[17].

After the cooking process, the pulp is diluted in blow tanks to follow the washing, delignification and depuration[18]. Bleaching aims to remove residual lignin and hexenuronic acids from cooking to bring the white characteristic to celulose. To avoid the use of chemical compounds with chlorine ("Total Chlorine-Free" bleaching), modern cellulose industries normally use oxygen as the first stage of bleaching[19].

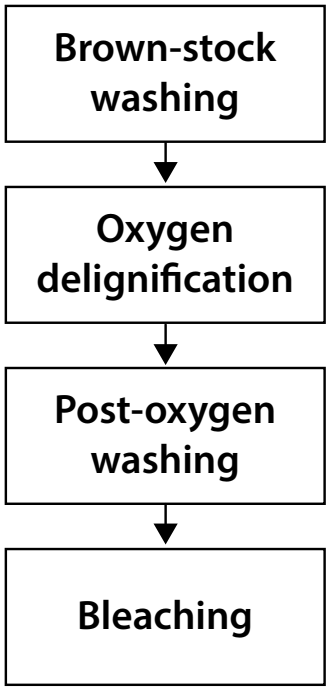


Figura 2: Delignification to bleaching processes[20].

The sequential steps to reach the final product include evaporation, recovery boiler and drying.

KNOTS SOLID WASTE

They are unavoidable residues from the conversion of wood into cellulose and are found in the depuration stage, after cooking process and before the bleaching process. It comes from the difficulty of cooking and under or oversized eucalyptus wood chips, containing little impregnation and consequently partially delignification in cooking process.

The content of knots depends directly of Kappa number of the pulp resulting from cooking. For numbers between 14 and 16 the content is much lower than cooking with numbers between 17 and 19. With these usual ranges, in modern continuous digesters, the content can vary from 0.4 to 1%. The knots still contain amounts of residual alkali

and due to partial cooking, losses of fractions of the lignin contained in wood were released. As the waste is partially delignified, reuse for cooking is benefited[4].

Low alkaline charges and short periods of time during cooking are sufficient for the release of the fibers, causing the transformation of knots into cellulose before wood chips inside the digester. If the knots are not well mixed with the virgin chips, knot accumulation may occur in certain areas. The fibers are released quickly due to the transformation of the knots into cellulose, occurs a difference in volume and the wood chips column can change in your displacement, causing clogging.

KNOTS REUSE WITH VIRGIN WOOD CHIPS

Due to residual impregnation the cooking yield is high, in the range of 60 to 70%, varying according to alkaline charges and cooking conditions. The Kappa number of knot pulp is low (10 to 12), but close to the pulp number with virgin wood chips (16 to 19)[21].

The solubility in 5% NaOH (S5) for a virgin wood chips pulp after cooking is between 11 to 13%, while the pulp resulting from cooking the knots is between 9 to 10%. Although cellulose degradation of knots in a large concentration of alkali causes yield loss, cellulose is able to resist the excess[21].

With the re-cooking process with virgin wood chips, the final cellulose has no altered quality. The pulp originated has less viscosity and greater apparent specific volume, however, due to the low percentage the results of cellulose tests are not affected.

Material and Methods

During the process the knots was sent from depuration to wood chips pile to feed the continuous digester, between January/2016 and August/2017. At first, mechanical problems were observed with the conveyor belt, the presence of two straps generated instability and one skirt under the other. To solve the problem, the knots were mixed with the pile wood chips.

Knots from depuration were purged for one hour in an empty bucket, quantified at 1760 kilograms, which had a production of 3980 ADT per day, 5% consistency on line 1 and line 2, as well as a rejection rate of 13.5%. Laboratory cooking was designed to determine: depurated yield, waste, total yield, Kappa, viscosity, solids, residual alkali and pH.

The fiber gain for each hour of discarded knots solid waste can be expressed as:

$$Fiber\ gain = Yield\ x\ Mass\ x\ Loss \quad (1)$$

Where, Fiber gain = fiber gain after the cooking; Yield = percentage of depurated yield after the cooking; Mass = Amount purged for one hour;Loss = System loss percentage.

Results and Discussion

Table 2 presents the results after cooking in laboratory, comparing the data of virgin chips and knots. Yield is understood as the efficiency of continuous cooking due to cellulosic degradation. Kappa number is the amount of residual lignin contained in the cellulose fiber. Viscosity refers to the degree of fiber degradation. Residual alkali concentration is important to keep compounds dissolved, your variation extends the cooking time or impairs uniformity.

Table 2: Laboratory cooking.

	Knots	**Virgin Chips**
depurated yield %	47.26	53.11
Waste %	0.1453	0.0105
Total yield %	47.40	53.12
Kappa	10.83	13.31
Viscosity cm^3/g	771	1176
Solids %	26.65	23.56
Residual alkali g/L	23.08	4.78
pH	13.51	12.73

FIBER GAIN

The loss of efficiency in a cellulose plant is approximately 6% in all short fiber kraft cooking, being calculated in the drying stage. With the yield observed at 47.26% and the amount of knots from depuration at 1760 kilograms per hour, the gain in fibers was 781.87 kilograms per hour.

DISCARDED VOLUME

The volume expressed in m³ of the knots solid waste generated between January 2016 and August 2017 can be seen below.

Table 3: Discarded volume between 2016 and 2017.

Month	2016	2017
January	105.43	0.0
February	75.95	40.24
March	117.85	110.94
April	124.30	39.80
May	155.56	23.63
June	92.94	13.01
July	73.93	2.02
August	84.91	2.74
September	99.05	
October	53.91	

Conclusion

Due to the tropical climate, the cultivation of wood species to feed the system is favorable, however, brings greater production of solid wastes, such as knots, which were addressed in this article. From January 2016 to August 2017, 1216.21 m³ of knots were sent to feed the continuous digester, showing effective reuse instead of landfill disposal.

The methodology industrial waste reuse is part of the industrial ecology and cleaner production principles, observing the industrial ecosystem and the interaction with the surrounding environment. At the same time generates economic return, brings consertion to environment.

References

1. Sjohlm, E. Characterisation of Kraft pulps by size-exclusion chromatography and Kraft lignin samples by capillary zone electrophoresis, Thesis (Chemical Engineering PhD) - Royal Institute of Technology, Stockholm, **1999**, 82.
2. Correia, F. M. Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor, Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, **2010**, 132.
3. Clayton, D. W. The chemistry of alcaline pulping, The pulping of wood, New York: McGraw Hill, **1969**, 1, 8, 347-438.
4. Foelkel, C. Individualização das fibras da madeira do eucalipto para a produção de celulose kraft, Eucalyptus Online Book & newsletter, ABTCP, **2009**.
5. Teixeira, M.G. and César, S.F. Ecologia industrial e eco-design: requisitos para a determinação de materiais ecologicamente corretos, Revista Design em Foco, **2005**, 2, 1, 51-60.
6. Giannetti, B.F; Almeida, C.M.V.B.; Bonilla, S.H. Implementação de eco-tecnologias rumo à ecologia industrial, RAE-eletrônica, **2003**, 2, 1, 1-19.
7. Garner, A. Industrial Ecology: An Introduction, National Pollution Prevention Center For Higher Education, **1995**.
8. Marinho, M.; Kiperstok, A. Ecologia industrial e prevenção da poluição: uma contribuição ao debate regional, Bahia análise & dados, **2001**, 10, 4, 271-279.
9. Trevisan, M.; Nascimento, L.F.; Madruga, L.R.R.G.; Neutzling, D.M.; Figueiró, P.S.; Bossle, M.B. As influências da institucionalização organizacional na operacionalização da ecologia industrial: possíveis facilidades e obstáculos, Revista da administração da Universidade Federal de Santa Maria, **2012**, 5, 683-698.
10. Boulding, K. General Systems Theory-The Skeleton of Science, Manegement Science, **1956**,197-198.
11. Begens, M. Ecology: lndividual, Populations and Communities, London: Blackwell Press, **1991**.
12. Eaton, A. K. U.S. pats 106, 143. **1870**.
13. Kleppe, P. J. Kraft pulping. Tappi, **1970**, 53, 1, 35-47.
14. Fernandes, N. C. P. Modelização de um Digestor Contínuo de Cozimento Kraft, Tese (Doutorado) - Universidade de Coimbra, departamento de engenharia química, Coimbra, **2007**, 317.
15. Macedo, J. C. F. Análise Térmica e Ambiental da Queima do Lodo Primário da Fabricação de Papel e Celulose em Caldeira de Biomassa à Grelha, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá UNIFEI, Programa de Pós-Graduação em Ciências em Engenharia Mecânica, Itajubá. **2006**, 196.

16. Reis, H. M. Análise Exergética e Ambiental do Processo de Obtenção do Licor de Cozimento Kraft para Extração de Celulose, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá UNIFEI, Programa de Pós-Graduação em Ciências em Engenharia Mecânica, Itajubá. **2013**. 140.

17. Rahman, M. Avelin, A. Kyprianidis, K. Jansson, J. Dahlquist, E. Model based Control and Diagnostics strategies for a Continuous Pulp Digester, Conference Paper. **2018**.

18. Hocking, M. B. Handbook of Chemical Technology and Pollution Control. Academic Press, **2006**, 3.

19. Bouiri B. and Amrani M. Elemental chlorine-free bleaching halfa pulp, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2010**, 16, 587–592.

20. Gavrilescu D. Solid waste generation in Kraft Pulp Mills, Environmental Engineering and Management Journal, **2004**, 3, 399-404.

21. Folkel, C. Resíduos sólidos industriais da produção de celulose kraft de eucalipto, Eucalyptus Online Book & newsletter, ABTCP, **2007**.

Thiago S. Ramos*[1], Fernando S. Santos[2] & Hamilton M. Ramos[3]

[1]Department of Environmental Engineering, Federal University of Lavras, Minas Gerais, Brazil.

[2]Formation Center in Technosciences and Innovation, Federal University of Southern Bahia, Bahia, Brazil.

[3]Fiber line, Suzano Pulp and Paper Três Lagoas, Mato Grosso do Sul, Brazil.

*E-mail: thiagosr9@hotmail.com

Avaliação da Resina Epóxi Aplicada em Revestimento para Tubulações Aço-Carbono Expostos em Água Produzida na Produção de Petróleo

Helmut Piper, Josiane D. V. Barbosa,
Joyce B. Azevedo & Pollyana S. M. Cardoso

Dutos de transporte utilizados por petroquímicas apresentam problemas de corrosão e os revestimentos a base de epóxi são opções para diminuir estes efeitos. Neste trabalho, foram analisadas amostras de revestimentos a base de epóxi em duas formas distintas: pó e componente líquido. A preparação das amostras seguiu a norma ASTM D 4417 e foram submetidas a ensaios de arrancamento e caracterização térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG). Para aproximar os ensaios da aplicação em campo, foram realizados testes de exposição das amostras em água produzida na produção de petróleo. Os testes em água produzida em petróleo mostraram que os revestimentos não são eficientes neste ambiente. A caracterização térmica indicou que o revestimento na forma em pó apresenta maior estabilidade térmica.

Palavras-chave: *epóxi; revestimento; propriedades térmicas; adesão.*

Transport pipelines used by petrochemicals have corrosion problems and epoxy coatings are options to reduce these effects. In this work, samples of epoxy coatings in two different forms were analyzed: powder and liquid component. Sample preparation followed the ASTM D 4417 standard and were subjected to pullout tests and thermal characterization by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG). To approximate the tests of application in the field, tests of exposure of the samples in water produced in the production of oil were carried out. Tests on oil-produced water have shown that coatings are not efficient in this environment. The thermal characterization indicated that the coating in powder form has greater thermal stability.

Keywords: *epoxy; coating; thermal properties; adhesion.*

Introdução

Historicamente as indústrias químicas sofrem com a degradação acelerada de seus equipamentos e estruturas metálicas, sendo a corrosão a principal responsável. A utilização de insumos oxidantes é um dos principais fatores para o início e intensificação dos processos corrosivos. Assim, a corrosão é um dos maiores desafios enfrentados pelas indústrias químicas de todo mundo[1].

Estudos realizados em empresas no setor petroquímico têm mostrado que os dutos de transporte em atividade no país apresentam sérios problemas de corrosão interna e formação de depósitos, tanto orgânicos como inorgânicos. A extensão e gravidade destes problemas estão relacionadas ao tipo de produto transportado, condições de operação e localização, implicando em manutenção periódica dos mesmos e causando sérios prejuízos, tanto do ponto de vista do processo em si, como pela necessidade de interrupção de atividade[2].

Para diminuir os efeitos da corrosão em dutos, optou-se até recentemente pela utilização de tubulações de ligas de aços especiais ou ligas de aços inoxidáveis. No entanto, está ainda é uma solução cara e um dos desafios é buscar alternativas para substituir a utilização destes componentes e reduzir custos. Novas alternativas para especificação de tubulações estão sendo adotadas, principalmente utilizando tubulações de aço carbono com revestimentos internos[3].

Diversos tipos de revestimentos estão sendo propostos, entre eles, o uso de revestimentos orgânicos é uma das abordagens mais importantes para minimizar a enorme perda por corrosão. Os revestimentos internos a base de epóxi, principalmente devido ao seu baixo custo, facilidade de aplicação e alta resistência a corrosão, está entre as principais opções de revestimentos internos de tubulações[4-5].

Para o uso em revestimento interno de dutos é bastante comum utilizar a resina a base de Bisfenol F, também conhecida comercialmente como Novolac. Esta resina apresenta reticulações na sua estrutura o que proporciona maior resistência térmica, química e elevada dureza[6]. Esta resina, quando aplicada em tubulações internas, pode ser aplicada por dois métodos. Os mais utilizados oferecidos pelas empresas que prestam esses serviços realizam a aplicação em oficina apropriada utilizando: jateamento, pré-aquecimento, aplicação do epóxi em pó através de deposição eletrostática e cura em estufa e em caso de reparo a opção in loco, que é a aplicação manual de epóxi líquido junto com catalisador.

Muitos estudos avaliam o efeito do epóxi como revestimento, no entanto, não encontra-se na literatura estudos comparativos entre as formas de aplicação desta resina[2,7-11]. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a aderência e propriedades térmicas de revestimentos orgânicos a base de epóxi em tubulações de aço carbono utilizadas na indústria do petróleo utilizando duas formas de aplicação.

Estes revestimentos também foram avaliados em ambiente relevante, para tanto realizou-se teste de exposição das amostras em água produzida. A água é um subproduto da produção do petróleo e gás gerado durante o processo de separação. Esta água aprisionada nas formações subterrâneas é trazida à superfície, durante as atividades de produção, juntamente com o petróleo e o gás extraídos. Entre os aspectos que se destacam está a complexidade da sua composição e seus elevados volumes produzidos[12-13].

Conforme Thomas et al.,[14] a água produzida associada à extração de petróleo pode ter origem em acumulações de água, chamadas de aquíferos, que podem estar adjacentes às formações portadoras de hidrocarbonetos ou pode ser devida à água injetada em projetos que visam aumentar a recuperação de óleo. A qualidade da água produzida está intimamente ligada a composição do petróleo, sendo que os principais compostos constituintes são óleo, minerais e gases dissolvidos da formação geológica, compostos químicos residuais da produção, sólidos da produção, e microrganismos[15].

Metodologia

MATERIAIS

Para realização dos recobrimentos foi utilizada uma resina epóxi do tipo Bisfenol F de nome comercial Novolac IPC ME-35, fornecida pela Empresa Nova Coating. Segundo o fabricante, está resina é recomendada para aplicações onde se tem alta temperatura e pressão, na presença de H_2S, CO_2, CH_4, petróleo bruto, água do mar, salmoura, óleo de malas e ácidos utilizado para operações de perfuração[16]. Esta resina foi utilizada na forma líquida e em pó.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram confeccionados corpos de prova com aço-carbono 1020 e dimensões 80 x 80 x 3,2 mm. Para aplicação do revestimento, as superfícies dos corpos de prova foram descontaminadas através de jateamento com grau de limpeza As 21/2, conforme norma NACE N° 2/SSPC-SP 10[17]. Antes da aplicação dos revestimentos, os corpos de prova foram inspecionados quanto a presença de escorias de soldagem e defeitos de fabricação.

Para as amostras onde foi realizado o revestimento com epóxi em pó, foi necessário um pré-aquecimento até 100°C e então o *coating* foi aplicado manualmente. A aplicação foi executada em 5 corpos de prova através de uma pistola utilizada para aplicação manual do pó eletrostaticamente sobre a peça aquecida. Logo após aplicação as peças foram curadas em estufa por 24 horas a 100°C. Nas amostras onde foi utilizado o epóxi líquido, o *coating* também foi aplicado manualmente em 5 corpos de prova e logo após aplicação, as peças foram para cura na temperatura ambiente por 24 horas.

EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS EM ÁGUA PRODUZIDA

Para avaliar o comportamento do revestimento, em condições similares a realidade de aplicação, foi realizado um teste de longa duração a exposição em água produzida. A água produzida utilizada neste estudo foi obtida de um poço de produção de petróleo na região do Recôncavo da Bahia. Antes da exposição das amostras foram realizadas análises físico-química e química da água produzida. Para a determinação do pH utilizou-se o método EN029 QGI, os cloretos e sulfatos foram determinados pelo método EN 138 QGI (EPA 300.1-1); o Bário, Cálcio, Ferro e Sódio foram determinados pelo método EN 301 ESP (EPA 6010B/3010A); a alcalinidade total por EM 003 QGI (SMEWW 2320A/B); para salinidade utilizou-se EN 151 QGI e para os sulfetos o método EN 155 QGI (SMEWW 4500- S F).

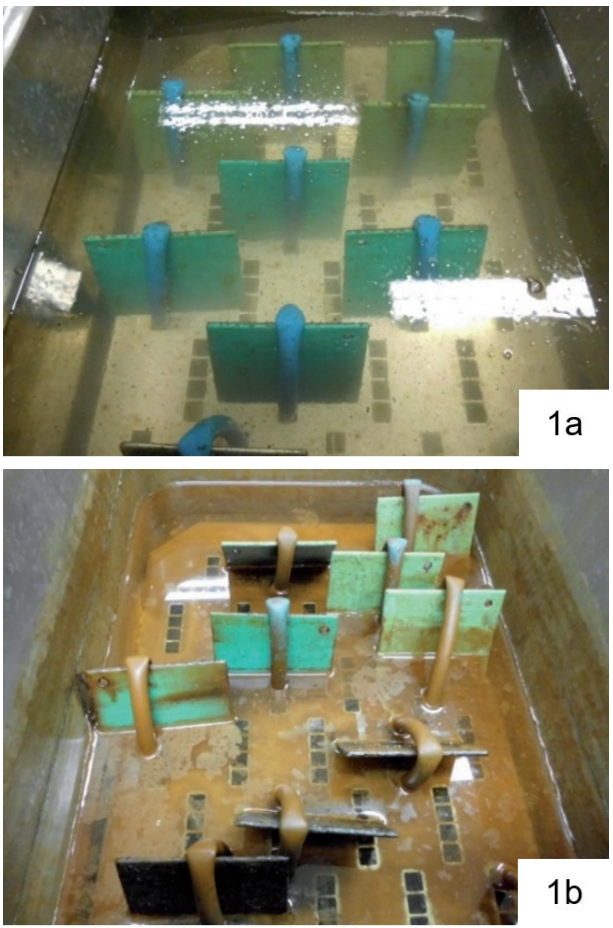


Figura 1: Amostras revestidas com epóxi em submersas em água produzida. (a) Início da exposição; (b) Após 30 dias de exposição.

As amostras, com recobrimento de epóxi liquido e em pó, foram totalmente submersas na água produzida em equipamento de banho Maria micro processado, da marca Quimis, modelo 6215M2 (Figura 1). Utilizou-se uma temperatura de 90°C durante 12 horas e então a água produzida foi resfriada durante as próximas 12 horas. Este ciclo foi reproduzido durante 30 dias.

ENSAIO DE ADESÃO

A adesão dos revestimentos foi caracterizada pelo ensaio de *pull-off*. A análise foi realizada nas amostras, sem e com exposição à água produzida nas duas formas de epóxi (líquido e em pó). Neste ensaio, realizado conforme norma ASTM D4541 [18], é possível mensurar a tensão de ruptura da interface formada entre as superfícies. As amostras foram submetidas ao ensaio em uma máquina universal de ensaio da EMIC modelo DL2000, com velocidade de 2mm/min.

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A caracterização térmica dos revestimentos, antes da exposição à água produzida, foi realizada através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA). Da superfície dos corpos de prova foram retiradas amostras dos tipos de epóxi estudados.

Os testes de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizados em equipamento da NETZSCH modelo: DSC 200F3, com taxa de aquecimento de 20°C/ min até alcançarem 590°C e resfriados com taxa de 10°C/min até 30°C. Os testes de análise termogravimétrica (TGA) foram realizados em analisador térmico da Shimadzu modelo: TGA-50H, com razão de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de nitrogênio com vazão do gás de 100 mL/min e faixa de temperatura do ensaio de 25 - 1000°C.

Resultados

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E QUÍMICA DA ÁGUA PRODUZIDA

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise da água produzida.

Tabela 1: Análise físico-química e química da água produzida

Ensaio	Resultado
pH	6,65
Cloretos	20800 mg/L
Sulfatos	50,6 mg/L
Bário (Ba) total	13,7 mg/L
Cálcio (Ca) total	3330 mg/L
Ferro (Fe) total	19,8 mg/L
Sódio (Na) total	12300 mg/L
Alcalinidade total	195 mg/L CaCO3
Salinidade	<0,1/0,1
Sulfetos	<0,04 mg/L

A composição da água produzida é complexa e variada, sua qualidade depende da composição do petróleo, sendo que os principais componentes são óleo, minerais dissolvidos da formação, compostos químicos residuais de produção, sólidos da produção, gases dissolvidos e microrganismos [19]. Sendo que a corrosão está associada aos cloretos e a incrustação aos sulfatos e carbonatos[20].

A água produzida utilizada neste estudo apresentou os valores de pH de 6,65, sendo este classificado como ácido, uma grande quantidade de Cloretos 20800 mg/L, e os Sulfatos com 50,6 mg/L, valores que contribuem para a corrosão[19-22].

Ressalta-se a importância da caracterização da água produzida utilizada considerando-se os objetivos do estudo e os parâmetros físico-químicos que influenciam no processo de corrosão dos tubos recobertos aos quais foram avaliados. A obtenção de uma estimativa real do pH na fase de água é um dos aspectos mais importantes na avaliação de corrosão de poços de petróleo e gás. Para os casos com apenas água condensada esta deve incluir uma avaliação do aumento do pH da água de condensação, devido ao

bicarbonato produzido pela corrosão. A química da água e, portanto, o pH resultante pode alterar consideravelmente a taxa de corrosão[21].

Segundo Henriques[3], a presença de cloretos na água produzida provoca a corrosão interna de tubulações e equipamentos de processo. O mecanismo de corrosão ocorre principalmente pela ruptura do filme passivo pelo íon cloreto (Cl^-), provocando pites, alvéolos ou pequenas cavidades.

ENSAIO DE ADESÃO

A Figura 2 apresenta os resultados de tensão de ruptura (*pull-off*) obtidos no ensaio para avaliação da resistência de aderência a tração das amostras revestidas com epóxi em pó e na forma líquida, antes e após exposição à água de produção.

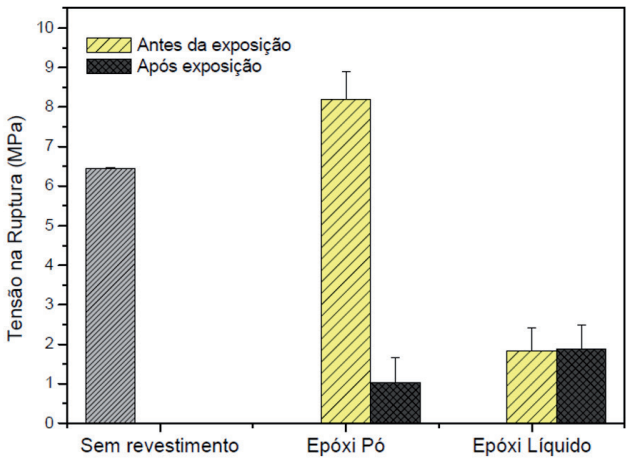


Figura 2: Tensão de ruptura (pull-off) das amostras com revestimentos epóxi antes e após exposição.

As amostras revestidas com epóxi em pó antes da exposição na água produzida apresentaram melhores resultados quando comparadas as demais. A presença do revestimento em pó aumentou em aproximadamente 21,4% a tensão de *pull-off* quando comparada a amostra sem revestimento. No entanto, o mesmo resultado não foi observado para a amostra com o revestimento líquido. Nestas amostras verifica-se uma queda significativa quando comparada as demais, possivelmente pelo efeito degradativo que o ambiente com água produzida causou nestas amostras.

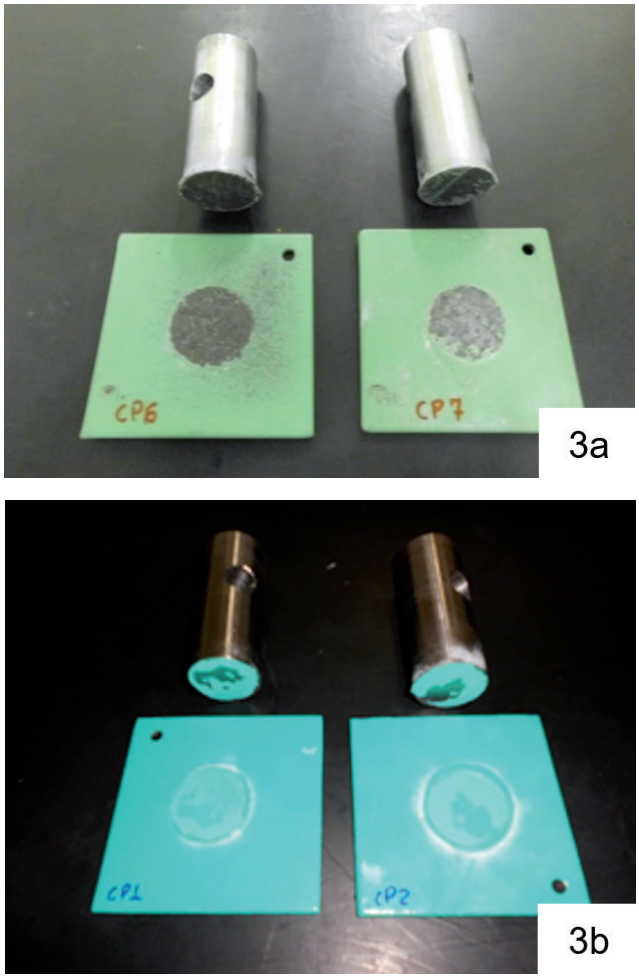


Figura 3: Amostras após ensaio de arrancamento, antes da exposição a água produzida: (a) Epóxi em pó; (b) Epóxi líquido

Na Figura 3 é possível visualizar a superfície das amostras com os dois tipos de aplicação (pó e líquido) após o teste de arrancamento, antes da exposição ao ensaio com água produzida. As falhas ocorridas no teste de *pull off* podem ser adesivas ou coesivas. Em ocorrendo uma falha adesiva a tinta pode ser totalmente ou parcialmente destacado do substrato.

A falha coesiva por sua vez ocorre quando a tinta não é destacada, o rompimento ocorre dentro da própria camada de tinta [23]. Observa-se que o arrancamento na amostra com epóxi aplicado em pó (3a) e na amostra com epóxi aplicado na forma líquida (3b) ocorrem através de uma falha adesiva.

No entanto, em recobrimentos com resina epóxi contendo partículas, estudos mostram que a presença de pequenas partículas tende a ocupar pequenos vazios formados por retração local durante a cura da resina epóxi e atuam como uma ponte interconectando moléculas. Isso resulta em menor volume livre, aumentando a densidade da reticulação do polímero, o que melhora a adesão. Isto pode justificar os melhores resultados obtidos com o epóxi na forma de pó [24-26].

Para aplicações de recobrimentos epóxi na forma líquida, a literatura indica que a aplicação de tintas pode resultar em uma metodologia de aplicação com pouca uniformidade e reprodutibilidade, resultando em um acabamento superficial factível a proporcionar falhas na adesão entre os materiais [2].

Quando submetidas em água produzida, os valores de tensão diminuíram significativamente, sendo que as amostras com epóxi em pó foram mais influenciadas pelo meio. No entanto, apenas nas amostras onde foi aplicado o revestimento líquido que observou-se sinais de corrosão pontuais. Segundo Zhang et al.,[27] a presença de água no ambiente deteriora as propriedades térmicas e mecânicas das resinas epóxi utilizadas como revestimento, assim como pode contribuir no início do processo de corrosão do substrato, delaminar o revestimento e destruir a aderência.

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As amostras de epóxi foram submetidas ao ensaio de DSC. Na Figura 4 observou-se em detalhe a mudança de linha de base caracterizando a temperatura de transição vítrea (Tg) das amostras. A amostra de epóxi em pó apresentou uma menor Tg (60,5°C) quando comparada a amostra na forma líquida (107,4°C). O que pode indicar que a amostra em pó tem o processo de gelificação (início do processo de cura) em temperaturas menores que a amostra líquida. Este comportamento pode justificar os melhores resultados nas propriedades de adesão do epóxi em pó. O pré aquecimento a temperatura de 100°C durante a preparação das amostras foi suficiente, nesta amostra, para iniciar a formação de ligações cruzadas, melhorando o ancoramento entre o revestimento e o substrato. Segundo Costa et al.,[28] após a gelificação, a mobilidade das cadeias poliméricas é reduzida devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas, o que melhora as propriedades mecânicas do material.

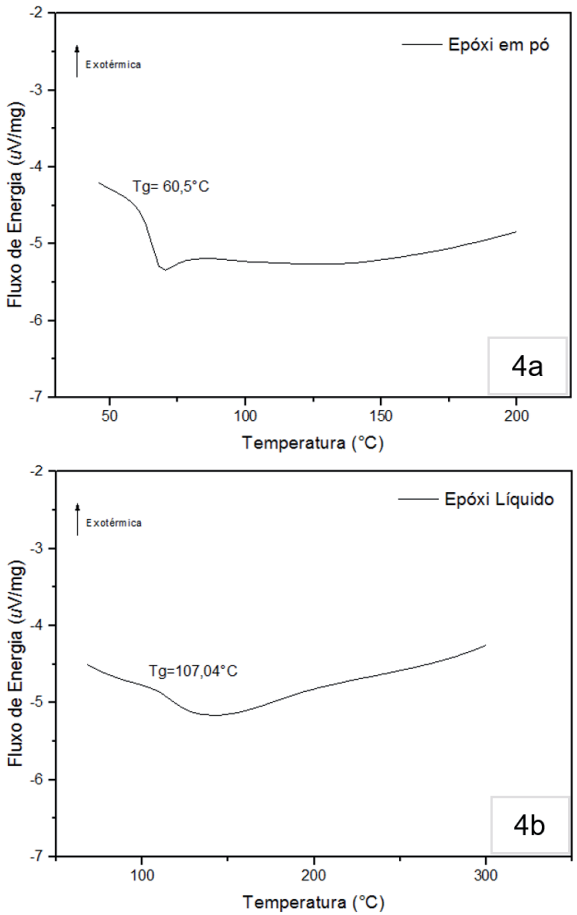


Figura 4: Curva DSC dos revestimentos. Detalhe da temperatura de transição vítrea (Tg): (a) Epóxi em pó; (b) Epóxi líquido

A Figura 5 mostra as curvas de perda de massa em função da temperatura para as amostras de revestimento epóxi em pó e líquido. Observa-se que o epóxi em pó

apresenta maior estabilidade térmica, a perda de massa desta amostra inicia-se em 278,7°C enquanto que no epóxi líquido a perda de massa é iniciada em 103,4°C.

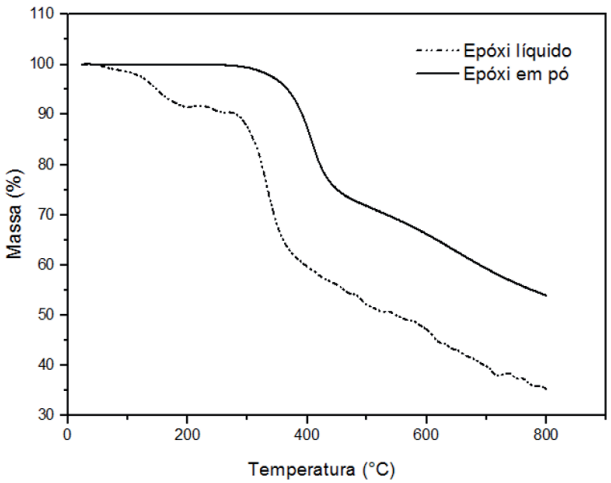


Figura 5: Curvas TG dos revestimentos epóxi em pó e líquido

O epóxi em pó apresenta dois eventos de perda de massa. O primeiro evento, ocorre entre 278,7 e 494,2°C. Observa-se, neste evento, uma perda de massa de 27,7% que acontece em uma taxa de decomposição de 1,3%/min. Um segundo evento de perda de massa, de 14,1% é observada entre 494,2 e 737,2°C. A literatura indica que a perda de massa do epóxi está associada a eliminação de água, solventes e em maiores temperaturas a decomposição de segmentos de cadeia na estrutura reticulada da resina polimérica [29-30].

Na amostra de epóxi líquido são observados quatro eventos de perda de massa. Inicialmente, nos eventos I e II, é observada a eliminação de água e solventes entre 103,4 e 284,7°C. A partir de 284,7°C ocorre a maior percentual de perda de massa de 54,4%, a partir desta temperatura o polímero já sofre reticulação e assim a degradação observada deve-se a decomposição dos segmentos reticulados [31-32].

Conclusão

Pode-se verificar que o tipo de aplicação do revestimento (pó ou líquido) tem influência direta nas propriedades térmicas e adesivas do substrato. Verificou-se que o revestimento na forma em pó apresentou melhor adesão, resultando em melhores propriedades no teste de arrancamento. Os testes em água produzida mostraram que os revestimentos não são eficientes neste ambiente. Através da caracterização térmica dos revestimentos, pode-se verificar que o epóxi na forma em pó apresenta melhor estabilidade térmica e o processo de reticulação neste material inicia-se em temperaturas menores que o revestimento na forma líquida.

Agradecimentos

A empresa Nova Coating e ao Centro Universitário SENAI CIMATEC.

Referências

1. Roberge, Pierre R. Handbook of corrosion engineering. McGraw-Hill, **1999**.

2. Ferreira, M., Camargo Jr, S. S., Barbosa, B. M., Gomes, R. V., Lachtermacher, M. G., & Quintela, J. Propriedades mecânicas de epóxis utilizadas no recobrimento interno de oleodutos e gasodutos. Polímeros, **2002**, 12(3), 180-187.

3. Henriques, C. C. D., IX Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável. Palestra: Desafios na seleção de materiais na indústria do petróleo [acesso em 12 jan **2015**]. Disponível em: http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/apresent_petrobras_desafios_sele%C3%A7%C3%A3o_materiais_v2.pdf.

4. Piper, H., Barbosa, J. D. V., Melo, P. D. S., Silva, E., & Azevedo, J. B. Influência do processo de cura nas características mecânicas e térmicas de revestimentos poliméricos a base de resina epóxi. In: 8º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Salvador – BA, **2015**.

5. Riaz, U., Nwaoha, C., & Ashraf, S. M. Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers. Prog. Org. Coat., 2014, 77(4), 743-756. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.**2014**.01.004.

6. Moreira, W., "Compósito I", In: Associação Brasileira de Materiais Compósitos, Brasil, **2009**.

7. Buch, X., & Shanahan, M. E. R. Migration of cross-linking agents to the surface during ageing of a structural epoxy adhesive. Int. J. Adhes. Adhes., **2003**; 23(4), 261-267.0.1016/S0143-74963)00028-9.

8. Guermazi, N., Elleuch, K., & Ayedi, H. F.The effect of time and aging temperature on structural and mechanical properties of pipeline coating. Materials & Design, 2009; 30(6), 2006-2010. https://doi.org/10.1016/j.matdes.**2008**.09.003.

9. Wouters, M., Craenmehr, E., Tempelaars, K., Fischer, H., Stroeks, N., & van Zanten, J. Preparation and properties of a novel remendable coating concept. Prog. Org. Coat., 2009; 64(2-3), 156-162. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.**2008**.09.023.

10. Brostow, W., Dutta, M., & Rusek, P. Modified epoxy coatings on mild steel: tribology and surface energy. Eur. Polym. J., 2010;46(11), 2181-2189. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.**2010**.08.006.

11. Ionashiro, M. G.; Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. Araraquara, São Paulo, Editora: Giz editorial, **2004**.

12. Amini, S., Mowla, D., Golkar, M., & Esmaeilzadeh, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil–water separation (DOWS). Chem. Eng. Res. Des., **2012**; 90(12), 2186-2195.

13. Piper, H., Barbosa, J. D. V., Melo, P. D. S., Silva, E., Azevedo, J. B & Santos, E. S. Caracterização Térmica de Revestimentos Internos a Base de Epóxi Utilizados em Tubulações de Aço Carbono. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, Fortaleza- CE, **2016**.

14. Thomas, J. E; Triggia, A. A.; Correia, C. A., Fundamentos de engenharia de petróleo. Ed. Interciência, Petrobras, Rio de Janeiro, RJ, **2001**.

15. Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., & Abidin, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. J. Hazard. Mater., 2009; 170(2-3), 530-551. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.**2009**.05.044

16. Novacoating: Quadro Geral de Produtos Nova Coating. [acesso em 20 nov 2018]. Disponível em: http://novacoating.com.br/wp-content/uploads/2015/05/NC_QuadroGeralProdutos.pdf. Acessado em Novembro **2018**.

17. Norma, N. A. C. E. N° 2/SSPC-SP 10, Near white blat cleaning, Houston, USA (**2010**).

18. ASTM-D4541, Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, USA, **2009**.

19. Motta, A. R. P. D., Borges, C. P., Kiperstok, A., Esquerre, K. P., Araujo, P. M., & Branco, L. D. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. Engenharia Sanitária e Ambiental, **2013**; 18(1), 15-26. http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522013000100003.

20. Gentil, V. Corrosão, 6 ed., LTC: Livro Técnico e Científicos SA, Rio de Janeiro, **2011**.

21. Nyborg, R., CO2 Corrosion Models for Oil and Gas Production Systems. Nace Corrosion Conference, Paper 10307, **2010**.

22. Dugstad, A.; Lunde L.; Nesic S., Prevention on Pipeline Corrosion Conference. Institutt for Energiteknikk, Kjeller,Houston, Texas,**1994**

23. Serenário, Maria Eduarda Dias et al. Estudo das propriedades da tinta epóxi-Nb2O5 aplicada na indústria química. Revista Virtual de Química, **2019**, v. 11, n. 1, p. 218-236.

24. Shi, X., Nguyen, T. A., Suo, Z., Liu, Y., & Avci, R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. Surf. Coat. Technol., 2009: 204(3), 237-245. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.**2009**.06.048

25. Bagherzadeh, M. R., & Mousavinejad, T. Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na+-MMT and Cloisite 30B. Prog. Org. Coat., 2012: 74(3), 589-595. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.**2012**.02.006.

26. Bertuoli, P. T., Frizzo, V. P., Piazza, D., Scienza, L. C., & Zattera, A. J. Caracterização mecânica e de proteção à corrosão do aço carbono revestido com tinta em pó base epoxi contendo montmorilonita funcionalizada com silano. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração,2014: 11(2), 180. http://dx.doi.org/10.4322/tmm.**2014**.026.

27. Zhang, S. Y., Ding, Y. F., Li, S. J., Luo, X. W., & Zhou, W. F. Effect of polymeric structure on the corrosion protection of epoxy coatings. Corros. Sci., **2002**: 44(4), 861-869. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00091-9

28. COSTA, M. L., REZENDE, M. C., PARDINI, R. L. C. "Métodos de estudo de cinética de cura de resinas epóxi.". Polímeros: Ciência e Tecnologia., **1999**, Abr/Jun, pp. 37-44. http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281999000200011

29. Dai, Z., Li, Y., Yang, S., Zong, C., Lu, X., & Xu, J. Preparation, curing kinetics, and thermal properties of bisphenol fluorene epoxy resin. J. Appl. Polym. Sci., **2007**: 106(3), 1476 1481. https://doi.org/10.1002/app.26585

30. Wang, X., & Zhang, Q. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame

retardance. Eur. Polym. J., **2004**: 40(2), 385-395. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.09.023

31. Rosu, D., Cascavaf, C. N., Ciobanu, C., & Rosu, L. An investigation of the thermal degradation of epoxy maleate of bisphenol A. J. Anal. Appl. Pyrolysis, **2004**: 72(1), 191-196. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.05.002

32. Camino, G., Tartaglione, G., Frache, A., Manferti, C., & Costa, G. Thermal and combustion behaviour of layered silicate–epoxy nanocomposites. Polym. Degrad. Stab. **2005**: 90(2), 354-362. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.022

Helmut Piper*[1], Josiane D. V. Barbosa[1], Joyce B. Azevedo[2] & Pollyana S. M. Cardoso[1]

[1]Centro Universitário SENAI CIMATEC – Av. Orlando Gomes, 1845 – Piatã CEP: 41650-010, Salvador, BA

[2]Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - Av. Centenário, 697 – Sim CEP:44042-280, Feira de Santana – BA

*E-mail: hpiper@uol.com.br.

Uma Revisão da Teoria do Funcional de Densidade (TFD): Métodos e Aplicação em Agentes de Contraste

Mateus A. Gonçalves & Willian M. S. Borges

O presente trabalho apresenta uma revisão sobre a Teoria do Funcional da Densidade (TFD), considerado um dos métodos mais importantes para a química computacional. Abordando de forma geral as funções de base e os funcionais de troca e correlação. Como aplicação do método, será apresentado novos agentes de contraste (AC) em ressonância magnética de imagem (RMI), como por exemplo, os óxidos de ferro, que tem como caracte-rística baixa toxicidade para o organismo e demostram excelentes tempos de relaxação (T_1 e T_2).

Palavras-chave: *química computacional; RMI.*

The present work shows a literature review about one of the most important methods for computational chemistry, the Density Functional Theory (DFT). Thus, we generally ap-proach the base functions and the exchange and correlation functions. As application of the method, we show some new contrast agents (CA) in Magnetic Resonance Imaging (MRI), as for example, the iron oxides, whichare not toxic to the body and has shown excellent relaxation times (T_1 and T_2).

Keywords: *computational chemistry; MRI;*

Introdução

A química computacional consegue prever de maneira satisfatória propriedades moleculares e a natureza da ligação química. Uma linha de estudo da química computacional tem se fundamentado na mecânica quântica, que teve seu início com a equação de Schrödinger (1926), na qual determina que a função de onda quântica de um sistema contém todas as informações necessárias para determinar o estado de um sistema. Porém, esta equação possui solução analítica apenas para o átomo de hidrogênio (átomo mais simples existente), assim, para outros sistemas são necessárias algumas aproximações[1].

Seguindo essa linha, Thomas (1927) e Fermi (1927) desenvolveram uma aproximação baseada somente na densidade eletrônica, este modelo é o precursor da moderna Teoria do Funcional de Densidade (TFD) (DFT – Density Functional Theory). A TFD emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos ab initio e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. A grande vantagem da TFD sobre os tradicionais métodos ab initio (por exemplo, Hartree-Fock ou pós-Hartree-Fock) está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Esse método é utilizado para cálculos de otimização de estruturas e propriedades espectroscópicas, tais como, ultravioleta, fotoeletrônica, ressonância magnética nuclear (RMN) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). O método é capaz de descrever sistemas moleculares relativamente grandes com eficiência e custo computacional relativamente baixo, comparado aos métodos ab initio. Isso acontece, pois a TFD utiliza a densidade eletrônica (em vez da função de onda), e a integral para a repulsão de coulomb necessita ser feita somente sobre a densidade eletrônica que é uma função tridimensional, como N3, em que N é o número de funções de base. Para os métodos ab initio é necessário utilizar uma função tridimensional para cada elétron do sistema, pois o método calcula a função de onda para cada elétron e não para o sistema como um todo[1-3]. Com isso, observamos que a TFD possui como entidade básica a densidade eletrônica ($\rho(r)$), que descreve a distribuição de cargas presentes em uma determinada molécula. Essa teoria foi formulada por Khon e Sham (KS) em 1965, e é fundamentada em dois teoremas, apresentados a seguir: I- A função de onda do estado fundamental e daí todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica, $\rho(r)$. Desse modo, a densidade eletrônica de um sistema irá determinar o potencial externo v(r) e o número de elétrons N e, portanto, o próprio Hamiltoniano do sistema.

II- A energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo v(r), pode ser escrito como.

$$\boldsymbol{E_v[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho]} \qquad (1)$$

em que F é denominado funcional universal de ρ, que independe do potencial externo v(r). Substituindo-se a função densidade exata deste estado por uma outra função aproximada $\tilde{\rho}$, E_v aumenta, assim:

$$\boldsymbol{\widetilde{E} = \widetilde{E}[\widetilde{\rho}] = \int v(r)\widetilde{p}(r)d(r) + F[\widetilde{p}] \geq E_0 = E[\rho]} \qquad (2)$$

Desse modo, a energia total do sistema no método TFD é obtida utilizando a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo que permite determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos. A equação 3, mostra de maneiro simplificada e equação de Schrödinger.

$$\boldsymbol{\hat{H}\phi = E\phi} \qquad (3)$$

A resolução exata dessa equação apresenta um nível de complexidade muito elevado, tendo solução analítica apenas para o átomo de hidrogênio. Assim, para os demais átomos são necessárias aproximações para viabilizar o seu emprego[2]. Uma das aproximações mais importantes é a de Born-Oppenheimer, essa aproximação é uma divisão do hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do movimento eletrônico. Dessa forma, como a massa nuclear é várias vezes maior que a massa dos elétrons, o núcleo do átomo é congelado e considera-se apenas o movimento dos elétrons. Assim, a equação de Schrödinger é resolvida apenas para os elétrons descritos por uma

função de onda puramente eletrônica na presença de um potencial produzido pelos núcleos que assumem posições fixas no espaço[2,4].

O método TFD mostra-se capaz de geral resultados possibilitando a compreensão de sistemas com muitos átomos, mostrando-se extremamente eficiente, porém, o método depende da escolha de uma adequada função de base e apropriados funcionais. Assim, o objetivo do presente trabalho, é realizar uma revisão sobre o método TFD aplicado a agentes de contraste em RMI.

Materiais e Métodos

Foi realizada um amplo estudo utilizando buscas no banco de dados Web of Science, foi utilizado as seguintes palavras para a pesquisa: *Computational Chemistry*, *Density Functional Theory, Contrast Agents* and *MRI*. A partir dos resultados, foram selecionados os principais artigos para a confecção da artigo do revisão.

FUNÇÕES DE BASE

Os orbitais atômico resultam como solução à equação de Schrödinger quando aplicada a um átomo, assim, um orbital atômico pode ser caracterizado como uma função de onda para um elétron no átomo. Quando utilizamos aproximações para obtermos a função de onda no átomo, este termo é substituído por função de base. Dessa forma, as funções de base são combinações lineares usadas para criar os orbitais moleculares. Existem dois tipos de funções de base usadas em cálculos de estrutura eletrônica: orbitais atômicos do tipo Slater (STOs) e os orbitais atômicos do tipo gaussiana (GTOs). As funções do tipo Slater foram as primeiras funções de base criadas, elas possuem características importantes pois estão associadas a representações de orbitais hidrogenoides, a equação 4 a seguir mostra a forma das funções do tipo STOs[1,4].

$$X_{ç,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{çr} \quad (4)$$

Onde N é uma constante de normalização, são as funções harmônicas esféricas usuais e $ç = \frac{Z-W}{n}$ é uma constante. O termo Z-W representa a carga nuclear efetiva, onde W é uma constante de blindagem. Embora a parte exponencial das STOs represente bem a dependência da distância entre núcleo e elétron para o átomo de hidrogênio, elas não têm nenhum nó radial, estes são introduzidos fazendo-se combinações lineares de STOs[4]. As funções de base do tipo gaussianas (GTOs) foram criadas por Boys (1950) como uma alternativa ao uso das STOs, pelo fato de suas integrais serem mais facilmente resolvidas. As GTOs podem ser escritas em termos de coordenadas polares mostrado na equação 5[4].

$$X_{ç,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{2(n-1)-l}e^{çr^2} \quad (5)$$

Devido à eficiência computacional o uso das GTOs são largamente utilizadas como funções de base nos cálculos de estrutura eletrônica[4]. Assim, observamos pelas equações 4 e 5 que as funções de base do tipo STOs segue um comportamento exponencial x = r enquanto as funções GTOs segue um comportamento exponencial x = r2. A Figura 1 mostra o comportamento de ex das funções STOs e GTOs.

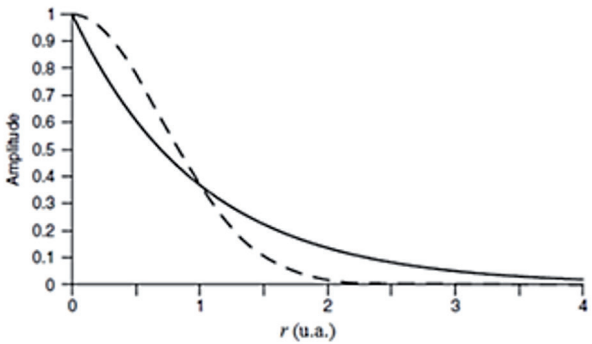


Figura 1: Comportamento de e^x, em que x = r (linha sólida, STO) e x = r^2 (linha tracejada, GTO).

Em uma ligação química, quando as ligações são formadas em moléculas, os orbitais atômicos são distorcidos (ou polarizados) pelos átomos adjacentes. Para considerar este fator, algumas funções de base possuem o valor do número quântico l (número quântico

azimutal, que representa a forma dos orbitais) maiores que os considerados na teoria elementar. Por exemplo, na formação da ligação química, o orbital s do átomo de hidrogênio passa a ter contribuição do orbital p, e os orbitais p de átomos maiores, como o Li, passam a ter contribuição dos orbitais d, e assim por diante. Essas funções são chamadas de funções de polarização. Estas funções são requisitadas usando a notação (*) ou (d, p), as quais são sinônimas. Dessa forma, para uma descrição mais exata de ânions, complexos fracamente ligados, estados excitados, e todos os sistemas moleculares onde há elétrons fracamente ligados com expansão da nuvem eletrônica, há a necessidade de utilizar as funções difusas. A inclusão das funções difusas é indicada pelo símbolo (+), significando que elas foram adicionadas nos orbitais s e p dos átomos pesados, e o símbolo (++) significa que funções difusas foram adicionadas nos orbitais s dos átomos de hidrogênio. A Tabela 1 mostra exemplos de algumas funções de base muito utilizados no método TFD[5,6].

Tabela 1: Exemplos de funções de base e seus modos de descrição dos orbitais atômicos.

Base	Modo de descrição dos orbitais atômicos
STO-3G	1 função de base com 3 funções primitivas por orbital
STO-3G*	1 função de base com 6 funções primitivas polarizantes por orbital
3-21G	1 função de base com 3 funções primitivas por orbital
6-31G	2 funções de base, uma com 3 funções primitivas e uma com 1 função primitiva
6-31++G(d, p)	Base 6-31G com funções difusas (++) e de polarização nos orbitais (d e p)
6-311++G(d, p)	3 funções de base: uma com 3 funções primitivas e duas com 1 função primitiva. Uso de funções difusa e de polarização

FUNCIONAIS TFD

Os funcionais na química computacional estão relacionados com o hamiltoniano na equação de Schrödinger. São a maior fonte de erro no método TFD, principalmente na natureza aproximada da energia de troca e de correlação. Por isso, numerosos esquemas têm sido desenvolvidos para obter formas aproximadas do funcional para esta energia, sendo que atualmente ainda há esforços na busca por funcionais mais precisos para aplicação em áreas específicas, como para sólidos e complexos [6]. Como exemplo, houve a formulação de funcionais como LDA (Local Density Appro-ximation); GGA (Generalized Gradient Approximation); dentre outros. As funcionais mPWPW91, B3LYP, MPW1K, PBE1PBE, BLYP, BP91, e PBE, foram desenvolvidos para cálculos TFD[5, 7].

Pode-se destacar o funcional B3LYP, que é atualmente um dos funcionais de TFD mais utilizado e citado na literatura[5,8,9], ele é considerado um funcional híbrido, ou seja, na sua formulação ele possui funcionais GGA de troca e correlação e que inclui uma contribuição vinda do método de Hartree Fock. O funcional B3LYP foi desenvolvido por Becke (indicado pela letra B), e é um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (sigla LYP) possuindo três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance (indicado pelo número 3)[5]. Na seção seguinte, será apresentado de maneira simplificada o formalismo do funcional de troca e correlação (XC).

FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO (XC)

Os cálculos de estrutura eletrônica, envolvem a resolução de uma série de equações consideravelmente simples que permitem substituir uma função de onda de um sistema composto de muitas partículas correlacionadas por funções de onda de partículas que não interagem entre si. Contudo, o método KS possui uma complexidade para estabelecer com exatidão a forma do funcional de troca e correlação eletrônica. Desta forma, para a realização de cálculos de estrutura eletrônica, algumas aproximações são propostas na tentativa de se obter o funcional, , que melhor atenda às necessidades do sistema a ser estudado[10].

Pode-se destacar as aproximação de densidade local (LDA) e a aproximação generalizada de gradiente (GGA) ou de gradiente corrigido. A LDA pode ser representada de acordo com a equação 6.

$$E_{XC}[n] = \int dr^3 n(r)\xi_{XC}(n(r)) \quad (6)$$

Em que E_{XC} é a energia de troca e correlação por partícula em uma densidade de elétron n(r). Com o objetivo de obter uma melhor descrição de sistemas reais faz-se o uso da aproximação GGA (Gradiente Generalizado). Assim, a GGA é um outro tipo de funcional de troca e correlação. O funcional GGA é uma melhoria aplicada aos funcionais LDA e LSDA, e foi uma implementação do gradiente de densidade, $n^{\alpha}(r)$ e $n^{\beta}(r)$ está representada de acordo com a equação 7 [10, 11].

$$E_{XC}[n^{\alpha}, n^{\beta}] = \int d^3 r \xi x^{GGA}(n^{\alpha}(r), n^{\beta}(r), \nabla n^{\alpha}(r), \nabla n^{\beta}(r)) \quad (7)$$

Um funcional bastante utilizado em GGA é o PBE que foi desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof. Os resultados obtidos com a aproximação PBE mostram que ela melhora as energias de ligação quando aplicado em moléculas, bem como as de atomização, quando comparados com os resultados usando a LDA[11].

APLICAÇÔES DA TFD EM AGENTES DE CONTRASTE

O método TFD abrange milhares de sistemas, atualmente, centenas de artigos tem sido publicado anualmente explorando a aplicabilidade do método TFD. Dessa forma pode-se destacar os estudos de propriedades como: energia total eletrônica, barreiras rotacionais de energia, ligação química, estudo de estrutura envolvendo constante de acoplamento hiperfino etc[3]. A partir do exposto, será abordado a constante de acoplamento hiperfino aplicado no desenvolvimento de novos Agentes de Contraste (AC) para a Ressonância Magnética de Imagem (RMI).vcAtualmente, tem se estudado muitos AC em RMI, sendo utilizados nos complexos a base de Gd^{3+}. Porém, o gadolínio é um metal muito toxico para o organismo humano (mesmo em baixas concentrações), dessa forma ACs a base de oxido de ferro suje como uma alternativa, apresentando baixa toxicidade e possuem tempo de relaxação (T_1 e T_2) alto, o que fazem desses compostos promissores agentes de contrastes para RMI.

INTERAÇÕES HIPERFINAS

A RMI é uma poderosa ferramenta de diagnóstico que utiliza os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) dos hidrogênios da água para obter imagens dos tecidos. As equações 1 e 2 mostram os tempos de relaxação. A equação 8 representa o tempo de relaxação longitudinal (T_1), assim, T_1 depende do spin eletrônico total do íon metálico (S), dos fatores eletrônicos do elétron livre e do núcleo (g_e e g_N, respectivamente), do magnéton de Borh e nuclear (β e β_N, respectivamente), da constante de acoplamento hiperfino (A), da distância entre o próton e o íon metálico (r), da frequência de Larmor para o próton girar (ωI) e do tempo de correlação (τ_e), que caracteriza o tempo de correlação rotacional interno das moléculas. A equação 9, por sua vez, representa o tempo de relaxação transversal (T_2), é a frequência de Larmor para o elétron girar e é o tempo de correlação caracterizado pela taxa de variação das interações dos íons entre o metal e os hidrogênios vizinhos (é o tempo de correlação rotacional total da molécula), as outras constantes da equação 2 já foram mencionadas acima[13-15].

$$\mathbf{R_1} = \frac{1}{\mathbf{T_1}} \cong \frac{1}{15}\frac{\mathbf{S(S+1)g^2\beta^2 g^2_N\,\beta^2_N}}{\hbar^2 \mathbf{r^6}} + \left(\frac{\mathbf{A}}{\hbar}\right)^2 \frac{\mathbf{S(S+1)}}{3}\left[\frac{2\tau_e}{1+(\omega_I\tau_e)^2}\right] \quad (8)$$

$$R_2 = \frac{1}{T_2} \cong \frac{1}{15}\frac{S(S+1)g_e^2\beta^2 g_N^2\beta_N^2}{\hbar^2 r^6} + \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \frac{S(S+1)}{3}\left[\tau_C + \frac{\tau_C}{1+(\omega_S\tau_e)^2}\right] \quad (9)$$

Pela equação 8 e 9, pode-se destacar a constante de acoplamento hiperfino (A) pois é a variável mais sensível, um foco maior será dado a esse parâmetro, que pode ser obtido por meio da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

A RPE é uma técnica utilizada em sistemas que tem pelo menos um elétron desemparelhado. A existência de no mínimo um elétron desemparelhado é crucial na análise de RPE, porém, como as moléculas mais estáveis existem em estado singleto (tendo todos os elétrons emparelhados) a aplicabilidade da técnica de RPE é reduzida. Esta limitação pode ser vista como vantagem, uma vez que permite o estudo de moléculas específicas[16]. A análise de RPE consiste em contribuições dos tensores eletrônico g e da constante de acoplamento hiperfino (A). Nesta revisão iremos focar nos

parâmetros da constante de acoplamento hiperfino e na sua influencia dos valores dos tempos de relaxação. A constante de acoplamento hiperfino pode ser separada em isotrópica (HFCC ou A_{iso}) e três constantes de acoplamento anisotrópicas (A_{SD}), A_{xx}, A_{yy} e A_{zz} , em que $A_{xx} + A_{yy} + A_{zz} = 0$[15].

As interações hiperfinas podem ser:

1 - Uma interação de contato que é isotrópica (A_{iso}) e que é originada do deslocamento do elétron desemparelhado sobre o núcleo;

2 - Uma interação dipolar entre spins do elétron e dos núcleos, que é direcional e, portanto, anisotrópica (A_{SD});

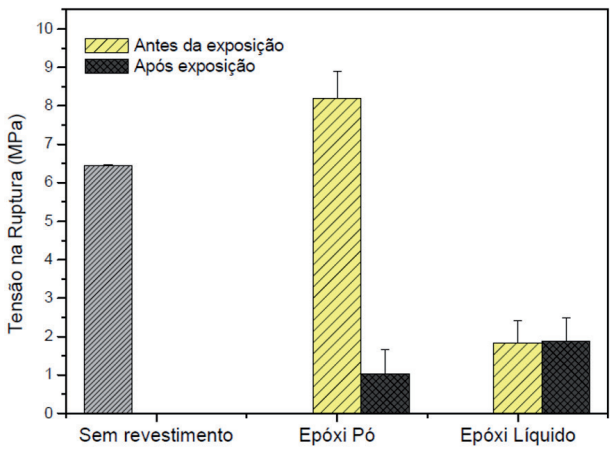


Figura 2: Espectro de RPE mostrando a magnitude do acoplamento hiperfino isotrópico

A constante de acoplamento hiperfino é dependente basicamente da interação isotrópica (A_{iso}). A constante de acoplamento hiperfino de um núcleo está diretamente relacionada ao espaçamento da linha espectral e, nos casos mais simples, é essencialmente esse espaçamento propriamente dito (esse espaçamento é medido em MHz). Na Figura 2, foi apresentado um espectro de RPE, que pode destacar-se a constante de acoplamento hiperfino (A), que é a diferença entre os dois picos registrados. O método TFD é adequado para os cálculos da constante de acoplamento hiperfino, pois oferece resultados com alta precisão e custo computacional relativamente baixo, porém, deve-se tomar cuidado na escolha das funções de base e dos funcionais[14, 16].

AGENTES DE CONTRASTES

É possível obter naturalmente uma imagem de RMI apenas definindo o contraste da imagem a partir das diferenças na abundância natural e mobilidade da água nos vários tecidos do corpo. No entanto, a resolução da imagem, muitas vezes, não é suficientemente satisfatória e, para melhorar essa situação, são utilizados os chamados agentes de contraste (AC)[17-19]. Como já mencionamos, atualmente, os AC mais utilizados são os compostos coordenado com Gd^{3+}. Os complexos mais utilizados são Gd-DTPA e Gd-DOTA. O Gd-DTPA foi o primeiro complexo a ser utilizado como AC oral negativo, é muito utilizado em exames para o tratamento gastrintestinal. Porém, apesar desses AC serem muito eficazes eles são tóxicos para o organismo, mesmo em pequenas concentrações. Assim, muitos estudos tem focado no desenvolvimento de novos AC menos tóxicos e eficazes, podemos destacar os óxidos de ferro (SPIONs)[20-22]. Os SPIONs conseguem alterar os valores de T_2 dos hidrogênio da água do tecido. O contraste proporcionado por SPIONs em T_2 é denominada realce do contraste negativo, assim, áreas com alta concentrações de SPIONs aparecem escuras nas imagens de RMI. Estudos recentes tem mostrado que os SPIONs modificados com moléculas de anticorpos podem se acumular especificamente num tumor e garantir seu diagnóstico antecipado, atuando como moléculas alvo em tecidos específicos. A magnetita é o oxido de ferro que tem se destacado mais como AC, entretanto, muitos estudos vêm sendo realizados também com Ferroxita – FeOOH (um polimorfo de vários oxidróxidos de ferro de estruturas de coordenação e cristalográficas conhecidas). O δ-FeOOH tem muitas características interessantes entre elas podem-se citar: (i) estrutura de bandas eletrônicas com band gap na região do visível, usado na radiação solar e (ii) propriedades magnéticas, que possibilitam a remoção do meio reacional, com uso de um imã. O δ-FeOOH é muito utilizado como fotocatalisador para a produção de hidrogênio molecular H_2 [23]. A figura 3 mostra a célula unitária da magnetita (Figura 3a) e da ferroxita (Figura 3b).

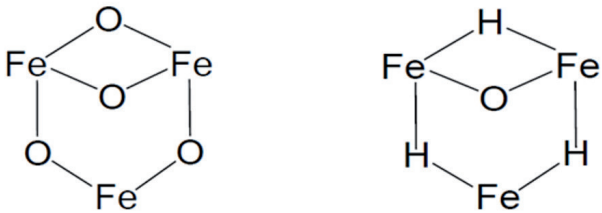


Figura 3: Célula unitária da a) Fe3O4, e b) FeOOH

Considerações Finais

A Teoria do Funcional de Densidade aparece nos prelúdios da química computacional. É uma teoria muito importante, pois, consegue obter resultados satisfatórios com um custo computacional não muito alto, comparada aos tradicionais cálculos ab initio (por exemplo, método de Hartree–Fock). Desse modo, existem milhares de aplicações da TFD, que aborda sistemas com compostos sólidos e complexos de proteínas. Foi apresentado nesse trabalho, uma aplicação da TFD nas constantes hiperfinas, mostramos que é a variável mais sensível nos tempos de relaxação T_1 e T_2, e que de fato influencia diretamente na escolha dos agentes de contrastes.

Ainda é importante destacar que os AC mais utilizados, atualmente, são os complexos de Gd^{3+}, porém, a sua alta toxidade tem feito que grandes esforços sejam realizados em busca de novos AC menos tóxicos e eficazes, podendo destacar os óxidos de ferro.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e a Universidade Federal de Lavras.

Referências

1. Cramer CJ, Truhlar DG. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry, Physical Chemistry Chemical Physics. **2009**; 11(46):10757–10816. DOI: http://dx.doi.org/10.1039/B907148B.
2. Alcácer L. Introdução a química quantica. Lisboa, **2007**, 304p.
3. Morgon NH, Custodio R. Teoria do Funcional de Densidade, Química Nova. **1994**; 18(1):44–55.
4. Jensen F. Introduction to computational chemistry. 2. ed. New York: John Wiley, **2007**.
5. Pereira AM. Estudo ab-initio e DFT das nitrosaminas, **2008**. Universidade Federal da Paraíba.
6. Khalaf PI, Ortolan AO. Apostila de práticas de química computacional, Trabalho de conclusão de curso, UFTPR, Pato Branco, PR, Brasil.
7. Atkins P, Friedma NR. Molecular Quantum Mechanics. 4th editio ed. New York: Oxford, University Press Inc., **2005**.
8. Musso F, Ugliengo P, Sodupe, M. Do H-bond features of silica surfaces affect the H2O and NH3 adsorption? Insights from periodic B3LYP calculations, The journal of physical chemistry. A. **2011**; 115(41), 11221–11228, 2011.DOI:https://doi.org/10.1021/jp203988j.
9. Nazarparvar E, Zahedi M, Klein, E. Density Functional Theory (B3LYP) Study of Substituent Effects on O–H Bond Dissociation Enthalpies of trans-Resveratrol Derivatives and the Role of Intramolecular. The Journal of Organic Chemistry. 2012; 77:10093–10104. DOI: https://doi.org/10.1021/jo301612a
10. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters. **1996**; 77(18):3865-3868.DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
11. Pedroza AC. Teoria do Funcional da Densidade uma possível solução para o problema de muitos elétrons da Mecânica Quântica, Physicae Organum. **2016**; 2(1):1-14, 2016.
12. Geraldes CF, Laurent S. Classification and basic properties of contrast agents for magnetic resonance imaging. Contrast media & molecular imaging. **2009**; 4(1):1-23. DOI: https://doi.org/ 10.1002/cmmi.265.
13. Mazzola AA. Ressonância magnética : princípios de formação da imagem e aplicações em imagem Revista Brasileira de Física Médica. 2009; 3(1): 117-129, 2009. DOI: http://dx.doi.org/10.29384/rbfm.**2009**.v3.n1.p117-129
14. Gonçalves, MA, Ramalho, TC. Agentes de Contraste para Imagem por Ressonância Magnética: Uma Revisão, Revista Virtual de Química. **2017**; 9(4): 1511-1524. DOI: http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20170087.
15. Kaupp M, Bühl M, Malkin, VG. Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications.Wiley-VCH,Weinheim, **2004**.
16. Frecus NB. Theoretical studies of EPR parameters of spin-labels in complex environments, Tese de D.Sc. University of Constant, Bucharest, Roménia, **2013**.

17. Carvalho RFS. Nanopartículas como potenciais agentes de contraste para imagem de ressonância magnética: caracterização físico-química de polioxometalatos (POMs) contendo iões lantanídeos (III) e suas nanopartículas revestidas de sílica. Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, **2011**.

18. Bower DV, Richter JK, von Tengg-Kobligk H, Hendrik MD, Heverhagen, JT, Runge VM. Gadolinium-Based MRI Contrast Agents Induce Mitochondrial Toxicity and Cell Death in Human Neurons, and Toxicity Increases With Reduced Kinetic Stability of the Agent, Investigative Radiology, **2019**; 54, 453-563. DOI: http://dx.doi.org/10.1097/RLI.0000000000000567.

19. Cabella C, Crich SG, Corpillo D, Barge A, Ghirelli C, Bruno E, et al. labeling with Gd(III) chelates: only high thermodynamic stabilities prevent the cells acting as 'sponges' of Gd^{3+} ions. Contrast Media & Molecular Imaging. **2016**; 1,23–29. DOI: http://dx.doi.org/ 10.1002/cmmi.88.

20. Bjørnerud A, Vatnehol SAS, Larsson C, Due-Tønnessen P, Hol PK, Groote IR. Signal enhancement of the dentate nucleus at unenhanced MR imaging after very high cumulative doses of the macrocyclic gadolinium-based contrast agent gadobutrol: an observational study. Radiology, **2017**; 285:434–444, 2017. DOI: http://dx.doi.org/10.1148/radiol.2017170391.

21. Nogueira-barbosa H, Muglia VF. Complicações do uso intravenoso de agentes de contraste à base de gadolínio para ressonância magnética. Radiologia Brasileira. **2008**; 41(4): 263-267, 2008. DOI: http://dx.doi.org/10.1590/S01003984200800040013

22. Gonçalves MA, Peixoto FC, da Cunha EFF, Ramalho TC. Dynamics, NMR parameters and hyperfine coupling constants of the Fe3O4(100)–water interface: Implications for MRI probes. Chemical Physics Letters. **2014**; 609:88-92,DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2014.06.030

23. Rocha TS, Nascimento ES, da Silva EC, Oliveira HS, Garcia EM, Oliveira LCA, *et al*. Enhanced photocatalytic hydrogen generation from water by Ni(OH)2 loaded on Ni-doped δ-FeOOH nanoparticles obtained by one-step synthesis. Royal Society of Chemistry. **2013**; 3: 20308-20314. DOI: http://dx.doi.org/10.1039/C3RA43561J

Mateus A. Gonçalves* & Willian M. S. Borges

Universidade Federal de Lavras (UFLA)
Laboratório de Química Computacional

*E-mail: mateus.a.g@hotmail.com

O Controle Oficial de Uso de Adjuntos em Cerveja no Brasil

Carlos V. Muller, Bernardo P. Guimarães & Grace F. Ghesti

A cerveja é legalmente definida como a bebida obtida pela fermentação do mosto cervejeiro obtido a partir do malte de cevada e adicionado de lúpulo, além disso adjuntos podem ser empregados na proporção de até 45% de seu extrato primitivo. Apesar do crescimento da produção, a importação de malte ao Brasil se manteve praticamente inalterada. A metodologia empregada foi a exploratória a fim de avaliar os métodos e propor uma análise que possa auxiliar na fiscalização da proporção do uso de adjuntos na produção de cerveja. O controle da substituição pode ser realizado por análises laboratoriais, apesar de no momento, não haver métodos desenvolvidos para tal fim. As diversas metodologias de espectrometria de massas se apresentam promissoras no controle laboratorial, podendo ser utilizadas em conjunto com outras técnicas.

Palavras-chave: *adjuntos cervejeiros; produção de cerveja; controle oficial.*

Beer is legally defined as the beverage obtained from the fermentation of brewer's wort obtained from barley malt added with hops, in addition brewers' adjuncts can be used in the proportion of up to 45% of its primitive extract. Despite the growth in the brewing industry, malting imports to Brazil remained practically unchanged. We used an exploratory methodology and research to evaluate the state-of-the-art analyses and suggest better alternatives to aid in beer inspection. The control of malt substitution can be performed by laboratory analysis, although now there are no developed methods for this purpose. Many methodologies of mass spectrometry show promising results in laboratory control and can be together with other techniques.

Keywords: *brewers' adjuncts; beer; mass spectrometr; stable isotopes; malt; brewing; official control.*

Introdução

Historicamente entendida como uma bebida alcoólica obtida pela fermentação de um mosto derivado de cereais, a cerveja tem seu padrão estabelecido no Brasil pelo Decreto n°6.871/2009 em seu artigo 36 da seguinte forma[1]:

- "*Art. 36. Cerveja é a bebida resultante da fermentação, a partir da levedura cervejeira, do mosto de cevada malteada ou de extrato de malte, submetido previamente a um processo de cocção adicionado de lúpulo ou extrato de lúpulo, hipótese em que uma parte da cevada malteada ou do extrato de malte poderá ser substituída parcialmente por adjunto cervejeiro*."

E, de acordo com a Instrução Normativa nº 65 de 2019 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa), em seu artigo sexto estipula que:

- *"Art. 6. Adjuntos cervejeiros são as matérias-primas que substituam, em até 45% em peso em relação ao extrato primitivo, o malte ou o extrato de malte na elaboração do mosto cervejeiro.*
- *§ 1º Consideram-se adjuntos cervejeiros a cevada cervejeira não malteada e os demais cereais malteados ou não-malteados aptos para o consumo humano como alimento.*
- *§ 2º Também são considerados adjuntos cervejeiros o mel e os ingredientes de origem vegetal, fontes de amido e de açúcares, aptos para o consumo humano como alimento.*
- *§ 3º A quantidade máxima empregada dos adjuntos cervejeiros definidos no § 2º, em seu conjunto, deve ser menor ou igual a 25% em peso em relação ao extrato primitivo."*

Portanto, apesar de legalmente definida como a bebida derivada do mosto fermentado de cevada malteada, há no Brasil a possibilidade de substituição de uma parte deste malte por outros ingredientes, denominados adjuntos cervejeiros. Estima-se que acima de 90% do mercado nacional de cervejas seja composto por produtos contendo adjuntos, estes possibilitam a produção de cervejas com alto bebabilidade a baixo custo tornando-se assim a parcela majoritária de consumo nacional[2].

No Brasil são produzidos anualmente cerca de 15 bilhões de litros de cerveja[3], ocupando o terceiro posto no rol de produtores mundiais, atrás somente de China e Estados Unidos, respectivamente, com a parcela de 5% do mercado mundial de cervejas[4]. Portanto, estima-se que em 2016 cerca de 12,6 dos 13,9 bilhões de litros de cerveja foram produzidos utilizando adjuntos cervejeiros no Brasil[3,4].

O setor vivenciou mudanças significativas na última década com a entrada de novos atores, micro e pequenas cervejarias que proporcionam maior variação na oferta de produtos e inovações e já ocupam uma fatia importante do mercado nacional de cervejas. Segundo dados do Instituto da Cerveja[5], estes produtos já corresponderiam a 0,7% do mercado nacional da bebida com uma produção próxima aos 100 milhões de litros em 2015.

Processo de Produção de Cerveja

O processo cervejeiro pode ser resumido como a obtenção de um mosto fermentável através da quebra enzimática do amido presente pela ação das enzimas contidas no malte[6,7].

A utilização de adjuntos promove diversos impactos no processo produtivo da cerveja. Algumas destas matérias-primas demandam a instalação de equipamentos adicionais como panelas específicas para o cozimento destes adjuntos previamente à sua adição ao mosto cervejeiro[8]. Apesar de ser um processo bastante diverso, com especificidades de tecnologias e equipamentos variando com o porte e tipo de produtos fabricados, de forma geral o processo de fabricação da cerveja pode ser sumarizado conforme a Figura 1.

O USO DE ADJUNTOS

A utilização de adjuntos, de forma geral, reduz os custos de produção das cervejas, promove a obtenção de características organolépticas típicas e permite a produção

em larga escala de cervejas em locais onde o cultivo de cevada e abastecimento de seu malte são deficientes.[6,9-11] O uso de adjuntos também traz vantagens às propriedades físico-químicas das cervejas, muitas vezes o menor teor de proteínas e polifenóis dos adjuntos mais comuns aumenta a estabilidade coloidal, tornando estes produtos mais duráveis reduzindo as reações que promovem o envelhecimento das cervejas[12].

Este menor nível de proteínas no mosto pode acarretar em algumas desvantagens à qualidade e demandar alterações no processo tecnológico de obtenção da cerveja. Um exemplo é a piora na retenção de espuma em razão de menores concentrações de proteínas de baixo e médio peso molecular, além de reduzir o desempenho fermentativo das leveduras pela falta de aminoácidos livres no mosto[7,12]. A utilização de adjuntos cervejeiros pode ter finalidades diversas, tais como fornecimento de extrato primitivo fermentável (açúcares) com menor acréscimo de corpo à cerveja, produção de mostos altamente fermentáveis, agregação de corpo à cerveja, produção de cervejas sem glúten, entre outros, indo muito além da já mencionada redução de custos[8].

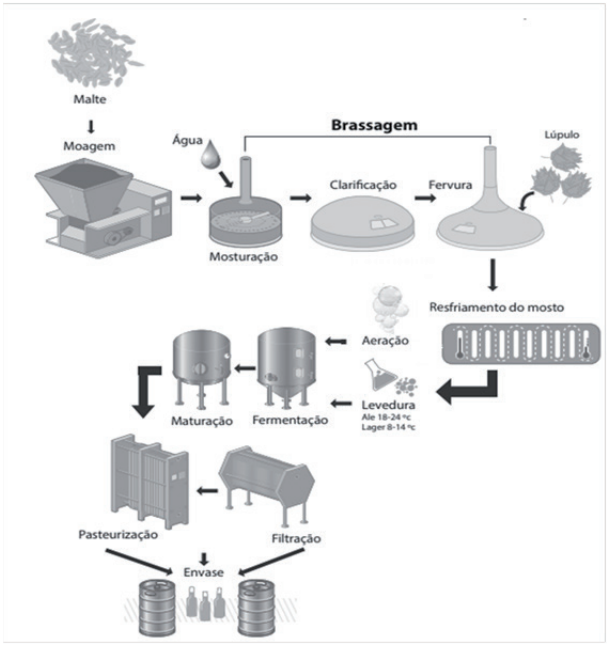


Figura 1: Representação esquemática do processo de fabricação de cerveja[10].

Entretanto, a utilização de adjuntos como fator de redução de custos da matéria-prima é definitivamente a razão primária para seu uso. Desta forma, cervejas de menor preço e maior consumo no mercado nacional tendem a possuir maior quantidade relativa de adjuntos cervejeiros[13]. Eventos que afetem a disponibilidade e custo do malte de cevada podem alavancar o uso de adjuntos na produção de cerveja por serem de origem local[6]. Exemplos seriam frustrações de safras de cevada e flutuações do preço de mercado desta matéria-prima e variações na cotação das moedas em que a cevada ou o malte são negociados.

Os adjuntos cervejeiros podem ser divididos em dois grandes grupos de acordo com sua forma de utilização no processo cervejeiro: adjuntos amiláceos – que necessitam passar pela fase amilolítica da brassagem (mosturação) – e adjuntos sacaríneos, os chamados adjuntos de fervura que não necessitam desta quebra por não terem amido em sua composição, apenas açúcares fermentescíveis[8].

As propriedades dos principais adjuntos cervejeiros, bem como suas vantagens e desvantagens ao uso foram sumarizadas na Tabela 1. Em relação às quantidades de amido e proteína presentes no malte de cevada (50-65% e 8% do grão seco[11]), o teor de amido e proteínas disponíveis nestes adjuntos são entendidos como favoráveis pela maior quantidade possível de amido e a menor de proteína[6].

Tabela 1: Resumo das propriedades dos principais adjuntos[7,10,11,13-15]

Adjunto	Amido (%)	Proteínas (%)	Vantagens	Desvantagens
Amiláceos				
Grits de milho	70-75	10-12	Custo	Necessidade de cocção prévia
Arroz	70-75	6-9	Custo	Necessidade de cocção prévia
Sorgo	65-74	11-13	Custo, disponibilidade, possibilidade de malteação	Presença de taninos, e necessidade de cocção prévia
Trigo não malteado	60-65	12-15	Obtenção de características e estilos específicos	Custo, viscosidade do mosto

Tabela 1: Resumo das propriedades dos principais adjuntos[7,10,11,13-15] - *continuação*

Cevada não malteada	63-65	12-15	Obtenção de características e estilos específicos	Custo, viscosidade do mosto
Aveia	55-60	15-20	Aumento do "corpo", retenção de espuma	Aumento da turbidez, viscosidade do mosto.
Trigo sarraceno	65-70	13-15	Obtenção de características e estilos específicos. Adiciona cor	Baixa disponibilidade
Sacaríneos*				
Xaropes de Milho	82	0	Praticidade, alta fermentabilidade	Necessidade de suplementação do mosto
Açúcar de cana	99*	0	Praticidade, alta fermentabilidade,	Legislação impede seu uso acima de 25% do extrato primitivo. Preço.

*Adjuntos sacaríneos não possuem amido, mas principalmente mono (glicose e frutose) ou oligossacarídeos (sacarose, maltose, maltotriose) em sua composição.

ATUAIS MÉTODOS DE CONTROLE

A competência de fiscalização dos parâmetros físico-químicos da cerveja dada ao Mapa pela Lei 8.918/94 visa garantir à população a oferta de produtos seguros e cujas matérias-primas estejam em quantidades adequadas de acordo com a padronização desta bebida[16]:

"Art. 2° O registro, a padronização, a classificação e, ainda, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas, em relação aos seus aspectos tecnológicos, competem ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, ou órgão estadual competente credenciado por esse Ministério, na forma do regulamento".

No Decreto regulamentador desta Lei, 6.871/2009 encontra-se a definição da cerveja, enquanto na complementação dos padrões desta bebida, dispostos pela Instrução Normativa n. 65/2019 encontram-se demais ditames e padronizações quanto às distintas características[1].

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos, caracterização e respectivas quantidades legais permitidas na cerveja[1]

Teor Alcoólico	Zero álcool, zero % álcool ou 0,0%	Até e incluso 0,05% (v/v) de álcool
	Sem álcool ou desalcoolizada (indicado o valor de álcool)	Até e incluso 0,5% (v/v) de álcool
	Com teor alcoólico reduzido ou cerveja com baixo teor alcoólico	Entre 0,5% e 2,0% (v/v) de álcool
	Cerveja	Acima de 2,0% (v/v) de álcool
Proporção de malte de cevada	Cerveja Puro Malte ou 100% malte	100% malte de cevada como fonte de açúcar
	Cerveja	Mais de 55% (m/m) de malte de cevada, em peso sobre extrato primitivo
	Cerveja de (nome do cereal ou dos cereais majoritário(s), malteado(s) ou não)	Mínimo de 20% (m/m) de malte de cevada ou outro cereal sobre extrato primitivo
	Cerveja puro malte de ...	0% de malte de cevada e 100% de malte de outro cereal
Presença de lúpulo	Cerveja	Presença de lúpulo ou seu extrato
	Gruit	Ausência de lúpulo ou seu extrato

A supressão ou substituição do malte, matéria-prima característica da cerveja, é considerada fraude perante o Decreto 6.871/2009, conforme seu art. 2 incisos XV e XVII:

Art. 2 Para os fins deste Regulamento, considera-se:

- (...)

- XV - adulteração: a alteração proposital da bebida, por meio de supressão, redução, substituição, modificação total ou parcial da matéria-prima ou do ingrediente componentes do produto ou, ainda, pelo emprego de processo ou de substância não permitidos;
- (...)
- XVII - fraude: o engano ao consumidor por meio de adulteração ou falsificação da bebida;
- A adulteração por sua vez é infração administrativa prevista pelo art 99, inciso V deste mesmo Decreto:
- *"Art. 99. É proibida e constitui infração a prática isolada ou cumulativa do disposto abaixo:*
- *(...)*
- *V - adulterar ou falsificar a bebida e demais produtos abrangidos por este Regulamento;"*
- E também configura-se em crime, previsto pelo art. 171 do Código Penal Brasileiro:
- "*Art. 171. Obter, para si ou para outrem, vantagem ilícita, em prejuízo alheio, induzindo ou mantendo alguém em erro, mediante artifício, ardil, ou qualquer outro meio fraudulento:*
- *(...)*
- *Fraude na entrega de coisa*
- *IV - defrauda substância, qualidade ou quantidade de coisa que deve entregar a alguém;"*

Os métodos analíticos atuais não são capazes de detectar a presença, quanto mais o percentual de substituição do malte em cervejas brasileiras, portanto o controle oficial desta substituição deve ser desempenhado utilizando-se de outras estratégias. Conforme o Decreto 6.871/2009, todos as bebidas produzidas em território nacional devem ser registradas junto ao Mapa.[1] Neste processo de registro, o estabelecimento produtor informa a composição pretendida para a cerveja a ser registrada e os Auditores Fiscais Federais Agropecuários dos serviços de fiscalização de produtos de origem vegetal verificam se estas composições propostas atendem ao padrão de identidade e qualidade definido para as cervejas, seja quanto às matérias-primas e características utilizadas ou na quantidade e categoria dos aditivos e coadjuvantes de tecnologia empregados, conforme o Decreto 6.871/2009, Instrução Normativa n°65/2019, RDC ANVISA n°64/2011 e RDC ANVISA n°65/2011.

Após a concessão do registro de produto a adequação das cervejas ao respectivo padrão de identidade e qualidade é verificada de duas formas, através da análise laboratorial de amostras coletadas nas indústrias e no comércio e através do controle realizado durante as fiscalizações *in loco* dos estabelecimentos produtores. Durante estas fiscalizações, além da verificação das condições higiênico-sanitárias dos estabelecimentos, são controladas as matérias-primas presentes no estabelecimento bem como a presença de aditivos e coadjuvantes de acordo com os registros aprovados para aquele estabelecimento.

Tais análises tem por finalidade o controle dos padrões de identidade e qualidade definidos no Decreto 6.871/2009, pois este ato normativo classifica as cervejas quanto ao seu extrato primitivo e proíbe a utilização de conservantes químicos. Porém, este Ministério não dispõe em sua rede nacional de laboratórios agropecuários a capacidade analítica necessária para a determinação desta quantidade de matéria-prima substituta do malte, e desta forma, a fiscalização federal agropecuária fica impedida de realizar estes controles nos produtos comercializados através de análises laboratoriais.

Fatores como a baixa oferta de malte de cevada no mercado nacional, a flutuação do valor do real frente ao dólar e o baixo valor agregado das cervejas de consumo popular, entre outros, dão suporte aos demais indícios de que a quantidade de adjuntos empregada na formulação de cervejas no Brasil possa exceder o limite de quarenta e cinco por cento do extrato primitivo destas receitas, portanto é justificada a necessidade de identificação e desenvolvimento de metodologias de determinação analítica do conteúdo de adjuntos em cervejas. Além do mais, a produção e o consumo de cervejas puro malte estão em ascensão no país e podem ser fraudadas somente

pela presença de adjuntos, fazendo com que mesmo a identificação qualitativa de adjunto seja importante. Este trabalho visa realizar um estudo de caso do atual estado de controle da presença e quantidade de adjuntos na cerveja produzida no Brasil de forma a habilitar a fiscalização federal agropecuária, desempenhada pelo Mapa, a controlar possíveis fraudes na produção nacional de cervejas.

Materiais e Métodos

A metodologia de pesquisa adotada foi a exploratória[17]. Os métodos que relacionam o atual estado do controle estatal sobre a substituição do malte, matéria-prima característica, em cervejas produzidas no Brasil às diversas estruturas de legislação e avaliação dos métodos analíticos existentes para mensurar o teor de adjuntos utilizados nas receitas cervejeiras.

O presente estudo buscou aprofundar o entendimento do caso de fraudes em cerveja pelo uso de adjuntos em formulações. As técnicas propostas nos estudos de caso de Yin (2017) foram utilizadas nessa pesquisa[18]. Como um dos autores é fiscal agropecuário do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a motivação do trabalho e o levantamento foi realizado a fim de auxiliar e direcionar ações do MAPA.

A pesquisa documental foi realizada tanto nos documentos legislativos e normativos do MAPA. Os elementos de pesquisa documental buscaram compreender o contexto do processo de fiscalização e fraudes com relação ao uso indevido de porcentagens de adjuntos cervejeiros em receitas e configurá-lo. Diante disso, foi aplicada a metodologia da pesquisa-ação, haja vista que é possível participar efetivamente de sugestões e alterações em instruções normativas, a fim de propor soluções ao(s) problema(s) identificado(s) e sugerir iniciativas de atuação e controle por parte do Estado brasileiro.

Resultados e Discussão

PRODUÇÃO E CONSUMO DE MALTES E ADJUNTOS CERVEJEIROS

A fim de verificar a suscetibilidade do mercado nacional de cervejas à fraude pela supressão da quantidade mínima de malte exigida em norma, elaborou-se estudo comparando a quantidade de malte disponível no mercado nacional e a produção cervejeira total, estimando assim a quantidade de malte utilizada por litro de cerveja.

Potencial de extrato é a medida analítica que informa quanto o malte, ou adjunto cervejeiro, consegue contribuir com substâncias, em especial amido, que alterem a densidade relativa do mosto cervejeiro[11]. Este amido e demais substâncias que compõem o mosto cervejeiro são mensurados na medida da densidade relativa deste mosto, compondo o extrato primitivo da cerveja.

O extrato primitivo da cerveja é também legalmente definido pelo §1º do Art. 7º da Instrução Normativa n 65/2019 da seguinte forma:

- "§1º Extrato Primitivo (Ep) é a quantidade de substâncias dissolvidas (extrato) do mosto que deu origem à cerveja e deve ser sempre maior ou igual a 5,0% em peso."

Portanto a análise dos dados apresentados tem por oferecer um cenário de considerável vulnerabilidade a fraudes da produção cervejeira nacional, pela baixa disponibilidade de malte no mercado doméstico em comparação à produção cervejeira.

Há que se considerar que uma expressiva e crescente parcela do mercado composta por cervejas puro malte ou com maior proporção de malte, do segmento *Premium,* aumenta a demanda por malte e pressiona ainda mais pela utilização de adjuntos em cervejas mais baratas e de grande produção. O recente aumento no mercado deste segmento deveria ter provocado alterações substanciais na oferta de malte no país, o que não foi constatado.

O volume total de malte importado pelo Brasil desde 2010 apresentou oscilações, mas manteve-se em torno das 800 mil toneladas anuais, como mostrado na Figura 2. Em 2010, o país importou cerva de 840 mil toneladas e, em 2014, após leve decréscimo na quantidade total importada nos três anos anteriores, este valor foi cerca de 950 mil toneladas. Seguida de uma queda no ano posterior, e mantendo a média de 840 mil toneladas por ano da série histórica[19].

O malte de cevada produzido no Brasil, por outro lado, esteve constante de 2010 a 2012 com cerca de 300 mil toneladas ao ano. A produção aumentou nos anos posteriores, apesar de uma queda em 2014 e de não ter dados de 2015 e 2016. O ápice de produção ocorreu em 2018 com quase 700 mil toneladas (Figura 2).

Apesar da comprovada dependência do mercado nacional de cervejas de malte importado, o crescimento na produção nacional de cervejas não foi acompanhado pelo crescimento da importação de malte cervejeiro no período. Atualmente, os volumes importados encontram-se no mesmo patamar de 2010, quando a produção nacional de cerveja era inferior em cerca de 2,5 bilhões de litros. Levando em conta a produção de cervejas contendo somente 55% de malte em relação ao extrato primitivo, este acréscimo na produção de cervejas leva ao aumento na demanda de malte em cerca de 280 mil toneladas ao ano, 30% da quantidade importada. Somente dois fatores podem explicar tal comportamento: o aumento da produção nacional de malte e/ou a redução da proporção desta matéria-prima na composição geral das cervejas produzidas no país. Embora tenha tido um crescimento na produção nacional de malte ao longo dos anos avaliados, este não foi o suficiente para explicar o crescimento do volume de cerveja.

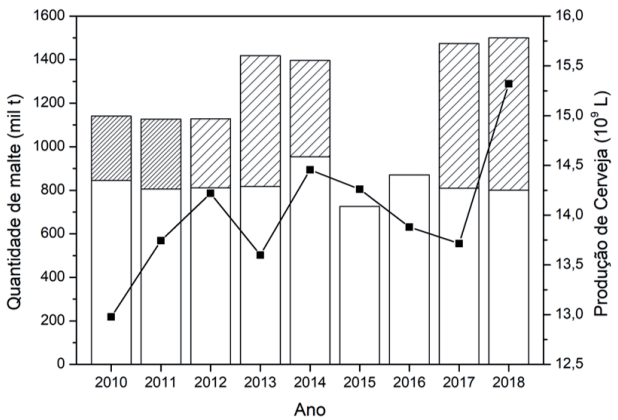


Figura 2: Evolução da produção cervejeira (linha, bilhões de litros), importação (coluna branca) e produção (coluna com rachurado leve) de malte (milhares de toneladas) no Brasil.[3] Produção de 2010 e 2011 estimada pelo valor de cevada cervejeira importada (coluna com rachurado intenso)[19]

ADJUNTOS NA LEGISLAÇÃO INTERNACIONAL

A utilização de adjuntos na produção de cervejas é prática adotada mundialmente e as definições de cerveja em regulamentos estrangeiros normalmente preveem este tipo de prática em substituição ao malte de cevada[20]. Na Tabela 3 estão sumarizadas as informações quanto ao uso de adjuntos nos principais, e mais tradicionais, países produtores de cerveja no mundo, observou-se que dos países elencados, onde a utilização de adjuntos é permitida, apenas há limite de substituição do malte no Brasil e Japão.

Tabela 3: Compreensão normativa mundial do uso de adjuntos[20-23]

País	Norma	Permite adjuntos	Proporção de substituição
China	GB 2758-2012 National Food Safety Standard - Fermented Alcohol Beverages	Sim.	Não há limite.
EUA	CFR, 27, I, A, parte 25.	Sim	Não há limite, arroz, cereais, açúcares, melaço, sucos de frutas e mel são permitidos.
Alemanha	VerordnungzurDurchführungdesVorläufigen--Biergesetzes	Não	Não se aplica
Bélgica	Regulamento EU 1169/2011	Sim	Não há limite.
Reino Unido	The Beer Regulations 1993	Sim	Não há distinção de malte e outros cereais na legislação, cerveja é definida como bebida fermentada de cereais e lúpulo.

Tabela 3: Compreensão normativa mundial do uso de adjuntos[20-23] - *continuação*

Espanha	Decreto Real 53/1995	Sim	Não é limitado, cervejas com adjuntos devem ser denominadas "cervejas de" indicando o nome dos cereais utilizados.
Japão		Sim	Cervejas contém pelo menos 67% de malte de cevada. "Happoshu" utiliza até 25% malte de cevada e possui um imposto inferior.

Conforme exposto anteriormente, a definição oficial de limites para a parcela de substituição de malte em cervejas ocorre no Brasil e no Japão. O Japão possui sua taxação sobre a bebida baseada na quantidade de malte empregada, então não há porque fiscalizar a quantidade empregada já que o malte empregado é importado, sendo mais caro que adjuntos utilizados. Logo, desfavorece o desenvolvimento de produtos com maior utilização de malte que indicado. Logo, o Brasil é o único produtor de cerveja dentre os que mais produzem a necessitar da quantificação de malte na produção da bebida.

Desta maneira é um tanto limitada a oferta de métodos de análise laboratorial da quantidade de adjuntos em cervejas na literatura científica internacional[1]. Enquanto a maioria dos países produtores de cerveja no mundo não limita a utilização de adjuntos em cervejas, a Alemanha, Grécia e Noruega proíbem completamente a adição de qualquer matéria-prima fornecedora de extrato que não sejam o malte de cevada ou de trigo nas cervejas[11]. Desta forma, o controle oficial é facilitado, pois se limita a detectar a presença de qualquer matéria-prima estranha sem a necessidade de quantificação[23].

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE ADJUNTOS UTILIZADOS EM CERVEJAS

A cerveja é uma bebida oriunda de matérias-primas complexas que, por sua vez, são sujeitas a um processo de biotransformação promotor de alterações moleculares não só nos carboidratos fermentescíveis, mas também por meio de reações do metabolismo secundário da levedura e da associação entre diferentes constituintes do mosto.[24,25] Além disto, a legislação brasileira permite a associação de adjuntos de origens botânicas e animais em variadas proporções tornando ainda mais complexa a matriz química da cerveja. Desta maneira não basta somente que o método oficial de controle detecte a presença de matérias-primas alheias ao processo, mas na verdade o grande desafio para o controle de fraudes da quantidade de malte em cervejas reside na quantificação dos adjuntos utilizados.

Os métodos atualmente empregados no controle laboratorial de cervejas são aprovados pela Instrução Normativa n. 24 de 8 de setembro de 2005, esta instrução traz em seu anexo o manual de métodos laboratoriais para a fiscalização de bebidas e vinagres, cujos métodos empregados nas análises de cerveja encontram-se sumarizados na Tabela 4[26].

Como foi possível observar na Tabela 5, não há um método analítico para quantificação da fração de malte de cevada (mínimo de 55% para cerveja e 20% para cerveja de ...), ou da quantificação de adjuntos amiláceos ou sacaríneos. A diminuição do limite formal de 55% para 20% ainda não isenta o órgão de fiscalizar a fração de cevada e/ou adjuntos utilizados, bem como, no caso de suspeita de fraude ou informação errada, cabe à Polícia Civil averiguar se o conteúdo expresso na embalagem condiz com o produto.

Tabela 4: Parâmetros analisados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para controle físico-químico de qualidade em cervejas e seus métodos empregados[26].

Parâmetro	Método Empregado
Grau alcoólico real	Destilação Kjeldahl
Densidade Aparente	Densimétrico
Extrato primitivo	Calculado
Antioxidantes (ácido sórbico, ácido ascórbico, metabissulfito e benzoico)	Cromatografia líquida
Fração de malte de cevada	Nenhum
Adjunto amiláceo	Nenhum
Adjunto não cereal até 25%	Nenhum

A quantificação desses insumos é dificultada pela grande quantidade de composições possíveis, já que pode ser utilizados de origens animais (mel, lactose) e vegetais (cereais, maltes de cereais, cascas de frutas, frutas, extratos, etc). Portanto, tampouco podem ser simples as propostas de controle laboratorial do conteúdo de adjuntos em cervejas.

Sleiman e colaboradores (2011)[27] testaram metodologias de análise isotópica de carbono e nitrogênio para quantificação de adjuntos em cervejas brasileiras. Mardegan e colaboradores (2013)[28] também analisaram cervejas brasileiras por datação de C^{13}. Esse tipo de análise consegue diferir entre álcoois de origem de plantas com diferentes caminhos metabólicos para formação de glicose na fotossíntese, denominadas C3 e C4. Plantas C3 iniciam a fotossíntese por fixação do CO_2 pela rubisco, produzindo um intermediário de três carbonos, 3-PGA. As plantas C4, possuem uma etapa anterior, em que a captação do CO_2 é dada na conversão de PEP a oxaloacetato com ação da PEP carboxilase[29].

Sleiman e colab[6]. obtiveram resultados promissores na identificação e quantificação de adjuntos C4, como milho. Todavia não consegue diferenciar adjuntos C3, como arroz, do malte de cevada. Mardegan e colab[7].verificaram que a maioria das cervejas produzidas pelas grandes cervejarias continham fontes C3 e C4, enquanto as micro e pequenas cervejarias se limitavam ao uso de cereais C3. Em seus estudos, a média de utilização C4 pelas grandes cervejarias brasileiras foi de 45,0 ± 3,2%, o máximo permitido por lei.

Ambos estudos[27,28] tentaram avaliar maneiras de se realizar este controle laboratorial sobre o conteúdo de adjuntos, monitorando a razão isotópica dos átomos de carbono e nitrogênio destas cervejas, porém tais métodos se mostraram imprecisos e incapazes de determinar a existência de fraudes em cervejas devido à grande complexidade da matriz de insumos passíveis de utilização. Embora capazes de quantificar com precisão adjuntos C4, não conseguem adjuntos C3. Além de não serem úteis para quantificação de açúcares provenientes de não-cereais, como o açúcar de cana. Essas limitações fazem com que a utilização dessa técnica seja apenas qualitativa e restrinja-se a presença ou ausência de adjuntos do ciclo C4 dado que a própria cevada é C3. Outro complicador é que a análise é dada na fração alcoólica, e adjuntos (xarope de alta maltose, sacarose, grits e flocos de milho ou arroz) tendem a ter maior fermentabilidade que o malte, desviando para acima dos valores reais.

Apesar das falhas identificadas o método em questão possui atributos promissores e com as devidas alterações, especificamente na atribuição de peso distintos às equações derivados dos distintos valores de fermentabilidade de adjuntos, este poderia ser utilizado como um método de controle laboratorial da quantidade de adjuntos em cerveja. Contudo, o método pode ser utilizado para avaliar se determinada cerveja está de acordo com a receita que foi enviada ao Mapa já que se houver a substituição de um adjunto de ciclo C3 por um de C4 a datação é diferente. Além do mais, funcionam para identificação de cervejas puro malte que utilizarem adjuntos C4.

Análises isotópicas já são empregadas pelo Mapa na determinação de adulterações em bebidas não alcoólicas e em vinhos e derivados, através de métodos de espectrometria de massa de razão isotópica.[30,31] Estes métodos tem sido utilizados com sucesso como subsídios ao controle oficial de fraudes em vinhos e seus derivados desde 2001, mesmo ano em que entraram em vigor os atuais limites para o uso de adjuntos, porém neste mesmo período não houve avanço em métodos laboratoriais semelhantes aplicados ao controle de cervejas. Isto ocorre principalmente devido à diferença de composição entre cervejas e vinhos, enquanto os vinhos devem ser unicamente oriundos de mosto de uvas; as cervejas, conforme exposto anteriormente, apresentam composição muito mais complexa, portanto a determinação de razão isotópica necessita de um grau de sofisticação não atingido até o momento.

De forma a fornecer a complexidade necessária à determinação de adjuntos em cervejas, algumas iniciativas de controle em alimentos têm sido identificadas como promissoras. Estas baseiam-se na determinação de um perfil ideal do produto conforme (*profiling* ou *fingerprinting*) a partir de análises realizadas de produtos encontrados no mercado e corretamente identificados como adequados[32,33].

Estas iniciativas analíticas podem ser constituídas de mais de um método de detecção, de forma geral a espectrometria de massas tem se apresentado como uma

das alternativas mais viáveis podendo ser associada a análises de eletroforese e de cromatografia de forma a refinar os resultados obtidos. O limitador da aplicação de eletroforese é que vários dos adjuntos utilizados contribuem com pouca proteína, dificultando a identificação de uma proteína exclusiva para cada adjunto. A espectrometria de massas se caracteriza pela grande capacidade de executar análises quantitativas e qualitativas com alta seletividade e baixo limite de detecção.[34] Os analitos das amostras são convertidas em íons em uma fase gasosa e analisados de acordo com a sua relação de massa sobre carga[35].

Tabela 5. Vantagens e limitações de métodos analíticos passíveis de identificação ou quantificação da quantidade de adjuntos presente na cerveja[27,28,34,36,37].

Método Analítico	Medição	Limitação da técnica
Análise isotópica de carbono	Quantificação de C^{13} e capacidade de quantificar adjuntos C4 presentes na cerveja	Não consegue diferenciar adjuntos C3 de malte de cevada nem quantificar adjuntos não-cereais
Eletroforese associada a espectrometria de massas	Quantificação de proteínas específicas de cevada (como hordeínas e proteína Z)	Não pode ser utilizada em cervejas com maltes muito modificados, mas pode ser utilizado para cervejas pilsen. Dificuldade maior para adjuntos com baixa carga proteica, apenas quantifica a quantidade de malte utilizada
IV-TF aliado a RMN	Identificação de várias moléculas e grupos orgânicos	Análise de RMN 1D e 2D demanda pessoas especializadas e muito tempo para montar um banco de dados, mas uma vez construído é de fácil operalização
CLAE	Quantificação de monossacarídeos a tetrassacarídeos	Não diferencia entre adjuntos. Muito suscetível a variações decorrentes do processo de produção
CLAE-EM	Identificar e quantificar moléculas não-voláteis específicas de cada adjunto	Não foram localizados estudos ainda que utilize essa técnica para quantificação ou identificação de adjuntos
CG-EM	Identificar e quantificar moléculas voláteis específicas de cada adjunto	Não foram localizados estudos ainda que utilize essa técnica para quantificação ou identificação de adjuntos

IV-TF: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. RMN: ressonância magnética nuclear. CLAE: cromatografia líquida de alta eficiência. CLAE-EM: CLAE acoplado a espectrometria de massas. CG-EM: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

Já existem estudos relacionados à utilização de espectrometria de massas associada a métodos quimiométricos na detecção de fraudes em cervejas. Pereira (2016)[34] desenvolveu um método capaz de discriminar diferenças entre cervejas de distintas marcas, mas de composição e estilos semelhantes. Este estudo teve por objetivo identificar falsificações de cerveja realizadas pela troca de rótulos de cervejas mais baratas colocando nestas os rótulos de marcas mais conhecidas e de maior valor. Suas análises basearam-se na composição de carboidratos constituintes do extrato residual das cervejas. Tal abordagem atrai interesse principalmente por possibilitar a diferenciação entre produtos de composição muito semelhante contendo pequenas variações do tipo e quantidade de adjuntos utilizados. Resultados semelhantes foram apresentados por Almeida (2006)[36], a qual pode, por meio de métodos de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) e de ressonância magnética nuclear, distinguir entre variadas origens de

elevado número de amostras de cervejas de composição e estilos semelhantes.

A espectrometria de massas apresenta diversas vantagens do ponto de vista operacional, os volumes de amostra necessários são reduzidos, as análises são rápidas e de baixo custo. Tais metodologias podem ser utilizadas como métodos de detecção prévia (triagem) de forma a identificar a presença de fraudes, porém sem quantificá-las, evitando assim que todas as amostras tenham que ser sujeitas a análises mais trabalhosas e de custo mais elevado.

Uma alternativa analítica válida a ser implementada nas iniciativas de *profiling* da cerveja seria a caracterização do conteúdo glicídico das cervejas. Um dos métodos prontamente disponíveis que demandam pouca preparação de amostra e trabalho prévio à análise é a análise dos carboidratos da cerveja através de cromatografia líquida de alta performance (CLAE)[37]. A composição dos carboidratos na cerveja é drasticamente afetada pela matéria-prima fornecedora de extrato utilizada, xaropes de alta maltose e açúcares simples como de cana não fornecem oligossacarídeos ao mosto e desta forma a sua concentração será reduzida na cerveja final. Esta abordagem pode alcançar maior sensitividade ao serem utilizados métodos de ressonância magnética nuclear, através destes é possível atingir maior nível de sofisticação dos resultados obtidos através desta análise, sendo possível a separação da quantidade de diferentes isômeros de uma mesma molécula[32].

Métodos de espectrometria de massas associados a análises estatísticas multivariadas têm sido empregados com sucesso em iniciativas experimentais de controle de qualidade em cervejas[38]. Estes métodos podem ser empregados de forma a determinar um perfil adequado da cerveja, sem atrelar o método a detecção de um analito específico, mas sim a associação entre as quantidades de diversos compostos e moléculas contidos na cerveja. Esta associação torna a análise mais robusta às variações de receita e composição.

A utilização de tais métodos com a finalidade de controle oficial dependeria então da análise espectrométrica de elevado número de amostras comerciais de cerveja disponíveis no mercado nacional, associada à produção de amostras "tipo" com distintos adjuntos, em conjunto e separadamente, em diversas proporções de substituição ao malte de cevada. Desta forma seria possível traçar perfis espectrométricos das cervejas de concentração conhecida de adjuntos e compará-los aos exemplos comerciais.

A estratégia de controle oficial dependeria da elaboração em laboratório destas cervejas tipo, de concentração de adjuntos conhecida, pois não há como basear o delineamento do método nos exemplos atualmente encontrados no mercado. Conforme exposto na Figura 2 há indícios de que o limite no uso de adjuntos possa estar pontualmente sendo desrespeitado pela indústria cervejeira nacional, desta forma não haveria um referencial confiável para sustentar o desenvolvimento deste método.

A fim de montar uma biblioteca de referências para análises de *fingerprinting* e demais análises, seria necessária a fabricação em escala piloto utilizando dos mesmos métodos daqueles encontrados em escala industrial com diversas composições de cerveja – dentro ou fora dos conformes. Ou seja, com quantidade de malte variando de 30 a 100%, adjuntos cervejeiros amiláceos e sacaríneos e combinações destes.

Após a análise destas cervejas de composição conhecida os Laboratórios da rede oficial do Mapa teriam à disposição um perfil padrão para comparação das cervejas amostradas no mercado nacional. Caso o método desenvolvido não obtivesse sensibilidade suficiente para fundamentar o início de uma apuração administrativa, a amostra identificada nesta etapa prévia será submetida a uma etapa adicional de avaliação laboratorial de sua composição. Nesta etapa, métodos cromatográficos, espectrométricos, de ressonância magnética e, mesmo, eletroforese podem ser empregados de forma a realizar o escrutínio adequado da composição desta cerveja.

Quanto às análises laboratoriais, estas visam comparar o produto amostrado ao seu padrão físico-químico e também podem indicar o uso de ingredientes e aditivos não permitidos, quando solicitado pelo Auditor Fiscal responsável pela coleta do produto. Apesar de definido no padrão de identidade e qualidade

da cerveja, não há parâmetro físico-químico definido com a finalidade de controlar a quantidade de adjuntos presentes naquela cerveja.

Conclusões e Perspectivas

A produção cervejeira nacional é altamente dependente da importação de malte, mas apesar do aumento substancial da produção cervejeira nacional de 2010 a 2018, as importações deste insumo se mantiveram praticamente inalteradas, em parte compensadas pelo aumento da produção nacional deste insumo. A comparação entre a quantidade de cerveja produzida e, consequentemente, a demanda nacional de malte com a oferta de malte no mercado nacional sugere que as cervejas produzidas no país possuam conteúdo de adjuntos muito próximo ou superior ao limite máximo definido em lei. Esta constatação subsidia ainda mais a necessidade de uma estratégia nacional para o controle desta prática ou de se remover o limite legal de utilização de adjuntos, como nos demais países em que é permitido o uso em qualquer quantidade.

O controle laboratorial do conteúdo de adjuntos em cervejas é possível e pode ser empregado pela rede nacional de laboratórios agropecuários do Mapa, para tanto é necessário o desenvolvimento de uma estratégia de controle oficial e o estabelecimento de uma referência nacional de formulações de cervejas. Os principais métodos analíticos para identificar fraudes seriam a análise isotópica de carbono para análise qualitativa ou quantitativa de adjuntos C4; eletroforese para quantificação de malte; espectrometria de massas permite a definição de perfis comparáveis de produtos, possibilitando a comparação de amostras de mercado aos perfis armazenados em laboratório verificando a conformidade destes, porém ainda precisa ser melhorado; dentre outras.

Referências

1. Brasil, Decreto n° 6.871 de 4 de junho de 2009, Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/decreto/d6871.htm>. Acesso em 16 dezembro **2020**.
2. Licht, A., Budweiser passa Heineken nas vendas de cerveja premium. Disponível em: <http://www.valor.com.br/empresas/2955948/budweiser-passa-heineken-nas-vendas-de-cerveja-premium>. Acesso em: 16 dezembro **2020**.
3. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Pesquisa Industrial Anual – PIA-Produto. Disponível em: <sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pia-produto/quadros/brasil/2018>. Acesso em: 16 dezembro **2020**.
4. CERVBRASIL, Anuário 2016. Disponível em: <http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/anuario/>. Acesso em: 20 junho **2018**.
5. Ferreira, A., Infográfico – Mercado Brasileiro de Cervejarias Artesanais. Disponível em: <https://www.institutodacerveja.com.br/blog/n114/novidades/infografico-mercado-brasileiro-de-cervejarias-artesanais>. Acesso em: 16 dezembro **2020**.
6. Briggs, D. E.; Boulton, C. A.; Brookes, P. A.; Stevens, R.; Brewing: science and practice, 1a ed., Woodhead Publishing: Cambridge, **2004.**
7. Bamforth, C. W.; Brewing: New technologies. 1a ed., Woodhead Publishing: Cambridge, **2006**. [CrossRef]
8. Bogdan, P.; Kordialik-Bogacka, E.; Alternatives to malt in brewing. Trends in Food Science and Technology **2017**, 65, 9. [CrossRef]
9. Esslinger, H. M., Handbook of Brewing: Process, Technology, Markets, 1ª ed., Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
10. Ghesti, G. F.; Müller, C. V.; Parachin, N. S.; Barros, C. R.; Pinheiro, L. G. S., Análise Sensorial para Cervejas, 1ª. ed., Universidade de Brasília: Brasília, **2017**.
11. Kunze, W. Technology Brewing and Malting, 4ª. ed., VLB: Berlin, **2010**.
12. Donadini, G.; Fumi, M. D.; Kordialik-Bogacka, E.; Maggi, L.; Lambri, M.; Sockokai, P., Consumer interest in specialty beers in three European markets. Food Research International **2016**, 85, 301. [CrossRef] [PubMed]
13. D'Avila, R. F.; Luvielmo, M. M.; Mendonça, C. R. B.; Jantzen, M. M., Adjuntos utilizados para produção de cerveja: características e aplicações. Estudos Tecnológicos em Engenharia **2012**, 8, 60. [CrossRef]
14. Marconi, O.; Sileoni, V.; Ceccaroni, D.; Perretti, G., Em Advances in International Rice Research; Li, J. Q., Bod: London, **2017**, cap. 4. [CrossRef]
15. Schnitzenbaumer, B.; Arendt, E. K., Brewing with up to 40 % unmalted oats (Avena sativa) and sorghum (Sorghum bicolor): a review. Journal of the Institute of Brewing **2014**, 120, 315. [CrossRef]
16. Brasil, Lei nº 8.918/1994: Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L8918.htm>. Acesso em 16 dezembro **2020**.
17. Dane, F. C., Research methods. Pacific Grove: Brooks/Cole Publishing, **1990**.

18. Yin, R. K., Case study research: design and methods. 6 ed. Sage: Thousand Oaks, **2017**.

19. Ministério da Economia, Comexstat – Exportação e Importação Geral. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>. Acesso em: 16 dezembro **2020**.

20. IARD. International Alliance for Responsible Drinking, Beverage Alcohol Labeling Requirements. Diponível em: <http://www.iard.org/policy-tables/beverage-alcohol-labeling-requirements>. Acesso em: 16 dezembro **2020**.

21. Legislation UK, The Beer Regulations 1993. Disponível em: <https://www.legislation.gov.uk/uksi/1993/1228/part/I/made#f00007>. Acesso em: 16 dezembro **2020**.

22. Stewart G. G.; Priest, F. G. (ed), Handbook of brewing, 2 ed., CRC Press: Boca Raton, **2006**.

23. The Brewers of Europe, Whats in a beer?. Disponível em: <https://brewersofeurope.org/uploads/mycms-files/documents/publications/2018/whats-in-beer-20180312.pdf>. Acesso em: 16 dezembro **2020**.

24. Boulton, C.; Quain, D., Em Brewing Yeast and Fermentation, Wiley-Blackwell: UK, **2006**, cap. 4. [CrossRef]

25. Pires, E. J.; Teixeira, J. A.; Brányik, T.; Vicente, A. A., Yeast: The soul of beer's aroma - A review of flavour-active esters and higher alcohols produced by the brewing yeast. Applied Microbiology and Biotechnology 2014, 98, 1937. [CrossRef] [PubMed]

26. Brasil, Instrução Normativa nº 24/2005: Aprova o Manual Operacional de Bebidas e Vinagres. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/vigilancia-agropecuaria/ivegetal/bebidas-arquivos/in-no-24-de-8-de-setembro-de-2005.doc/view>. Acesso em: 16 dezembro **2020**.

27. Sleiman, M.; Venturini Filho, W. G.; Ducatti, C.; Nojimoto, T., Determinação do percentual de malte e adjuntos em cervejas comerciais brasileiras através de análise isotópica. Ciência e Agrotecnologia **2010**, 34(1), 163-172. [CrossRef]

28. Mardegan, S. F.; Andrade, T. M. B.; Neto, E. R. S.; Vasconcellos, E. B. C.; Martins, L. F. B.; Mendonça, T. G.; Martinelli, L. A., Stable carbon isotopic composition of Brazilian beers – A comparison between large- and small-scale breweries. Journal of Food Composition and Analysis 2013, 29, 52. [CrossRef]

29. Sharwood, R. E.; Ghannoum, O.; Whitney, S. M.; Prospects for improving CO2 fixation in C3-crops through understanding C4-Rubisco biogenesis and catalytic diversity. Current Opinion in Plant Biology **2016**, 31, 135-142.

30. Brasil, Instrução Normativa MAPA nº 72/2018: Aprova os requisitos e os procedimentos administrativos para registro de estabelecimento e de produto, elaboração de produto em unidade industrial e em estabelecimento de terceiro e contratação de unidade volante de envasilhamento de vinho. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/52490927/do1-2018-11-29-instrucao-normativa-n-72-de-16-de-novembro-de-2018-52490784>. Acesso em: 16 dezembro **2020**.

31. Brasil, Instrução Normativa nº 4/2011: Aprova a Metodologia de Análise da Razão Isotópica que especifica em Produtos e Subprodutos das Plantas do Ciclo Fotossintético que menciona. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-4-de-5-de-fevereiro-de-2001.pdf/view>. Acesso em: 16 dezembro **2020**.

32. Petersen, B. O.; Nilsson, M.; Bøjstrup, M.; Hindsgaul, O.; Meier, S., 1H NMR spectroscopy for profiling complex carbohydrate mixtures in non-fractionated beer. Food Chemistry **2014**, 150, 65. [CrossRef] [PubMed]

33. Zhang, J.; Zhang, X.; Dediu, L.; Victor, C., Review of the current application of fingerprinting allowing detection of food adulteration and fraud in China. Food Control **2011**, 22, 1126. [CrossRef]

34. Pereira, H. V., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2016**. [Link]

35. Wilson, K.; Walker, J., Principles and Techniques of Practical Biochemistry, 5a. ed., Cambridge University Press: Cambridge, **2000**

36. Almeida, C. I. R., Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, **2006**. [Link]

37. Nogueira, L. C.; Silva, F.; Ferreira, I. M. P. L. V. O.; Trugo, L. C., Separation and quantification of beer carbohydrates by high-performance liquid chromatography with evaporative light scattering detection. Journal of Chromatography A **2005**, 1065, 207. [CrossRef] [PubMed]

38. Vivian, A. F., Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, **2016**. [Link]

Carlos V. Muller, Bernardo P. Guimarães & Grace F. Ghesti*

Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Instituto de Química, Laboratório de Bioprocessos Cervejeiros e Catálise em Energias Renováveis, Brasília - DF, 70910-900, Brasil.

*E-mail: ghesti.grace@gmail.com.

Revisão Sistemática de Estudos Sobre o Alumínio como Fator de Risco para a Doença de Alzheimer

Ana C. B. Freitas, Ana L. C. Santos,
Maria C. M. Bezerra & Samir C. T. Nascimento

Este artigo apresenta uma revisão bibliográfica sistemática de estudos científicos a respeito de análises do alumínio como possível fator de risco para ocasionar a Doença de Alzheimer. Foi realizada a revisão consultando as bases de dados SCIELO (descritor: Doença de Alzheimer e alumínio) e Google Acadêmico (descritor: Doença de Alzheimer e alumínio). Como resultado, foram analisados 19 ensaios, os quais demonstram a relação entre a Doença de Alzheimer e o teor de alumínio de alimentos.

Palavras-chave: *alumínio; doença de alzheimer.*

This article presents a systematic bibliographic review of scientific studies regarding the analysis of aluminum as a possible risk factor for causing Alzheimer's Disease. The review was carried out by consulting the databases SCIELO (descriptor: Alzheimer's disease and aluminum) and Google Scholar (descriptor: Alzheimer's disease and aluminum). As a result, 19 trials were analyzed, which demonstrate the relationship between Alzheimer's Disease and the aluminum content of food.

Keywords: *aluminum; alzheimer's disease.*

Introdução

O alumínio é um material que abrange diversos produtos consumidos pela sociedade, na aviação, automóveis, blindagens, embalagens de alimentos. Na indústria alimentícia, por exemplo, utiliza-se na confecção de embalagens devido à sua principal característica: praticidade, leveza e funcionalidade em comparação a outros materiais. Essas propriedades do material faz com que seja bastante empregado na fabricação de peças de meios de transportes, pois a alta resistência e a leveza faz com que evite o desgaste e que não seja preciso maiores volumes de combustível em comparação a outros materiais. Segundo Politi (1982), o alumínio é um metal que é encontrado na natureza fazendo parte do minério bauxita e seu uso é muito difundido em instrumentos cirúrgicos, de precisão, de aviação, utensílios de cozinha, nas soldas especiais e formando diversas ligas úteis[1].Além disso, o alumínio é altamente reciclável, que o torna ainda mais usufruído.

Nesse sentido, a Doença de Alzheimer acomete a cognição e é resultante de fatores genéticos e ambientais. Alguns desses fatores são: exposição ao alumínio, risco químico por redução de neurotransmissores, gene de susceptibilidade da Apolipoproteína, alterações nos neurônios em envelhecimento e na barreira hematoencefálica, além da idade e do histórico familiar. Dentre os fatores mencionados, a exposição ao alumínio é um dos riscos ambientais mais estudados, visto que esse metal é facilmente encontrado em alimentos industrializados e no tratamento superficial de água potável. Em 1965, um estudo relatou inoculação intracerebral de fosfato de Al em coelhos, resultando em uma degeneração neurofibrilar semelhante com a Doença de Alzheimer e, em 1973, um artigo demonstrou o aumento na concentração de Al em cérebros de pacientes com DA[2]. Sendo assim, pesquisas realizadas no final do século XX e no início da década posterior indicaram que o alumínio pode ser um fator do Alzheimer.

Após a análise de vários resultados das pesquisas selecionadas, foi concluído em 2008 que 68% dos artigos apontam existir uma relação entre o alumínio e o Alzheimer[3]. Posteriormente, foi compreendida que a relação entre o material e a doença degenerativa e, com isso, a saúde da população entra em risco: conscientes do que o alumínio poderia acarretar, as organizações responsáveis pela saúde estabeleceram uma tolerância de consumo, que estimulou o maior cuidado dos consumidores e fabricantes em relação à tolerância determinada a partir de estudos sobre as substâncias químicas presentes nas comidas. A pesquisa foi liderada pela *The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* (JECFA)[4]. Em 2011, o relatório conjunto de um comitê de cientistas da Organização Mundial da Saúde (OMS) e da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) afirmou que a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI) do alumínio seria de 2 mg por kg de peso corpóreo por semana[4]. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) utiliza os dados do relatório da FAO/OMS citado anteriormente como base para definir que a dose de 1 a 7 mg/kg peso corpóreo por semana é a tolerável para o consumo de alumínio[5].

Desse modo, com a extrema exposição dos indivíduos ao Al, presente em grande quantidade na natureza, existe uma propensão maior do Alzheimer degenerativo ser derivado do contato ou ingestão de alumínio. Em razão disso, o sistema neurológico se encontra vulnerável a essa contaminação, mediante substituição e diminuição da concentração de Al no cérebro por compostos químicos, como Mg, Fe, SiO2 e F. Assim, a interação destes com o Al provoca uma alteração química, levando a um possível desequilíbrio neuronal[6].A neurotoxicidade do Al pode vir a influenciar no desenvolvimento ou agravar um caso já existente de DA.

Referencial Teórico

UTILIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO ALUMÍNIO EM MEIOS ALIMENTÍCIOS

Segundo a Associação Europeia de Alumínio, é comum que exista um teor de alumínio presente nos alimentos devido à abundância do metal na natureza. Alguns alimentos que apresentam grande quantidade da substância são chás, ervas e condimentos. Após analisar a dieta dos

europeus, verifica-se que há o consumo de 3 mg a 10 mg de alumínio, esse número se torna ainda maior nos Estados Unidos, devido à presença de aditivos que são sais de alumínio em alimentos como queijos processados, biscoito, entre outros[7]. O alumínio é extensamente utilizado para proteger, armazenar, e conservar alimentos e bebidas. Por ser um bom condutor, o metal não precisa de muita energia, simplificando o processo de mantimentos frios e quentes. Considerado leve, o alumínio reduz o custo da exportação e impede a entrada de microrganismos, sendo considerado bastante eficaz para embalagens.

De acordo com a pesquisa realizada por Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA) e Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), além do fato do alumínio estar presente na indústria alimentícia, o elemento se encontra nos utensílios que são constantemente manuseados para a preparação de alimentos, que por meio de dissolução nas receitas, pode ocorrer do alumínio ser consumido[8]. A Tabela 1 mostra a concentração da substância durante o preparo: a primeira tabulação da concentração foi realizada com alimentos não cozidos, a segunda possui os mesmos alimentos cozinhados em panelas polidas, já a última indica o teor de alumínio após o cozimento em panelas revestidas[9]. A concentração é apresentada em mg.kg -1 com base na matéria fresca (b.u.), ou seja, em relação à umidade natural do produto.

Nesse aspecto, a dieta diária padronizada e avaliada no presente estudo continha 1,05 mg de alumínio proveniente da migração da panela para o alimento durante o cozimento. Este valor representa apenas 2% do limite tolerável de ingestão da FAO/WHO para um indivíduo de 60 kg de peso, valor não relevante, quando se leva em conta o teor de alumínio que provém do próprio alimento e de coadjuvantes de processo e também de outras fontes de ingestão. Na pior condição, isto é, a de repetição da alimentação com maior dissolução de alumínio (macarrão com molho de tomate e carne de panela) nas duas principais refeições, levaria à ingestão de menos de 3% do limite admissível[10].

É possível concluir que na rotina de um indivíduo que consome os alimentos tabelados acima, o teor de alumínio presente nas refeições se encontra abaixo do limite de tolerância permitido internacionalmente. No entanto, o estudo apresentado envolve a dissolução do alumínio presente nas panelas. É notório que existem alimentos que podem arriscar a saúde da sociedade sem passar por cozimento, pois o alumínio é um metal bastante abundante e é necessário que seja consultada a concentração da substância no alimento e compará-la com os níveis tolerados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) antes de consumi-los.

Tabela 1: Análise do teor de alumínio presente nos alimentos após o cozimento.

Alimento	Arroz	Feijão	Batata	Carne cozida	Bife	Macarrão	Molho
Alimento cru							
Média	6,20	23,8	0,747	0,988	4,45	1,90	1,24
DP	0,160	1,65	0,00850	0,0342	0,143	0,0859	0,0558
Mín	6,06	21,9	0,739	0,963	4,29	1,81	1,18
Máx	6,37	24,9	0,756	1,03	4,56	1,98	1,29
Alimento cozido (panela polida)							
Média	3,54	8,92	0,849	3,89	1,53	1,32	19,6
DP	0,257	0,494	0,0669	0,820	0,0867	0,146	2,25
Mín	3,14	8,17	0,763	2,86	1,37	1,19	16,1
Máx	3,81	9,46	0,946	4,82	1,62	1,60	21,6
Alimento cozido (panela revestida)							
Média	3,91	7,56	1,04	2,22	2,48	0,825	1,31
DP	0,325	0,692	0,545	0,708	0,459	0,136	0,121
Mín	3,32	7,04	0,535	1,49	1,99	0,667	1,10
Máx	4,27	8,89	1,69	2,95	2,97	1,02	1,45

*Resultados de determinação em triplicata de duas unidades de cada panela/produto.

POTENCIAIS EFEITOS DA PRESENÇA DE ALUMÍNIO NO CORPO HUMANO

A toxicidade de um elemento resulta de três fatores: do grau de susceptibilidade de cada indivíduo; da duração da exposição; e da concentração do tóxico biodisponível, isto é, da fração absorvida através do tracto gastrointestinal, da pleura, ou da pele para a corrente sanguínea onde posteriormente está disponível para acumulação no cérebro e outros órgãos[11]. O primeiro estudo a demonstrar a neurotoxicidade do alumínio foi conduzido por Siem e Döllken e data de há mais de 100 anos[12], com isso, o consumo de grandes quantidades de alumínio pode gerar um variado leque de efeitos nocivos, como ulceração de lábios e boca, anemia microcítica,

osteomalácia, intolerância à glicose devido à uremia e paragem cardíaca[13].

Segundo De Bastos (2007), uma ampla gama de efeitos de alumínio foi relatada em relação à resposta neuronal à exposição ao alumínio[14]. Nesse sentido, o alumínio tende a se acumular mais no córtex e no hipocampo, tanto no cérebro normal quanto no DA[15]. A deposição de alumínio é progressiva, sendo maior na DA grave do que na moderada e relativamente baixa no cérebro normal[16]. Solfrizzi (2003) informa que comidas que contêm grandes quantias de alumínio ou água potável com aditivos de alumínio afetam o risco no desenvolvimento da doença do século – Doença de Alzheimer, isto influenciando na capacidade de memória e podendo ter um declínio cognitivo[17].

Em síntese, altas concentrações de alumínio no corpo humano põem em risco a saúde da população, o que torna esta suscetível ao Alzheimer ou a uma desordem na capacidade de memorizar. Contendo o corpo celular do neurônio, o córtex é responsável pelo processamento mais sofisticado: linguagem, memória, atenção, percepção, consciência. Já o hipocampo é considerado a sede da memória, sendo também responsável pelo aprendizado e emoções. Portanto, além de trazer efeitos nocivos, o fato de o alumínio tender a se acumular em partes essenciais do cérebro exige uma maior cautela da indústria alimentícia.

REPERCUSSÃO DA RELAÇÃO ENTRE DA E ALUMÍNIO NA COMUNIDADE CIENTÍFICA

A etimologia da Doença de Alzheimer é parcialmente desconhecida, por isso existem divergências no meio científico em relação ao alumínio como fator de risco para o desenvolvimento da doença. Diversos cientistas publicaram estudos que comprovam o aumento de Al em pacientes com DA, porém a grande discussão é se a entrada do metal no corpo provoca a DA ou apenas outra degeneração neuronal diferente[6]. Embora existam teorias que comprovem tal acontecimento, não existem conclusões acerca da discussão porque alguns erros na metodologia dos artigos foram encontrados, tais como: a utilização de animais com a anatomia não compatível com os experimentos, equipamentos com pouca sensibilidade, amostras de água insuficientes com baixa ou alta concentração de Al e uso de grupos muito heterogêneos em relação à idade. Mesmo que parte da comunidade científica tenha desistido da teoria do alumínio, ainda há alguns cientistas que se interessam em melhores respostas e em um desfecho mais fiel[18].

Apesar das contraposições, ainda há muitas pesquisas em desenvolvimento com o objetivo de esclarecer algumas dúvidas sobre o Al e sua interação com o sistema nervoso central (SNC). Um estudo feito em Camelford, na Cornualha, sul da Inglaterra, tinha como base analisar se as pessoas da região expostas à água potável contaminada com 20 toneladas de sulfato de alumínio desenvolveram danos cerebrais orgânicos[19]. A pesquisa envolveu 55 pessoas afetadas e 15 irmãos que não foram expostos à contaminação e utilizou testes psicomotores, avaliação do QI pré-mórbido (pFSIQ) e o potencial evocado visual (PEV). A comparação entre os irmãos, de idades semelhantes, demonstrou pFSIQ semelhante, mas obteve diferentes resultados nos testes de codificação de dígitos do símbolo e no PEV, sendo esses resultados melhores para o grupo controle de irmãos, assim como o restante dos indivíduos, a diferença de potenciais visuais foram maiores em 42 pessoas[19]. Dessa maneira, a exposição à água contaminada por sulfato de alumínio ocasionou danos consideráveis na função cerebral, mas ainda é necessária uma análise de longo prazo para que se obtenha um prognóstico.

Metodologia

A pesquisa deste artigo científico de revisão foi baseada em estudos científicos que relacionam o desenvolvimento da doença de Alzheimer ao alumínio e esclarece algumas questões sobre a temática, como a utilização do alumínio em meios alimentícios, seus potenciais efeitos no corpo humano e sua repercussão no meio científico, além de explicar sobre a doença de Alzheimer e outros fatores de desenvolvimento, abrangendo áreas da Química, Física e Biologia. A possível relação em questão é de suma importância, haja visto que o alumínio é um metal abrangente no meio ambiente e no dia a dia das pessoas, seus usos mais comuns são em tratamentos de água e em embalagens alimentícias.

Além disso, pesquisas científicas mostraram que o Al está associado a vários processos neurofisiológicos responsáveis pela degeneração característica da DA, demonstrando, assim, uma relevância no estudo desse tema.

Para fomentar o estudo sobre essa relação entre DA e Al, foram revisados artigos científicos, trabalhos acadêmicos, livros e documentos por meio de consultas (online e impresso). A partir do Google Acadêmico e do banco de dados da SCIELO, foi possível adquirir 3.830 resultados disponíveis em língua portuguesa. Nessas mesmas plataformas, foi possível encontrar mais de 72 mil documentos sobre o assunto em diversos idiomas, principalmente em inglês e espanhol. Essas informações foram acessadas utilizando os seguintes textos nas ferramentas de busca: "Alumínio e Alzheimer", "Alumínio toxicidade", "Doença de Alzheimer e alumínio", "Alzheimer's disease and aluminum", entre outros. Assim, como fundamentação teórica, foram selecionados 19 ensaios para construir uma revisão bibliográfica que discorre sobre essa relação.

Resultados

O presente artigo é um produto que sintetiza os principais documentos que possuem alguma relação com essa hipótese do alumínio ser um fator de risco para Alzheimer. Apesar da comunidade científica se mostrar dividida sobre a relação entre DA e Al, é válido incentivar e prosseguir com as pesquisas sobre essa correlação, tanto para reafirmação de hipóteses como para construção de análises que contribuam para as áreas da saúde. Desse modo, esta revisão bibliográfica possui as características textuais necessárias para abranger o estudo da possível relação entre a Doença de Alzheimer e o elemento químico Alumínio como seu fator risco.

Referências

1. Politi Elie. Química: química geral, atomística, fisico-química e química orgânica. 3rd ed. e atual. São Paulo: Editora Moderna; **1982**. 422 p.
2. Alfrey AC. Aluminium and renal disease**.** In: Bourke E, Mallick NP, Pollak VE. Moving points in nephrology. Contrib Nephrol **1993**; 102:110-24.
3. Ferreira Pricilla Costa, Piai Kamila de Almeida, Takayanagui Angela Maria Magosso, Segura-Muñoz Susana Inés. Aluminum as a risk factor for Alzheimer's disease. Rev. Latino-Am. Enfermagem [Internet]. **2008** Feb [cited 2020 May 09] ; 16(1): 151-157. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-11692008000100023&lng=en. https://doi.org/10.1590/S0104-11692008000100023.
4. WHO (World Health Organization). (**2019**). Report of the 51 st Session of the Codex Committee on Food Additivies.
5. ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). (**2010**). Regulamento técnico sobre limites máximos para aditivos excluídos da lista de "Aditivos alimentares autorizados para uso segundo as boas práticas de fabricação (BPF)".
6. Bassi Beatriz Lopes Tecedor, Fernandes Wendel Simões, Lapena Simone Aparecida Biazzi. Neurotoxicidade do alumínio na Doença de Alzheimer. Revista Univap [Internet]. 2016 [cited **2020** May 9];22(40) DOI http://dx.doi.org/10.18066/revistaunivap.v22i40.800. Available from: https://revista.univap.br/index.php/revistaunivap/article/view/800
7. FAO/WHO. (**2012**). Safety evaluation of certain food additives and contaminants: Prepared by the seventy-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). WHO Food Additives Series. 65: 3-86.
8. Poirier J, Semple H, Davies J, Lapointe R, Dziwenka M, Hiltz M and Mujibi D. (**2011**). Double-blind, vehicle-controlled randomized twelve-month neurodevelopmental toxicity study of common aluminium salts in the rat. Neuroscience. 193: 338-362.
9. Safety of aluminium from dietary intake -Scientific opinion of the panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food contact materials. 22 May **2008**.
10. Dantas, Sílvia Tondella, Saron, Elisabete Segantini, Dantas, Fiorella Balardin Hellmeister, Yamashita, Daniela Mary, & Kiyataka, Paulo Henrique Massaharu. (**2007**). Determinação da dissolução de alumínio durante cozimento de alimentos em panelas de alumínio. Food Science and Technology, 27(2), 291-297. https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000200014
11. National Environmental Health Forum. (**1995**). Report of an International Meeting. National Environmental Health Forum.
12. Flaten, T. P. (**2001**). Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. Brain Research Bulletin, Vol. 55, No. 2, 187-196.
13. Institut de Veille Sanitaire. (**2003**). Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition da la population française à l'aluminium. Agence Française de Securité Sanitaire des Aliments.

14. De Bastos, M. C. (**2007**). A Neurotoxicidade do Alumínio e Sistemas Neuronais de Fosforilação**.** Universidade de Aveiro - Departamento de Biologia.

15. McDermott, J.R., Smith, A.I., Iqbal, K. and Wisniewski, H.M. (**1979**) Brain aluminum in aging and Alzheimer's disease. Neurology 29, 809-814.

16. Jagannatha Rao, K.S., Rao, R.V., Shanmugavelu, P. and Menon R.B. (**1999**) Trace elements in Alzheimer's disease brain: a new hypothesis. Alzheimer Rep. 2, 241-246.

17. Solfrizzi, V.; Panza, F.; Capurso, A. The role of diet in cognitive decline – Journal Neural Transm **2003** Jan; 110 (1): 95-110. Review. Department of Geriatrics, Center for Aging Brain, Memory Unit, University of Bari, Policlinico, Bari, Italy.

18. Lidsky TI. J Occup Environ Med. **2014** May; 56(5 Suppl):S73-9. Doi: 10.1097/JOM.0000000000000063.

19. Altmann Paul, Cunningham John, Dhanesha Usha, Ballard Margaret, Thompson James, Marsh Frank et al. Disturbance of cerebral function in people exposed to drinking water contaminated with aluminium sulphate: retrospective study of the Camelford water incident BMJ **1999**; 319:807.

Ana C. B. Freitas, Ana L. C. Santos, Maria C. M. Bezerra & Samir C. T. Nascimento*

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

*E-mail: samir12371237@gmail.com

Reatores de Leito Fixo Concorrente e Fluidizado Borbulhante na Gaseificação da Biomassa Quando Utilizados para Geração de Energia Elétrica

Geisllan J. Felix, Hiago V. Miranda, Pedro H.Teixeira, Tiago G. Pereira & Márcio J. Dias

Este artigo visou demonstrar e aprofundar o conhecimento na área de gaseificação de biomassa, tendo como objetivo fazer uma revisão de literatura dos reatores fixo concorrente e fluidizado borbulhante, bem como apresentar as vantagens e as desvantagens de suas utilizações em diferentes geradores de potência. O processo de construção do artigo baseou-se em pesquisas literárias utilizando as plataformas Web Of Science, Science Direct, Scielo, LILACS, Scopus, Pubmed, ACM com intuito de buscar artigos, teses e revistas que pesquisaram sobre os temas: biomassa; biomassa por gaseificação; vantagens e desvantagens da utilização dos reatores de leito fixo concorrente e fluidizado borbulhante na gaseificação da biomassa. O reator de leito fixo obteve melhor resultado quando se trata de baixo custo de construção, granulometria do combustível e valores de hidrogênio. O reator de leito fluidizado borbulhante destacou-se quando se trata de menor quantidade de impurezas e baixo teor de alcatrão.

Palavras-chave: *biomassa; gaseificação; leito fixo concorrente; leito fluidizado borbulhante.*

This article aimed to demonstrate and deepen the knowledge in the biomass gasification area, with the objective of doing a literature review of the concurrent fixed and bubbling fluidized reactors, as well as presenting the advantages and disadvantages of their use in different power generators. The article construction process was based on literary research using the Web Of Science, Science Direct, Scielo, LILACS, Scopus, Pubmed, ACM platforms in order to search for articles, theses and magazines that researched on the topics: biomass; gasification biomass; advantages and disadvantages of the use of concurrent fixed bed reactors and bubbling fluidized gasification of biomass. The fixed bed reactor achieved better results when it comes to low construction costs, fuel granulometry and hydrogen values. The bubbling fluidized bed reactor stood out when it comes to the least amount of impurities and low tar content.

Keywords: *biomass; gasification; concurrent fixed bed; bubbly fluidized bed.*

Introdução

Com o passar dos anos, cada vez mais os países e a população que neles vivem, estão se preocupando e conscientizando a respeito da conservação do meio ambiente, e com isso se torna necessário obter métodos de produzir energia elétrica de forma limpa e renovável. Vale lembrar que quanto mais desenvolvido se torna um país maior será o seu consumo de energia, com isso os meios utilizados para obter energia elétrica atualmente se destacam em gerar energia através de fontes não renováveis[1].

As fontes de energia não renováveis são qualquer tipo de energia extraída de elementos encontrados na natureza e que por sua vez tendem a ficar escassos, como o combustível fóssil (petróleo, gás natural, etc.) e elementos radioativos utilizados em usinas nucleares (plutônio, urânio, etc.). Dentre as fontes de energia não renováveis, o petróleo ainda se destaca como o centro da economia atual, mas esse cenário vem caminhando para uma breve mudança. Cada vez mais os países estão investindo na criação de fontes de energia alternativas, para que seja substituída uma grande parte dessas fontes não renováveis por fontes renováveis[1-3].

As fontes de energia renováveis são aquelas que mesmo utilizando elementos encontrados na natureza, não se esgotam. Dentre diversos tipos de energia renováveis disponíveis atualmente, as mais conhecidas são a energia hidrelétrica, solar, eólica, geotérmica, biomassa, etc. Estudos revelam que o impacto ambiental gerado por esses tipos de fonte de energia são muitas das vezes nulos ou muito baixos em relação aos impactos gerados pelas fontes de energia não renováveis[3,4].

A geração de energia renovável por meio da utilização de biomassa vem se destacando nas últimas décadas, embora pareça ser um método novo, esse tipo de fonte de energia já vem sendo usado a mais de 100 anos. Por vários anos a biomassa ficou esquecida, resultado da baixa no preço da energia e combustível disponível, mas com o decorrer dos anos essa realidade mudou, o preço desses insumos crescem cada vez mais. Com esses aumentos desordenados de preço e de certa forma com o aumento dos impactos ambientais causados pelos métodos não renováveis, o estudo da utilização da biomassa ressurgiu e tem sido visto como uma boa alternativa de substituição às fontes não renováveis pela baixa emissão de poluentes[2].

Portanto, a biomassa surge com uma ideia muito interessante com objetivo de utilizar resíduos de madeira, agrícolas, ou até mesmo resíduos urbanos e industriais, oque de certa forma estaria relacionado à geração de energia através de resíduos que provavelmente iriam parar em lixões e aterros. No Brasil, esse tipo de geração de energia já é realidade e se destaca dentre os outros países por estar bastante avançado no processo de gaseificação de biomassa utilizando resíduos de cana de açúcar, madeira e folhas[1,2,4].

A gaseificação de biomassa, além de ser uma fonte de energia renovável também traz benefícios para o meio ambiente durante a sua produção, isso porque ela absorve o carbono da atmosfera, fazendo com que haja um balanço neutro durante o processo de produção de energia, contribuindo assim de maneira positivo na redução do efeito estufa, resultado de uma absorção de gás carbônico produzido durante o processo através de plantas que mantêm a concentração do gás sem alterações[2].

Uma das principais vantagens do processo de gaseificação da biomassa é a alta quantidade de gases produzidos no produto, especialmente o gás de síntese. O gás de síntese, também conhecido como Syngas, trata-se de uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, a mistura desses dois gases forma um produto desejável no processo térmico de conversão de matéria prima sólida, especialmente no processo de gaseificação[13,14].

Dentro das pesquisas realizadas, encontra-se um dos principais motivos para novos desenvolvimentos de energias renováveis, é existente determinados tipos de energias renováveis como biomassa, geotérmica, hidrelétrica sendo a mais reconhecida e utilizada para geração de energia elétrica, oceânica, solar, vento. Todas com o mesmo objetivo, sendo eles reduzir o impacto

estrutural ao meio ambiente. Energias renováveis resulta em converter ciclos naturais, em energias, tendo como características ser inesgotáveis[10,26].

PRINCIPAIS FONTES DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

- **Energia gerada pelo processamento de Biomassa:** O processo de gaseificação consiste em uma série de reações simultâneas, como a pirólise, seguida da gaseificação e a combustão. Em outras palavras o processo se resume em quatro etapas, primeiramente a biomassa é colocada no interior do reator onde começa o processo de secagem, logo após começa a segunda parte do processo que consiste em realizar a pirólise. Nesse processo de pirólise a biomassa entra em contato com uma temperatura que varia de 400 e 800°C, onde ocorre uma espécie de pré-queima fazendo com que a biomassa se transforme em uma espécie de carvão vegetal, após o processo de pirólise ocorre à gaseificação propriamente dita, que é onde ocorre à queima desse carvão onde gera os gases usados na quarta etapa do processo denominada como combustão. Já nesse processo, os gases gerados pela queima são usados em motores à combustão e até mesmo em turbinas que tem um papel fundamental na geração de energia[7].
- **Energia eólica:** É o aproveitamento da energia cinética correspondida pelo o vento, denominada inicialmente como cata-ventos a principal utilização da época por volta de 200 A.C natural da Pérsia era para bombear água e moagem de grãos. Atualmente é uma das principais fontes de energias renováveis, composto por hélices na vertical projeto aerodinâmico, transformando trabalho mecânico em energia elétrica. Atualmente em território brasileiro existe estudo para implantar a energia eólica, foi escolhido o estado do Ceará de acordo com os estudos é o estado onde possui maior fluxo de vento[10,11].
- **Energia solar:** Comumente conhecida como energia fotovoltaica, essa geração de energia consiste em obter a radiação fornecida pelo sol, por meio de elementos eletrônicos construídos para que a coleta da radiação seja armazenada corretamente e aplicada conforme a necessidade do usuário. De acordo com as pesquisas o princípio da geração fotovoltaico foi em 1839 Edmond Becquerel, analisando que alguns tipos de metais geram pequenas diferenças de potencial[11,12].

GERAÇÕES POR MEIO DE ENERGIA DE BIOMASSA

A geração de energia por biomassa está relacionada à extração de bagaços, madeiras, restos de animais entre outros tipos de resíduos. De acordo com os estudos a biomassa foi dividida em dois grupos para facilitar o entendimento e para separar qual o seu tipo de aplicação e extração, sendo assim tendo a biomassa tradicional e biomassa moderna[11,12].

Biomassa em um ponto de vista ecológico abrange a quantidade total de matéria viva que existe em um ecossistema ou população, podendo ser de origem animal ou vegetal. De forma geral pode se dizer que biomassa nada mais é do que resíduos humanos, podendo eles ser subprodutos da pecuária, resíduos de origem agrícola, exploração de madeiras, dejetos humanos, lixos, dentre outros. A ideia de usar resíduos na geração de energia ou calor foi uma maneira muito eficaz de usar algo que está em abundância no mundo (resíduos agrícolas, dejetos humanos, etc.) para resolver três problemas que afetam os dias atuais, sendo eles a falta de geração de energia de forma limpa, acabar com uma parte dos lixos acumulados da humanidade e diminuir o nível de carbônico do planeta. A diminuição do nível de carbono só é possível quando essa geração de energia por biomassa é feita por meio do processo de gaseificação, durante esse processo, o carbono é absorvido da atmosfera, fazendo com que haja um balanço neutro durante o processo de produção

de energia, o que contribui de certa forma na redução do efeito estufa[2, 4, 10].

O processo de geração de energia por meio da biomassa mais comentado e estudado na atualidade é o processo de gaseificação. Nesse tipo de processo, ocorre uma conversão termoquímica da biomassa em um produto gasoso combustível, que posteriormente pode ser usado em motores à combustão com a intenção de gerar energia ou calor para diversos tipos de aplicação[1,10,11].

PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA

A gaseificação trata-se de um processo que tem o objetivo de converter biomassa em energia através da transformação termoquímica do material. Esse processo de conversão termoquímica transforma o combustível de entrada do reator (biomassa), em um produto gasoso combustível, que posteriormente é usado em diversas aplicações, como motores a combustão, geradores de energia, grandes motores em indústrias, geradores de calor, turbina a vapor, dentre outras aplicações[18,20].

O produto final de uma gaseificação tem relação direta ao tipo de biomassa utilizado como: combustível, tamanho da biomassa e tipo de reator utilizado, podendo ele ser por fluxo ascendente (*updraft*), fluxo descendente (*downdraft*) ou leito fluidizado. Essas características determinam a qualidade do gás combustível gerado, se esse gás não apresentar em sua composição óxidos de nitrogênio, pode se dizer que se trata de um gás de síntese, o que significa que pode ser utilizado na produção de combustíveis como amônia, gasolina e diesel. O reator de gaseificação baseia-se em uma construção simples que utiliza apenas a gravidade para a biomassa percorrer por todas as zonas descritas na figura 01[15,19,20,29].

O reator utilizado no processo de gaseificação de biomassa depende de quatro etapas bem definidas no seu interior, separadas por zonas onde cada uma tem o seu objetivo e características específicas. Essas zonas são fabricadas de forma sequencial e simultânea ao decorrer do fluxo por onde passa a biomassa. Essas zonas presentes no interior do reator são denominadas de desumidificação, pirólise, oxidação e redução[19,20].

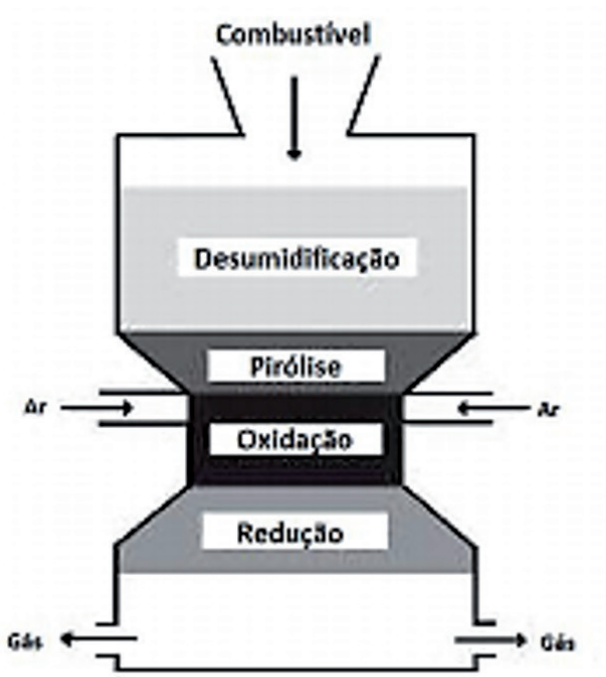


Figura 1: Zonas do reator. **Fonte:** Prabir, 2018[29]

DESUMIDIFICAÇÃO

A primeira zona encontrada no reator de gaseificação é a zona de desumidificação também conhecida em outras literaturas como zona de secagem, essa região tem o objetivo de eliminar a umidade presente em toda a biomassa que está sendo usada como combustível no reator. A desumidificação ocorre através dos gases em altas temperaturas que fluem ascendentemente, resultado da transformação termoquímica que ocorre nas zonas localizadas mais abaixo do reator. Para evitar que durante o processo de secagem o material venha se decompuser por conta do calor, é utilizada uma técnica de manter a temperatura entre 70 e 200 graus célsius, o que de fato é uma temperatura relativamente baixa[20,22].

A umidade que é expelida da biomassa é repassada para os gases, isso influencia de forma direta na eficiência térmica geral do gaseificador e no poder calorífico do mesmo, um ponto de extrema importância nessa etapa do

processo é inspecionar para que a desumidificação ocorra de forma eficaz, pois a gaseificação de uma biomassa com uma taxa de umidade muito elevada gera gases de baixa qualidade além de ocasionar diversos problemas como o excesso de fumaça gerado durante o processo[20,22].

PIRÓLISE

A segunda zona encontrada no reator de gaseificação é a zona de pirólise também conhecida como zona de desvolatilização. Essa área é formada por reações do tipo endotérmica, responsável pela degradação termoquímica da biomassa em um local ausente de oxidante. As zonas inferiores à zona de pirólise (zona de oxidação e redução) fornecem a energia de ativação que é necessária para ocorrer o processo de pirólise que geralmente começa a acontecer em torno de 200ºC. Durante o processo de pirólise a biomassa que se encontrava na zona de desumidificação desce para a zona de pirólise onde ocorre a degradação térmica irreversível da biomassa[20,22].

O processo de pirólise baseia-se em transferir o calor para a partícula por meio de convecção, irradiação e condução. O calor é absorvido pela biomassa aumentando sua temperatura média onde começam a serem realizadas as principais reações. O controle dos parâmetros de controle e otimização nessa região é considerado muito difícil por se tratar de uma gradiente de temperatura não linear em função do tempo. A qualidade e a quantidade de gases gerados dependem do tempo de residência da biomassa na zona de pirólise, onde nessa fase a granulometria do combustível e a temperatura média da zona interferem diretamente nesses dois quesitos[20,22].

OXIDAÇÃO

A terceira zona encontrada no reator de gaseificação é a zona de oxidação, também conhecida como zona de combustão. Essa zona é responsável por abastecer todas as outras zonas com o seu calor que pode variar entre 700 a 2000ºC. Nessa zona o combustível sólido chega praticamente transformado em uma mistura gasosa, resultado das reações que ocorreram na zona de pirólise, na zona de pirólise a biomassa já é parcialmente oxidada resultando em um aumento de temperatura devido a algumas reações altamente exotérmicas, dentre tanto é difícil dizer o que está sendo queimado nessa zona[20,22,23].

Muitas aplicações de oxidação parcial da biomassa foram surgindo com o tempo, à oxidação parcial da biomassa com o oxigênio produzem gases que apresentam maiores valores de aquecimento quando comparado com o modelo tradicional, sendo esse o modelo que oxida a biomassa com o ar que de qualquer forma se trata de duas tecnologias importantes quanto se trata de aproveitamento energético da biomassa[20,22,23].

REDUÇÃO

A quarta e última zona encontrada no reator, é a zona de redução, também conhecida como zona de gaseificação. Essa região trabalha com temperaturas entre 800 e 1100ºC onde ocorrem as reações endotérmicas. O processo acontece da seguinte forma, na zona de oxidação ocorre uma geração de gases que posteriormente alcançam a zona de redução, nessa zona há uma grande deficiência de oxigênio, pois o mesmo oxigênio já foi consumido na zona de oxidação. O fato de essa zona ser conhecida como zona de gaseificação, ocorre pelo fato que é nela que ocorre de fato a gaseificação do coque, que é formado por monóxido de carbono e hidrogênio. A temperatura típica de trabalho de um reator de fluxo descendente (*downdraft*) e leito fluidizado gira em torno de 700 a 900ºC[20,22,23].

TIPOS DE PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO

Com o surgimento da gaseificação de biomassa, diversas tecnologias foram utilizadas para melhorar cada vez mais os resultados no processo de gaseificação, a escolha do tipo de gaseificador é determinada pela característica da biomassa, entre elas, o teor de umidade, teor de cinza e o tamanho da biomassa em questão. O

gaseificador se trata de um tipo de reator químico onde ocorrem algumas reações. No interior desse reator químico a biomassa perde umidade, aquece, sofre o processo de pirólise, oxida e se deteriora durante toda a extensão do reator, sobrando assim como produto final uma mistura de cinzas e combustível gasoso. Em resumo, como já citado acima, ocorrem quatro processos distintos dentro do reator químico, a secagem da biomassa, pirólise, oxidação e redução. Dentre os vários tipos de processos destacam-se os gaseificadores em leito fixo (fluxo ascendente e fluxo descendente) e leito fluidizado (leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante)[4-6,15].

GASEIFICAÇÃO EM LEITO FIXO

A gaseificação por leito fixo, conhecida também em outras literaturas como gaseificação em leito móvel descendente, tem esse nome pelo fato de que ocorre em operações contínuas, na medida em que o gaseificador é alimentado com a biomassa e as cinzas são retiradas, ocorre um movimento do material do topo para o fundo do reator. Os reatores ou gaseificadores que mais se destacam, são os modelos verticais, onde a gaseificação ocorre em forma de camadas no interior do leito, sendo essas camadas os quatro processos considerados os mais importantes da gaseificação, sendo eles o processo de secagem, pirólise, oxidação ou combustão e redução[18, 20].

Gaseificadores de leito fixo, é classificado de acordo com a direção em que o fluxo do gás gerado no processo percorre, podendo ele ser classificado como gaseificação *updraft* ou *downdraft*, o que se relaciona diretamente se o fluxo de gás gerado for ascendente e descendente respectivamente. Cada um desses modelos se enquadra em um tipo de produto final, e com isso em um tipo específico de aplicação, tratando cada caso com as características necessárias e particulares. Essa variação dos modelos de gaseificadores fixo pode ser vista melhor na figura 2[20-24].

Estudos comprovam que os gaseificadores de leito fixo, é o tipo de gaseificador que apresenta uma maior eficiência quando trabalhada com combustível de alta densidade e granulometria grossa. Uma característica que faz com que esse modelo de gaseificador seja o mais utilizado atualmente é o fato de ser um modelo relativamente mais fácil de projetar e, sobretudo, manusear. Outra característica importante é o fato de que nesse tipo de gaseificador, a matéria a ser gaseificada se move apenas por gravidade, esse método é muito usado quando trata se de quantidade pequena de biomassa, vale lembrar que tanto os gaseificadores de leito fixo poderiam ser desenvolvido para aumentar sua capacidade, porém até os dias atuais isso ainda não foi uma prioridade. Esse tipo de geração de energia elétrica tem sido usado na alimentação de motores à combustão interna com capacidade de 100 kW a 10 MW[4,5,6,20].

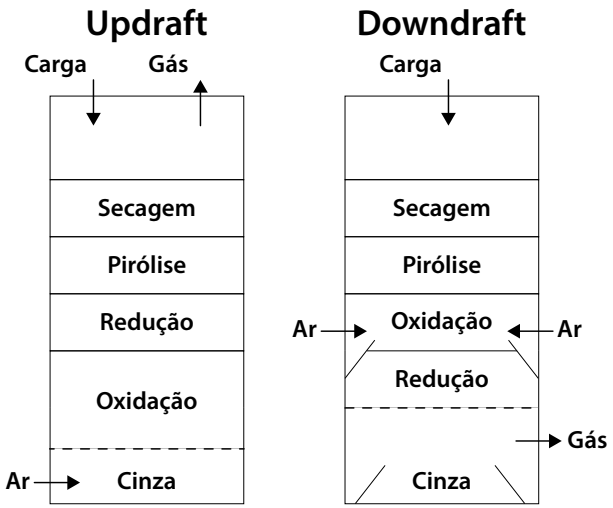


Figura 2: Tipos de gaseificadores de leito fixo. **Fonte:** Belgiorno et al. 2003[24]

FLUXO ASCENDENTE (*UPDRAFT*)

O gaseificador de fluxo ascendente é também conhecido como gaseificador *updraft*, nesse tipo de gaseificador a alimentação é realizada pelo topo enquanto o vapor d'água e o ar é alimentado por meio de uma grelha localizada na base do gaseificador, onde muitas vezes se encontra coberta de cinzas. Nesse tipo de configuração, ao contrário da gaseificação *downdraft*, os gases gerados são expelidos pela parte superior do reator. Consequência disso, na parte onde ocorre a pirólise, o alcatrão formado no processo é carregado juntamente com as correntes de gases quentes, o que resulta em um produto final de gás com alto teor de alcatrão[20,24].

Um ponto positivo desse tipo de gaseificador, é a capacidade de trabalhar com matéria prima composta de teor inorgânico elevado, como é o caso dos resíduos urbanos abundantes em grandes cidades. Outro ponto positivo e não menos importante dessa configuração é a elevada troca de calor que ocorre dentro do reator entre os gases gerados e a alimentação inserida no reator, resultando assim em uma saída de gases com temperatura baixa[20,24].

O gaseificador *updraft* é utilizado na gaseificação de carvão há mais de 150 anos, contando com uma grande quantidade de gaseificadores funcionando até os dias atuais em todo o mundo. Mas como tudo tem um ponto negativo, esse tipo de gaseificador por produzir um alto teor de alcatrão, exige uma limpeza do gás antes que seja possível a aplicação do mesmo em motores e turbinas, sendo assim essa configuração de reator não é indicado para veículos motorizados[4,5,6,20].

FLUXO DESCENDENTE (*DOWNDRAFT*)

O gaseificador de fluxo descendente é também conhecido como gaseificador *downdraft*, esse tipo de gaseificador têm alguns requisitos para o tipo de combustível, como forma, umidade, tamanho, cinzas, conteúdo, densidade aparente e um tolerável teor de alcatrão. Sendo assim, esse tipo de gaseificador é um tipo muito característico usado para combustíveis, porém seu desempenho depende de diversos fatores, podendo eles ser baseados nas propriedades do combustível usado no processo de fabricação, condições de operação, experiência do operador e nível de manutenção[16,24].

Um ponto negativo do gaseificador *downdraft* é a umidade, ela afeta de forma direta e negativa a eficiência da combustão. Isso ocorre pelo fato de nesse tipo de gaseificador a umidade é projetada para ser expelida nas zonas de secagem e carbonização do reator, isso resulta no consumo de grande parte da energia que estaria disponível para ser usada nas reações que ocorrem na maior parte do produtor de gás, gerando assim uma redução na eficiência de conversão do sistema. Estudos foram capazes de determinar que o gaseificador *downdraft* necessite combustível com menos de 30% de umidade para que seja produzido combustível de grande eficiência[16,24].

Esse tipo de gaseificador, ao contrário do anterior, produz gases com baixo teor de alcatrão e material particulado. A baixa concentração de alcatrão ocorre devido ao gás passar por uma zona de alta temperatura que torna possível o craqueamento dos alcatrões formados durante o processo de gaseificação. A implantação do gaseificador *downdraft* é limitada, pois existem dificuldades na obtenção de uma distribuição homogênea de ar em reatores de grandes diâmetros. Outro problema comum nesse tipo de gaseificador é a dificuldade de manuseio, já que necessita de partículas menores de matéria prima, o tamanho recomendado das partículas corresponde a um oitavo da garganta do reator. Mesmo diante das características apresentadas desse tipo de gaseificador, pode se determinar que ele seja sim indicado para motores à combustão interna[4,5,6,17].

LEITO FLUIDIZADO

O leito fluidizado tem por objetivo introduzir um fluxo gasoso geralmente na direção vertical seguindo sentido ascendente, fazendo com que esse fluxo gasoso atravesse o leito, que por sua vez está repleto de material granular inerte. Desta forma o material recebe energia transferida pelo gás aplicado no fluxo, oque vem a auxiliar a decomposição térmica do material processado[18,24].

Esse tipo de gaseificador é muito usado na conversão termoquímica da turfa há muitos anos. Ele se resume em aplicar um gás como meio fluidizante, para arrastar a biomassa com o objetivo de aumentar o contato dela com o elemento oxidante para aumentar as taxas de reação. Existem dois tipos de reatores de leito fluidizados, sendo eles o reator de leito fluidizado borbulhante e o reator de leito fluidizado circulante, como demonstrado na figura 3 a seguir[4,5,6,24].

Um dos motivos da escolha pela utilização do gaseificador por leito fluidizado é o fato de ele proporcionar que haja uma grande movimentação entre o material granulado no interior da região fluidizada. Essa característica permite que ocorra uma homogeneização da temperatura no interior do gaseificador, o que por sua vez permite o surgimento dos

três processos importantes na qualidade do produto final, sendo eles a pirólise, combustão fragmentação ou redução simultânea do material em diversos pontos do leito, o que melhora de forma efetiva a qualidade dos produtos obtidos no processo. Esse tipo de tecnologia de gaseificação é muito utilizada devido sua vantagem, sendo elas o controle de temperatura, transferência de calor, contato do gás favorável, dentre outros[18,19].

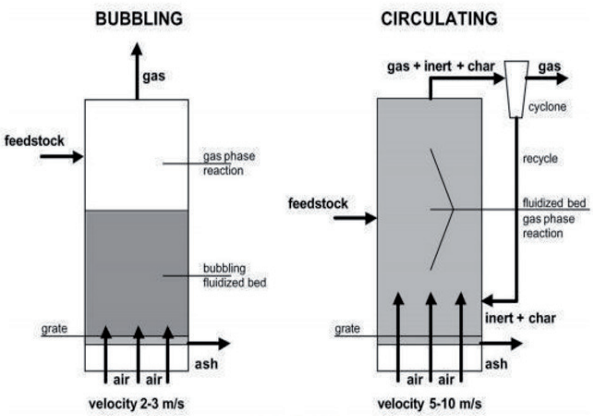


Figura 3: Tipos de gaseificadores de leito fluidizado. **Fonte:** Belgiorno et al. 2003[24]

LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Esse tipo de gaseificador foi criado na década de 1920 por Fritz Winkler, muitas das vezes tratado como a mais antiga aplicação dentre os leitos fluidizados. Esse modelo esteve em uso por muitos anos na gaseificação de carvão com mais de 10.000 reatores BFB (*Bubbling Fluidized Bed*) em uso em todo o mundo. O reator de leito fluidizado borbulhante típico é composto por um forno e uma seção onde ocorre troca de calor por convecção, esse tipo de reator é também conhecido como leito fluidizado lento ou estacionário[16,24].

Um fato interessante sobre esse modelo de reator é o fato de por terem qualidades significativas eles quase substituíram os reatores de leito fixo em grande parte do mundo. Dentre suas características positivas destaca-se que o reator de leito fluidizado borbulhante pode ser projetado e construído para que seja possível queimar qualquer tipo de combustível, até mesmo carvão com cinzas, não é preciso à implantação de plantas caras de preparação de combustível, como é exigida em casos de utilização de carvão como combustível[16,24].

Pontos negativos da utilização desse tipo de reator é o fato de mesmo podendo ser projetado e construído para utilização de qualquer tipo de combustível, o reator necessita de modificações o que acaba sendo um processo bem caro. Essa configuração também exige uma pegada bem maior comparada ao reator de leito fluidizado circulante, isso faz com que a queima do reator de leito fluidizado borbulhante seja inadequada, fora que ocorrem casos de erosões nos tubos do leito o que dificulta de certa forma a queima de carvão de alta qualidade[16,24].

LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE

O gaseificador de leito fluidizado circulante se tornou conhecido mundialmente principalmente no mercado de geração de energia elétrica, muito procurada por apresentar benefícios tais como, operação eficiente e mínimo efeito no meio ambiente. Ele foi desenvolvido na década de 1980, e atua com capacidade variando entre 1 MW a 340 MW se tornando um reator com tecnologia avançada para unidades de pressão atmosférica[16,24].

O reator em questão é conhecido internacionalmente por CFB (*Circulating Fluidized Bed*), ele ao contrário de outros modelos de reatores não necessita de supervisão nos queimadores a procura de chamas apagadas, sendo que nessa configuração não há chamas o que traz benefícios em termo financeiro por conta de não precisar contar com um sistema sofisticado de monitoramento. A combustão é detectada por termopares que constantemente medem a temperatura. O grande estoque de material sólido também auxilia de forma positiva no processo, o que permite ao operador aplicar medidas corretivas no reator se caso detectar algum problema, isso só é possível por que o grande estoque torna o processo mais lento[16,24].

ASPECTOS RELEVANTES QUE LEVAM AO REAPROVEITAMENTO DE BIOMASSA

A importância do reaproveitamento de certos tipos de biomassa é de grande proveito, pois pode minimizar os impactos ambientais, que alguns combustíveis fósseis, e resíduos urbanos trazem ao meio ambiente. Uma grande preocupação hoje no mundo é a quantidade de combustível que é consumida através de veículos e grandes termelétricas ao redor do mundo, que através da queima em motores resultam em grandes quantidades de gases como, gás carbono e dióxido de carbono gases responsáveis pelo aquecimento da temperatura na terra. Uma maneira de minimizar esses impactos, e a utilização da biomassa como forma de fonte de energia renovável, pela sua vasta distribuição é pela vasta abundância, mas ela se torna menos atraente em alguns aspectos, devido à dificuldade de centralizar usinas para a geração em grande escala, a dificuldade de encontrar novas tecnologias para geração de energia que diminuem impactos ambientais, levou a estudos em gaseificação de biomassa[26,27].

Outra dificuldade encontrada foi resolver uma questão do descarte dos Resíduos urbanos, que por sua vez eram descartados em céu aberto, onde ali esses resíduos entravam em decomposição gerando gases poluentes e o chorume líquido escuro que polui os lençóis freáticos, ao passar dos anos foram construídos os aterros sanitários que em vez de descartá-los em qualquer lugar, hoje com os grandes estudos realizados na área de gaseificação de biomassa, alguns países já implantaram reatores para reaproveitar os resíduos urbanos para geração de energia através da gaseificação da biomassa[26,27].

Uma grande questão ambiental envolvida no uso de energia fóssil está envolvida na extração da matéria prima e na conversão em combustíveis, como transportes, transformação, distribuição e consumo final, que podem impactar no meio ambiente de forma indiretamente e diretamente: Indiretamente com a degradação costeira dos mares por vazamentos de petróleo, e diretamente com a poluição do ar através da queima de combustíveis fósseis nas termelétricas. As energias geradas através da biomassa e fotovoltaica, não e livres totalmente de agentes poluentes, elas possuem uma concentração menor em relação às outras utilizadas, a biodiversidade vai ser mais afetada pelos processos de geração hídrica e nuclear, contudo os acidentes mais graves identificados nas termelétricas, nucleares e grandes hidrelétricas[26,27].

Um grande aspecto econômico hoje em dia, é um incentivo da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), que compra a energia gerada dos microgeradores de energia fotovoltaica, onde essa pequena parte e inserida na rede de distribuição, a gaseificação tem uma grande crescente econômica com a crise do petróleo em 1973, onde teve uma grande demanda por novas tecnologias e novas fontes de energias renováveis, quando a crise do petróleo terminou a gaseificação seu avanço freado pela baixa do barril do petróleo, e com isso um desinteresse em novos estudos por gaseificação, mas com o passar dos anos gradativamente foi retomado novos estudos devidos a grande poluição e novos tratados assinados por diversos países para conter o avanço do aquecimento global, para existir maior participação para geração de energias renováveis na matriz nacional, mais incentivos legais são necessário para o melhor aperfeiçoamento de novas tecnologias[26,27].

POTENCIAL DE GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA POR MEIO DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA NO BRASIL

O Brasil por ser um país com grandes fontes de energias renováveis, e com uma potencialidade territorial e climática, destaca-se por ter diferentes tipos de climas e solos. Sendo assim o coloca em uma posição privilegiada como uma grande matriz energética. Contudo sobre esse contexto no Brasil ao conteúdo energético tendo como insumos de biomassa como, cavaco de madeira, bagaço de cana, casca de arroz, dentre outros. Todos esses utilizados para geração de energia[25,27,28].

Considerando os insumos, a madeira do eucalipto se destaca por ter tido um grande aumento das suas áreas plantadas, onde inicialmente o seu plantio era voltado para fins ornamentais, ao passar dos anos ele foi utilizado para diversas aplicações na indústria, em formas de cavacos,

aparas, briquete, pellets, hoje o Brasil é um dos países com maior volume de plantios de florestas. Estudos estimam um potencial energético de 10 GW de energia obtidos de resíduos da extração no mundo. A maioria desses resíduos é obtida de forma segura direto do processamento, ou do processamento da madeira ou da celulose[25,27,28].

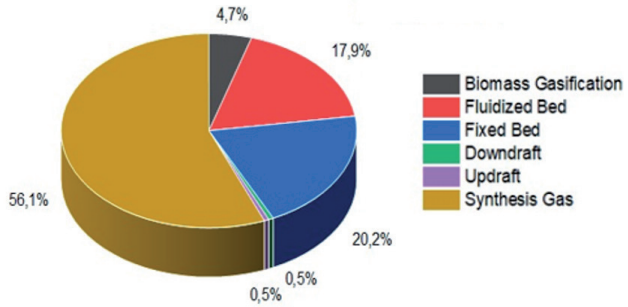
O arroz é outro tipo de cultura, onde tem sua produtividade anualmente, e tem sua plantação concentrada no Sul e no centro oeste, por ter uma grande produção anual, a casca contribui com apreciável quantidade de energia, estando disponível o ano todo. Devido a sua baixa densidade da casca do arroz, onde um metro cúbico pesa somente 120 kg, uma ideia utilizada é a briquetadeiras, onde formará peças cilíndricas com maior densidade, assim para um melhor aproveitamento da sua queima. Segundo a ANEEL (2018), a geração de energia elétrica proveniente da casca do arroz como biomassa, foi um potencial instalado de 45,333 MW, totalizando 0,1% da produção energética brasileira. Estudos desenvolvidos apontam que cerca de 2 kg de casca de arroz é necessário para gerar 1 kWh de eletricidade no processo de gaseificação de leito fixo. Com o processo por leito fluidizado são necessários entre 1,7 kg e 1,9 kg de casca de arroz para cada kWh gerado. Outro ponto abordado na casca do arroz e o aproveitamento de suas cinzas que contêm elevado teor de sílica (mais que 90%), este será valorizado se suas partículas tiverem pureza e superfície específica, elas são aplicadas na fabricação de células fotovoltaicas, construção civil, eletrônica, cerâmicas, e indústria química. O reator indicado para o processo de gaseificação é o de leito fluidizado, devido a sua baixa densidade e baixo ponto de fusão das cinzas tornam o uso ineficiente em outros tipos de reatores[25,27,28].

A cana e outro tipo de cultura bastante utilizados na gaseificação, por ter seu cultivo em todo território nacional, depois de extraído e filtrado o caldo da cana para, fabricação de açúcar e álcool, os resíduos obtidos são o bagaço e a torta, o bagaço ao sair tem aproximadamente 30 % da massa da cana e 50 % de umidade, para um melhor aproveitamento da biomassa da cana, nota-se que seu poder calorífico vai ser em função do teor de umidade contida, esse fator de suma importância, pois um material com elevado nível de umidade terá um menor rendimento energético. O plano nacional de energia destacou que o potencial de geração de energia através do bagaço da cana em 2010 seria de 1.670 MW, se fosse investido em novas tecnologias e nova instalação esse potencial seria de 2.170 MW no mesmo ano. O mesmo plano nacional de energia prognosticou que esse potencial seria ainda maior se fosse em conjunto com novas tecnologias de geração sendo elas, o biogás, digestão anaeróbica, é incineração de gás natural, com tudo isso esse potencial em 2020 chegaria a mais de 12,4 GW. Outro ponto é que as maiorias das usinas já utilizam o bagaço da cana, não para fazer gaseificação, mas para geração de energia utilizando grandes caldeiras para queima[25,27,28].

Visando demonstrar e aprofundar o conhecimento na área de gaseificação de biomassa, esse trabalho tem por objetivo fazer a revisão de literatura dos reatores fixo concorrente e fluidizado bem como apresentar as vantagens e as desvantagens de suas utilizações em diferentes geradores de potência.

Metodologia

Este trabalho foi desenvolvido a fim de melhor conhecer o processo da gaseificação da biomassa verificando as vantagens e desvantagens da utilização dos reatores, fixo concorrente e fluidizado borbulhante. Para tanto, inicialmente, foram desenvolvidos estudos literários sobre o processo de gaseificação da biomassa, bem como as formas de como esses gases podem ser gerados: reator de leito fixo concorrente; reator de leito fluidizado borbulhante. Em segundo momento, a fim de realizar uma investigação científica por meio de revisão sistemática, foram realizadas pesquisas e buscas de: artigos, teses, livros, revistas, entre outras fontes utilizando as plataformas Web Of Science, Science Direct, Scielo, LILACS, Scopus, Pubmed, ACM. Nas primeiras buscas, foram utilizadas apenas as palavras "biomassa" e "biomassa por gaseificação" e ou ''*biomass*" *and* "*biomass gasification*", pois as mesmas elucidam o objetivo geral do trabalho. Os resultados das buscas estão apresentados no gráfico abaixo.



REPRESENTAÇÃO NUMÉRICA	
PALAVRAS CHAVES	**RESULTADOS**
Biomass Gasification	9.642
Fluidized Bed	36.968
Fixed Bed	41.703
Downdraft	1.110
Updraft	1.059
Synthesis Gás	115.665
TOTAL	**206.147**

Gráfico 1: Registro de Busca. **Fonte**: dos autores

Ao todo, foram encontrados 206.147 envolvendo as palavras chaves iniciais. A partir dos dados iniciais, deu-se início a utilização dos filtros com intuito de selecionar os artigos em função do tema. Para tanto, foram utilizados os seguintes filtros: "gaseificação da biomassa", "desumidificação", "pirólise", "oxidação", "redução", em seguida destacou qual o objetivo traçado, sendo ele realizar uma revisão de literatura dos tipos de reatores com; "leito fluidizado borbulhante" e ou "*bubbling fluidized bed*", "BFB", "leito fixo concorrente" e ou "*concurrent fixed bed*", "*downdraft*".

A partir da utilização dos filtros, foram selecionados 56 trabalhos que apresentaram melhor compatibilidade em relação aos nossos objetivos de pesquisa, sendo eles: pesquisar as vantagens e desvantagens da gaseificação da biomassa utilizando o reator de leito fixo concorrente e fluidizado borbulhante. Fazendo parte dessas 56 bases úteis utilizadas no presente artigo tivemos; 34 artigos, 3 livros, 8 teses e 11 revistas. Para melhor compreensão dos resultados foi confeccionado um quadro em que se descrevem as vantagens e desvantagens da utilização de cada um dos reatores: Reator fixo concorrente e reator fluidizado borbulhante, bem como se discute as melhores aplicações de cada reator para diferentes tipos de geradores de potência.

Resultados e Discussão

Com base nas pesquisas realizadas dos reatores fixo e fluidizado com o intuito apresentar as vantagens e as desvantagens de suas utilizações em diferentes geradores de potência, foram selecionados dois tipos de reatores que são mais indicados e utilizados na gaseificação de biomassa com ênfase na produção de gás de síntese eficaz que posteriormente pode ser usado em motores à combustão ou turbinas geradoras de energia. Dentre os diversos tipos de reatores, neste artigo foi feito uma comparação entre os modelos de reatores de leito fixo *downdraft* e o reator de leito fluidizado borbulhante, para que no final seja possível distinguir qual o melhor reator indicado para cada aplicação disponível, destacando as vantagens e desvantagens de cada um. A seguir a tabela 1 demonstra algumas condições de características dos reatores em questão.

Tabela 1: Características dos reatores de leito fixo e fluidizado. **Fonte:** Do autor.

REATOR DE LEITO FIXO DOWNDRAFT	
VANTAGENS	**DESVANTAGENS**
Construção relativamente simples	Requer baixa umidade do combustível a ser utilizado
Baixo custo de construção e operação	Baixa eficiência de conversão de matéria orgânica em gás de síntese
Flexibilidade de insumos/ combustível neles inseridos	Contaminantes no gás de síntese
Pouca complexidade de operação	Baixo poder calorífico do gás produzido

Tabela 1: Características dos reatores de leito fixo e fluidizado. **Fonte:** Do autor - *continuação*

Baixa necessidade de oxidantes	Tamanho das partículas de combustível deve ser bem especificado
Capacidade de operar em temperaturas baixas	Processo em grande escala tende a ter problemas de não uniformidade de temperatura
Aceitam alimentação de partículas de diferentes tamanhos	Restrição de granulometria do material a ser utilizado como combustível (não pode ser muito pequeno)
Gás produzido relativamente limpo	Alta temperatura do gás produzido (saída)
Pouco arraste de cinzas	
Alta eficiência de conversão	
REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE	
VANTAGENS (Pressão atmosférica)	**DESVANTAGENS (Pressão atmosférica)**
Alta flexibilidade em relação à taxa de alimentação do combustível	A temperatura do leito está limitada pela temperatura de sinterização das cinzas
Alta capacidade volumétrica	Pode existir alta concentração de partículas no gás produzido com altos teores de carbono nas cinzas
Fácil controle da temperatura do leito	Possíveis problemas com alcatrão durante o resfriamento do gás até temperaturas relativamente baixas
Baixas emissões de nox e sox	Dificuldade na escalabilidade para plantas de grande porte
Operações com ampla variedade na composição do combustível (alto conteúdo de cinzas e umidade)	Pode haver aglomeração do leito
Tolera variações da qualidade do combustível	Demora na partida
Grande tolerância à granulometria de combustível	Sistema de alimentação
Excelente distribuição da temperatura do leito	
Possibilidade de processo catalítico no leito	
Moderados níveis de alcatrão no gás	
Pode operar a carga parcial	
Alta eficiência de conversão	
(Pressurizado)	(Pressurizado)
Aumento da produção de gás para o mesmo volume de reator	Sistema de alimentação pressurizado é mais complexo
Menor consumo interno e redução das sinterizações das cinzas	Aumento de conteúdo de metano no gás
	Custos de equipamentos mais altos

Segundo Andrade (2007, p.38), o produto final que se deseja obter de um reator é um gás, que seja o mais adequado possível, ou seja, que tenha uma melhor pureza e um bom poder calorífico. A tabela 2 mostra alguns valores com termos de qualidade do gás gerado para cada tipo de reator analisado usando como agente de oxidação apenas o ar. Observa-se que o reator de leito fixo concorrente (*downdraft*) obteve um melhor poder calorífico. Quando se refere à pureza do gás, deve-se observar o percentual de particulado e de alcatrão presente no gás após todo processo de gaseificação, pois esses percentuais que vão

definir o quão puro será o gás gerado. Contudo na tabela 3 demonstra os valores das quantidades de particulados e alcatrões encontrados em diferentes reatores, presente no gás de biomassa. As propriedades dos gases gerados nos reatores em termos de concentração podem variar a depender do seu agente de gaseificação e sua pressão na operação do reator.

Tabela 2: Comparação da composição do gás gerado para os reatores analisados. **Fonte:** Bridgwater, 1995[30].

Características do gás gerado						
Tipo	**Composição do gás [vol. %, base seca].**					**PCS**
	H2	**CO**	**CO2**	**CH4**	**N2**	**MJ/ m3**
Leito fluidizado	9	14	20	7	50	5,4
Leito fixo concorrente (Downdraft)	17	21	13	1	48	5,7

Tabela 3: Quantidade de alcatrão presente no gás gerado por meio dos reatores analisados. **Fonte:** Quaak, 1999[31]

Tipo de gaseificador	Teor de alcatrão
Downdraft	15 – 500 mg/Nm^3
Updraft	30 – 150 g/Nm^3
Leito fluidizado	< 5 g/Nm^3

De acordo com Hasler (1999, p.02), o alcatrão é um dos produtos mais indesejáveis encontradas nos gases gerados por biomassa, sua composição e quantidade podem variar de acordo com o tipo de reator utilizado para o processo de gaseificação, o alcatrão é uma substância betuminosa, com forte odor, que se obtém de matérias orgânicas. O resfriamento é um método utilizado para limpeza do gás, que tem por finalidade a remoção do alcatrão pela condensação. Outro método de remoção desse alcatrão é o craqueamento térmico, pois a quantidade de alcatrão encontrada pode variar de acordo com a temperatura utilizada no processo, que quanto maior a temperatura do leito menor será a concentração de alcatrão no gás gerado, bons níveis de alcatrão são gerados entre 1000 e 1300 ºC.

A tabela 3 demonstra com clareza que no contexto de quantidade de alcatrão presente no gás gerado em cada um dos reatores analisados, o reator de leito fluidizado se destaca de forma positiva atingindo os menores valores de teor de alcatrão, o que é de grande importância na característica de um gás limpo. De acordo com os artigos estudados, para que seja possível que um motor a combustão interna funcione de maneira satisfatória o gás gerado por biomassa deve conter valores menores que 100 mg/Nm³ de teor de alcatrão.

Cada reator possui características particulares que contribui muito na hora de definir qual o melhor reator a ser usado para cada aplicação, uma característica de grande importância é a dimensão do combustível com qual o reator consegue operar de forma eficiente, se esse item não for observado corretamente há um risco muito grande de ocorrer problemas operacionais durante o processo de gaseificação. Conforme afirmado por Andrade (2007, p.40), geralmente os reatores de leito fixo conseguem operar com combustível de maior dimensão quando comparado com os reatores de leito fluidizado, isso ocorre pelo fato de que no reator de leito fixo há uma necessidade de que haja espaço para que seja possível o ar e os gases da gaseificação fluir com mais facilidade. Já os reatores de leito fluidizado conseguem operar apenas com combustível de menor dimensão, pois ao contrário dos reatores de leito fixo não tem uma necessidade de que haja espaços para o ar e os gases de gaseificação fluir, já que o reator de leito fluidizado já conta com uma injeção de fluido externo e acrescido durante todo o processo. A tabela 4 demonstra com clareza as dimensões de combustível recomendadas para diferentes tipos de reatores.

Ao observar a tabela 4, nota se que o reator de leito fixo consegue operar com combustíveis bem maiores quando comparado com o reator de leito fluidizado. Essa

característica deve ser levada em conta na hora da escolha do reator, pois a escolha do reator vai depender de qual tipo de biomassa será utilizada no processo de gaseificação. Sabendo disso, o reator de leito fixo é muito utilizado para queimar biomassas como lenha, bagaço de cana, resíduos urbanos, dentre outros. Já o reator de leito fluidizado por se tratar de um reator que opera com combustíveis de menor tamanho, é recomendado e muito utilizado na queima de casca de arroz, serragem, dentre outros tipos de biomassa.

Tabela 4: Dimensão do combustível para diferentes tipos de gaseificadores. **Fonte:** Handbook of Advanced Technologies for Energy Conversion of Biomass[32].

Tipo de gaseificador	Dimensão do combustível (cm)
Leito fixo concorrente ("downdraft")	1 -- 10
Leito fixo contracorrente ("updraft")	0,5 -- 5
Leito fluidizado borbulhante	< 2
Leito fluidizado circulante	< 1

Conforme afirmado por Hasler (1999, p.3), todo gás gerado no processo de gaseificação de biomassa contém certa quantidade de contaminantes, para ser aplicado em algum sistema gerador, o mesmo deve ser o mais limpo possível, a fim de eliminar qualquer tipo de falha ao ser aplicado em motor de combustão interna ou turbina de gás. A tabela 5 demonstra as características exigidas para o funcionamento correto dos motores de combustão interna e turbina a gás. Nota-se que em termos de qualidade do gás, a turbina a gás exige uma pureza maior do gás para que seja possível seu correto funcionamento, já os motores de combustão interna são menos suscetíveis quanto à limpeza do gás.

A tabela 5 demonstra a qualidade do gás requerido para cada gerador de potência, neste caso foi selecionado duas aplicações mais utilizadas para os dois tipos de reatores analisados. Para a aplicação em motores de combustão interna é notório que não é preciso à composição de um gás muito limpo, o que nesse caso facilitaria a aplicação por não ser necessário investir recursos em equipamentos de purificação e limpeza dos gases. Já a aplicação do gás em turbinas é possível analisar que há a necessidade de se obter um gás com um nível de pureza maior, sabendo que se esse gás não for devidamente limpo pode ocasionar em erosões situados nas pás da turbina, resultado do choque causado pelos materiais particulados durante as altas rotações que as turbinas são submetidas.

Tabela 5: Qualidade do gás requerida para geradores de potência. **Fonte:** Hasler, 1999[33].

Equipamento de geração de potência	Particulados [mg/Nm3]	Dimensão do particulado [µm]	Alcatrão [mg/Nm3]	Metais pesados [mg/Nm3]
Motor de combustão interna	< 50	< 10	< 100	
Turbina a gás	< 30	< 5		0,24

Ao longo dos estudos realizados sobre gaseificação de biomassa, observou-se um vasto campo de aplicação dos gases gerados, os reatores de leito fixo obtiveram melhores resultados quando se trata de baixo custo de construção, granulometria do combustível e valores de hidrogênio. Já o reator de leito fluidizado se destacou quando se trata de geração de gases de melhor qualidade de limpeza, considerando o baixo teor de alcatrão presente nos gases gerados por esse tipo de reator, outros pontos positivos na utilização desse reator é a sua capacidade de trabalhar com um volume de combustível (biomassa) bem maior do que o reator de leito fixo, fácil controle de temperatura

de operação fazendo com que não haja a necessidade de operador fazendo o controle manual, possibilidade de operar com biomassa com alto conteúdo de cinzas e umidade, o que não é possível em reator de leito fixo já que o mesmo requer baixa umidade do combustível.

É notório que o reator de leito fluidizado abrange mais vantagens da sua utilização do que o reator de leito fixo, contudo cada tipo de reator conta com uma melhor aplicação. Segundo Andrade (2007, p.45), o reator de leito fluidizado por se tratar de um gerador de gás mais limpo e com baixo teor de alcatrão é indicado para geradores de potência por meio de turbina a gás, pelo fato de decorrentes erosões nas pás da turbina ocorrida por contato de material particulado existentes no gás gerado em reatores de leito fixo. Já o reator de leito fixo por ser um gerador de gás com maior nível de impureza e alcatrão, é indicado para a utilização em motores de combustão interna, pois esse tipo de motor não requer um gás limpo para o seu correto funcionamento. Vale lembrar que o custo de fabricação de um reator de leito fluidizado é muito superior comparado com o reator de leito fixo, o que de certa forma contribui muitas das vezes em uma maior utilização dos reatores de leito fixo.

Conclusão

O reator de leito fluidizado borbulhante permite operar com variados tipos de biomassa contanto que seja de menor granulometria como casca de arroz e serragem, além de operar com grande diversidade de biomassa ele também permite utilizar biomassa com alto teor de cinzas e umidade. Os dados levantados pela revisão de literatura demonstraram que o reator conseguiu gerar um gás com poder calorífico de 5,4 MJ/Nm^3, valor coerente para esse tipo de reator de acordo com relatos de diferentes autores. Os percentuais de hidrogênio presente no gás gerado por esse tipo de reator obteve um valor um pouco inferior do esperado, entretanto os valores de monóxido de carbono e metano se mantiveram coerente dentro da normalidade. Sabendo disso, por se tratar de um gás com um nível de particulado menor, esse reator se destaca na aplicação em turbinas a gás por não deteriorar as pás da turbina devido à entrada do gás a alta rotação.

O reator de leito fixo concorrente ("*downdraft*") apresentou melhores valores de poder calorífico com 5,7 MJ/Nm^3 e percentual de hidrogênio com 17% em sua composição final, podendo operar com biomassa de granulometria relativamente grande esse reator se destaca entre os demais quando se trata da queima de materiais como lenhas, resíduos urbanos, dentre outros. O produto final gerado pelo gaseificador de leito fixo possui em sua composição níveis de materiais particulados elevados, o que não é recomendado para o uso em turbinas a gás como o reator de leito fluidizado. Sabendo disso, através das pesquisas realizadas foi possível definir que a melhor aplicação do gás produzido por esse tipo de reator são os motores a combustão interna por não haver a necessidade de um gás de níveis de particulado menores para seu correto funcionamento.

Os resultados foram satisfatórios já que permitiram destacar as vantagens e desvantagens da aplicação de cada reator analisado, e com isso cada reator vai se adequar a um tipo de aplicação a depender do tipo de biomassa, construção, teor de particulados, teor de umidade, teor de alcatrão, dentre outros fatores para que seja possível definir a aplicação ideal para cada caso ou necessidade do usuário. A viabilidade de cada projeto de reator está relacionada à qualidade do gás de biomassa gerado, quanto melhor for à qualidade do gás, melhor será o aproveitamento da potência do motor, sendo assim terá uma alta taxa de geração de energia, possibilitando maior receita.

Referências

1. Pena, Rodolfo F. Alves. "Fontes não renováveis de energia"; Brasil Escola. Disponível em: https://brasilescola.uol.com.br/geografia/fontes-nao-renovaveis-energia.htm. Acesso em 04 de outubro de **2020**.

2. Udaeta, Miguel Edgar Morales; GRIMONI, Jose Aquiles Baesso; GALVÃO, Luiz Claudio Ribeiro. Energia Da Gaseificação De

Biomassa Um Recurso Não Convencional Para O Desenvolvimento Limpo. Gaseificação De Biomassa, [s. l.], Acesso em 17 set. **2020**.

3. Gavronski, Jorge Dariano. Carvão mineral e as energias renováveis no Brasil. **2007**.
4. Andrade, Rubenildo Vieira. Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental. Gaseificação De Biomassa, [s. l.], 22 dez. **2017**. E-book.
5. Gaseificação. Santa Catarina, S/A. Disponível em: https://www.carvaomineral.com.br/. Acesso em: 6 set. **2020**.
6. Schlittler, Luiz André Felizardo Silva; Gomes, Edelvio De Barros; Antunes, Adelaide Maria De Souza; Júnior, Nei Pereira. Gaseificação De Biomassa. Energia Renovável, [S. L.], P. 1-10, 11 Dez. **2009**.
7. Gómez, Edgardo Olivares et al. Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. In: Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural. **2000**.
8. Lora, Electo Eduardo Silva; ANDRADE, Rubenildo Vieira; ARADAS, Maria Eugenia Corria. Geração Elétrica Em Pequena Escala A Partir Da Gaseificação De Biomassa. Gaseificação De Biomassa, [s. l.], 5 jul. **2017**. E-book.
9. Ribeiro, R. S; Lima, R. D. C; Pinto, A. S. Gaseificação de Biomassa na Geração de Eletricidade em Pequena Escala. Gaseificação De Biomassa, [s. l.], Acesso em 17 set. **2020**.
10. De Abreu Machado, Melissa Gurgel. Benefícios da Implementação de Energia Eólica no Estado do Ceará-Brasil. **2020**.
11. Vallêra, Antônio M.; BRITO, Miguel Centeno. Meio século de história fotovoltaica. Gazeta de Física, v. 1, n. 2, p. 17, **2006**.
12. Leal, Manoel Regis Lima Verde. O potencial de aproveitamento da energia da biomassa. Inovação Uniemp, v. 1, n. 3, p. 40-41, **2005**.
13. Hameed, Zeeshan et al. Gasification of municipal solid waste blends with biomass for energy production and resources recovery: Current status, hybrid technologies and innovative prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 136, p. 110375, **2021**.
14. Gao, Ningbo et al. Biomass CO2 gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor. Renewable Energy, v. 167, p. 652-661, **2021**.
15. Martillo Aseffe, José Alfonso et al. Estudios paramétricos de la gasificación de la tusa de maíz en gasificadores downdraft. Tecnología Química, v. 39, n. 2, p. 455-470, **2019**.
16. Malatji, Pholoso; Mamphweli, Ntshengedzeni Sampson; MEINCKEN, Martina. The technical pre-feasibility to use briquettes made from wood and agricultural waste for gasification in a downdraft gasifier for electricity generation. Journal of Energy in Southern Africa, v. 22, n. 4, p. 2-7, **2011**.
17. Martínez, Juan Daniel et al. Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines. Renewable Energy, v. 38, n. 1, p. 1-9, **2012**.
18. Goulart, Eduardo A.; Mariotoni, Carlos A.; Sànchez Caio G. A utilização da gaseificação de pneus usados em leito fluidizado para a produção de energéticos. Polímeros, v. 9, n. 4, p. 123-128, **1999**.
19. Loha, Chanchal; Chatterjee, Pradip K.; Chattopadhyay, Himadri. Performance of fluidized bed steam gasification of biomass–modeling and experiment. Energy Conversion and Management, v. 52, n. 3, p. 1583-1588, **2011**.
20. Venturott, Rodolfo De Merlo; Fernandes, Wanderson Araujo. Modelo de lagrange aplicado à simulação da conversão termoquímica de partícula de biomassa em um gaseificador downdraft.
21. He, Zhen et al. The enhanced rich H2 from co-gasification of torrefied biomass and low rank coal: The comparison of dry/wet torrefaction, synergetic effect and prediction. Fuel, v. 287, p. 119473, **2021**.
22. Basu, Prabir. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Academic press, **2010**.
23. Zhang, Yaning et al. Exergy analysis of biomass utilization via steam gasification and partial oxidation. Thermochimica acta, v. 538, p. 21-28, **2012**.
24. Belgiorno, V. et al. Energy from gasification of solid wastes. Waste management, v. 23, n. 1, p. 1-15, **2003**.
25. Galvão, Luiz Gustavo Oliveira. Efeitos da acústica e da temperatura no processo de torrefação e nas propriedades energéticas da madeira de Eucalypitus grandis. **2018**.
26. Goldemberg, José; Lucon, Oswaldo. Energia, meio ambiente e desenvolvimento. **2008**.
27. Henriques, Rachel Martins. Potencial para geração de energia elétrica no brasil com resíduos de biomassa através da gaseificação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético–COPPE, Rio de Janeiro, **2009**.
28. Olivier, Vitor; Kullkamp, Jean Carlos. Estudo do potencial energético da casca de arroz como biomassa para geração de energia elétrica na região amurel de santa catarina. Engenharia Elétrica-Tubarão, **2020**.
29. Basu, Prabir. Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory. Academic press, **2018**.
30. Bridgwater, A. V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. Fuel, v. 74, n. 5, p. 631-653, **1995**.
31. Quaak, Peter; Knoef, Harrie; Stassen, Hubert. Energy from biomass:

a review of combustion and gasification technologies. The World Bank, **1999**.

32. Sala, R. (Ed.). Handbook of advanced technologies for energy conversion of biomass. European Commission, **1996**.
33. Hasler, P. H.; Nussbaumer, Th. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. Biomass and bioenergy, v. 16, n. 6, p. 385-395, **1999**.
34. Andrade, R. Gaseificação de biomassa: uma análise teórica e experimental. 2007. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI. **2007**. Pág. 205.

Geisllan J. Felix, Hiago V. Miranda*, Pedro H. Teixeira, Tiago G. Pereira & Márcio J. Dias

Centro Universitário de Anápolis - UniEVANGÉLICA. Avenida Universitária, km 3,5, Centro Universitário, Anápolis, Goiás, Brasil.

*E-mail: hiago.veridiano@hotmail.com

Uma Análise da Refrigeração por Absorção Empregando uso de Energia Solar Térmica e Fluidos Verdes como Absorventes

Maria C. C Aguiar & Alex Vazzoler

A refrigeração solar por absorção é um campo de estudos de suma importância, em um contexto no qual ocorrem alterações climáticas alarmantes, devido ao seu potencial de redução de impactos ambientais em relação as fontes convencionais de energia. Um dos desafios de sua implementação é a substituição dos fluidos convencionais de refrigeração por fluidos mais ecológicos, como líquidos iônicos e nanofluidos. Vazamentos, além de consumo de eletricidade ou calor, geram impactos ao ambiente. Este artigo tem como objetivo explorar estas possibilidades discutindo as perspectivas atuais e futuras de fluidos não convencionais na refrigeração solar.

Palavras-chave: *refrigeração; engenharia solar; absorção.*

Solar absorption refrigeration is an extremely relevant study field, in an alarming climate changes' context, due to its potential to reduce environmental impacts compared to conventional energy sources. One challenge in its implementation is conventional refrigeration fluids' replacement by more ecological fluids, such as ionic liquids and nanofluids. Leaks, in addition to electricity and heat consumption, generate environment's serious effects. This articles explore current and future non conventional fluids' perpesctives in absorption refrigeration tecnology.

Keywords: *refrigeration; solar engineering; absorption.*

Introdução

Em todo o mundo, há uma crescente preocupação com o desenvolvimento de sistemas de refrigeração mais eficientes e com menor impacto ambiental. De acordo com o estudo da International Energy Agency (IEA), uma diminuição nas emissões de CO_2 foi observada entre os anos de 2016 e 2018 devido ao investimento e á implementação de tecnologias de baixa emissão de gases estufa e mais energeticamente eficientes. Portanto, é necessário um maior esforço na busca por soluções energéticas com baixa geração de carbono e com potencial para aplicação em larga escala. O aumento na demanda por eletricidade, em particular, na área de refrigeração, sinaliza uma insuficiência de estudos neste setor[1].

O ciclo de refrigeração é um sistema térmico cuja finalidade é a remoção de calor para a obtenção de uma temperatura desejada, abaixo da condição ambiente. A tecnologia escopo desta análise é a refrigeração por absorção, por permitir recuperação de calor residual[2]. Em função de serem os mais utilizados pela sua praticidade e pela boa funcionalidade em larga escala. Esses sistemas são constituídos por ventoinhas, trocadores de calor, compressores, evaporadores, bombas, tubulações e instrumentos de controle[3]. Sistemas térmicos solares, podem ser uma fonte oportuna de calor de média a baixa temperatura[4].

Ferdinand Carré adquiriu a patente do primeiro sistema de refrigeração por absorção em 1860. A sua primeira aplicação ocorreu nos Estados Unidos durante a Guerra Civil americana pelos Estados Confederados para o suprimento de gelo natural[5]. Esta tecnologia tornou-se, ao longo dos últimos 160 anos, essencial e versátil para diversas aplicações. Desde a refrigeração predial (ar condicionado central) à utilização em processos de escala industrial.

Os sistemas de absorção operam com misturas de fluídos refrigerantes, usualmente binárias. Dentre as misturas comerciais destacam-se as misturas de água e brometo de lítio (H_2O-LiBr) e de água-amônia (H_2O-NH_3)[6]. O fluído intitulado refrigerante absorverá calor de uma fonte a ser refrigerada (fonte fria), enquanto o absorvente agirá como fluido térmico para dissipação de calor no ciclo [7]. Conforme as configurações do equipamento e suas condições de operação, será selecionado o fluido térmico que gere o melhor desempenho para esse sistema[8].

A utilização do sistema de refrigeração contribui para conservação de produtos e conforto térmico de ambientes industriais. Dentre as tecnologias existentes, as de maior destaque são a refrigeração por compressão, por absorção, por adsorção, resfriamento evaporativo e refrigeração termoelétrica, sendo o último o menos usual[9].

Para sistemas de refrigeração em escala industrial, pode ser fortuita a utilização de sistemas por absorção cujas fontes de energia sejam compostas por calor residual ou renovável[10]. Este trabalho procure apresentar as principais contribuições e a evolução tecnológica dos sistemas solares de refrigeração por absorção aplicados no contexto da indústria química, empregando-se fluidos verdes, como líquidos iônicos (LI) e nanofluidos[11].

TECNOLOGIAS EM REFRIGERAÇÃO SOLAR

Os ciclos de refrigeração têm diferentes aplicações e finalidades conforme a escala, a temperatura de refrigeração e os recursos energéticos disponíveis. Para aplicações que necessitem de menor escala, sejam estáticas e cuja a utilidade disponível seja eletricidade, a refrigeração por compressão é a mais recomendada. Aplicações domésticas, comerciais ou indústrias que não disponham de plantas de caldeiras, utilizam este tipo de sistema. Em contrapartida, plantas industriais com acesso a utilidades e sistemas de aquecimento podem recorrer aos sistemas de refrigeração por absorção e adsorção[12].

A refrigeração por absorção usa uma fonte de calor para fornecer a energia necessária para conduzir o processo de resfriamento, cujo fluido térmico é composto pelo par refrigerante e absorvente. Em que o primeiro realiza o resfriamento evaporativo, e então é absorvido pelo segundo, são utilizadas duas colunas a absorvedora e a regeneradora para

purificação e posterior dissipação de calor no condensador. Já no ciclo por adsorção, o par consiste do refrigerante e de um sólido adsorvente que possui um funcionamento análogo. Apesar de poder ser energeticamente favorável conforme as condições de comparação[13].

Os dois próximos subitens abordarão de forma mais pormenorizada esses dois sistemas.

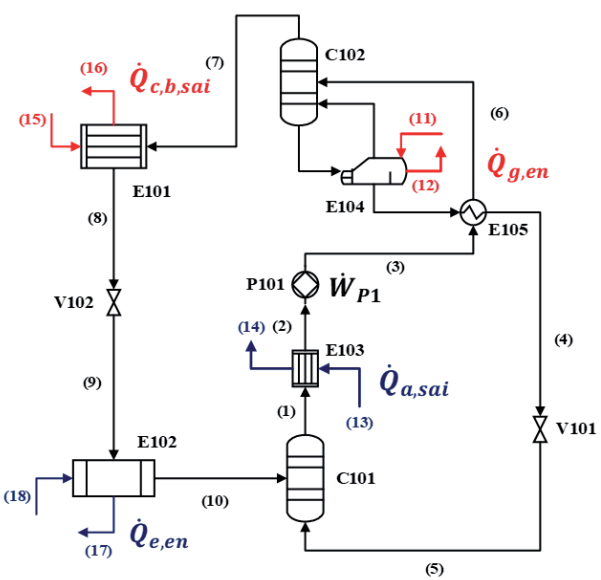
REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO E SEUS EFEITOS

Ciclos de refrigeração operarão com ao menos um condensador, válvulas de expansão e evaporadores. O que os diferencia é a forma como o vapor de baixa pressão do evaporador será transformado em vapor de alta pressão e entregue ao condensador. O sistema de compressão de vapor usa um compressor para esta tarefa. Em contrapartida, o sistema de absorção primeiro absorve vapor de baixa pressão em um líquido absorvente apropriado,o passo seguinte é elevar a pressão do líquido com uma bomba, e o passo final é liberar o vapor do líquido absorvente por adição de calor na coluna absorvedora[14]. Por fim, a refrigeração por adsorção utilizada a propriedade de quimissorção do refrigerante em determinados sólidos, em substituição a absorção[15].

Os componentes de um ciclo de refrigeração por absorção são apresentados na Figura 1. Dentre as formas de funcionamento desse sistema são utilizados os de efeitos simples (Fig. 1a), duplo (Fig. 1b) e triplo efeitos, sendo o último o menos utilizado[16]. Deve ser evidenciado o ponto de que baseiam-se no princípio da absorção de um refrigerante mais volátil por um absorvente (de menor volatilidade), utilizando uma fonte de calor residual como vapor de baixa pressão, gases de exaustão, ou água quente para regenerar esta solução[17].

Em um sistema de efeito simples, cujo fluxograma é apresentado na Figura 1a, o fluido refrigerante é aquecido no evaporador (E-102), este fluido é absorvido por uma solução concentrada (“forte”) em um sistema de contato por estágios (coluna C101), essa solução é diluída à medida que o refrigerante é absorvido, transformando-se em uma solução “fraca”. Após a condensação (E-103) e pressurização (P101), esta solução (corrente 3) trocará calor com a corrente de fundo da coluna regeneradora (C104), ou regenerador, e após este aquecimento será alimentada a esta mesma coluna (corrente 22). Pela corrente de topo (corrente 23) será liberado o vapor de refrigerante (corrente 7), que será condensada pelo resfriador E101, e retornará ao processo após a expansão pela válvula V-102[18].

De forma complementar, a Figura 1b apresenta o fluxograma de um sistema de refrigeração de duplo efeito. Este sistema possui duas colunas regeneradoras (C102 e C103) e uma coluna absorvedora (C101). A adição de uma coluna absorvedora (C103) e um estágio adicional de bombeamento (P102), permite ser atingida uma faixa de pressão mais alta do que o ciclo de efeito simples, como ilustrado pelo diagrama da Figura 2. O que permite a obtenção de maiores valores de eficiência de ciclo, expressos em termos do coeficiente de performance (COP), comparado ao ciclo de efeito simples.



(a)

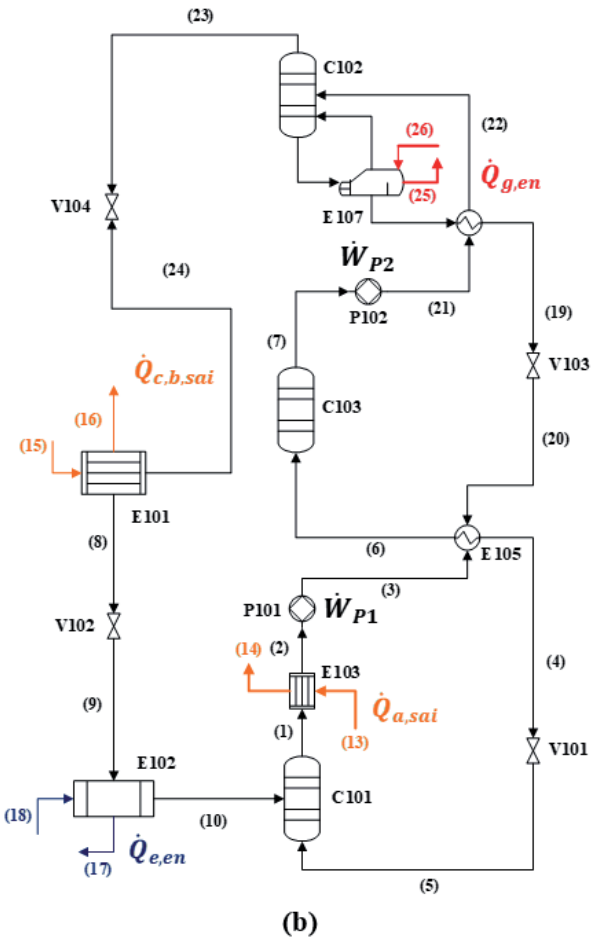


Figura 1: Fluxograma de processo representando ciclos de refrigeração por absorção de efeito simples (a) e de duplo efeito (b)

O cálculo do COP para ambos os ciclos é expresso pelas equações 1 e 2[9].

$$COP_{sim} = \frac{\dot{Q}_{e,en}}{\dot{Q}_{g,en} + \dot{W}_P} \quad (1)$$

$$COP_{dup} = \frac{\dot{Q}_{e,en}}{\dot{Q}_{g,en} + \dot{W}_{P1} + \dot{W}_{P2}} \quad (2)$$

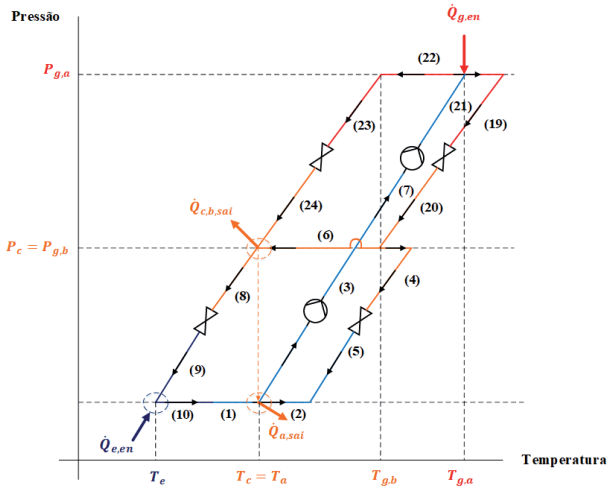


Figura 2: Diagrama de pressão e temperatura para um sistema de refrigeração por absorção de duplo efeito.

No cálculo do coeficiente de performance *(COP)* não são considerados os valores dos calores de condensação. Não obstante, os valores de potência (trabalho) de bombeamento são, muitas vezes, igualmente desprezados no cálculo do coeficiente expresso pelas equações 1 e 2. O fato de serem utilizados dois estágios de bombeamento aumenta a pressão no regenerador, cuja consequência é a elevação do coeficiente de performance *(COP)* do ciclo[16]. Por outro lado, é necessário utilizar uma utilidade de maior temperatura para permitir a separação entre refrigerante e solução fraca no regenerador, o que restringe o potencial uso de calor residual para estes sistemas [16]. Portanto, os sistemas de efeito simples e de duplo efeito são mais adequados ao escopo deste artigo que é a utilização de energia solar de temperaturas baixa e moderada em processos industriais[19].

A Figura 3 apresenta curvas de temperatura dos regeneradores contra o coeficiente de performance para sistemas com diferentes números de efeitos para um ciclo de refrigeração por absorção cujo fluido de refrigeração é uma mistura de água com brometo de lítio (LiBr)[17].

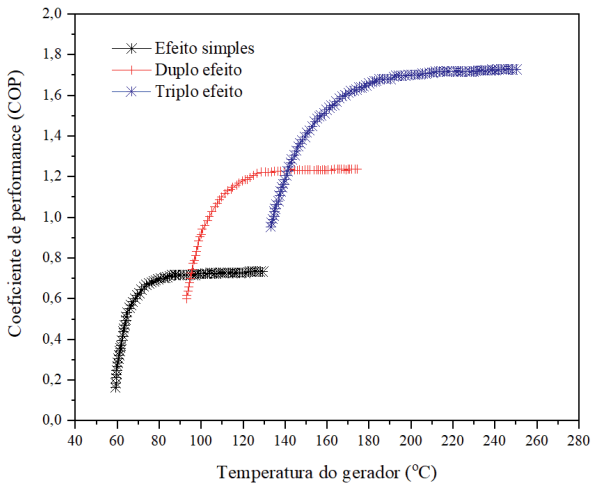


Figura 3: Curvas de temperatura do gerador contra coeficiente de performance para ciclos de refrigeração de simples, duplo e triplo efeito para um sistema de absorção utilizando a mistura refrigerante de LiBr-H_2O[18].

Esta figura apresenta a elevação da temperatura da utilidade com o número de efeitos utilizados. Apesar de o sistema de triplo efeito gerar os maiores valores de coeficiente de performance, da perspectiva da recuperação de calor residual ou de engenharia solar, não é um sistema economicamente vantajoso na maioria dos estudos de caso[20].

A Tabela 1 lista uma série de características de coletores e concentradores, verifica-se que resultados mais vantajosos são obtidos para sistemas de triplo efeito com temperaturas acima dos 180 °C. Nesta faixa de temperatura somente é viável utilizar concentradores, já que se encontra no limiar de capacidade dos coletores lineares do tipo Fresnel (somente atingirão temperaturas acima dos 200 °C em condições favoráveis) [21]. E outras formas de calor residual como gases de exaustão, possuem limites operacionais (como ponto de orvalho, no caso anterior) próximos a esta faixa de temperatura.

REFRIGERAÇÃO POR ADSORÇÃO

O interesse por sistemas de refrigeração por adsorção foi impulsionado pela crise do petróleo na década de 1970, devido ao aumento expressivo do custo de energia, e posteriormente na década de 1990, devido aos problemas ecológicos relacionados ao uso de CFCs e HCFCs como fluidos refrigerantes em sistemas de compressão. Tais refrigerantes, quando liberados na atmosfera, tem o potencial para degradar a camada de

Tabela 1: Comparações entre os concentradores os diferentes tipos de concentradores e coletores.

Sistemas de concentração solar	Coletores			Concentradores	
	Coletor plano de caixa	Fresnel Linear	Cilíndrico Parabólico	Disco Parabólico	Torre solar
Fluido de trabalho	Água	Vapor	Óleo Sintético	Hidrogênio ou Hélio	Sais fundidos
Espaço ocupado	Pequeno	Médio	Grande	Pequeno	Médio
Consumo de água	Médio	Alto	Alto	Não consome	Alto
Armazenamento	Sim	Sim	Sim	Depende da configuração central	Depende da configuração central
Funcionamento hibrido (combinação com fotovoltaico)	Sim	Sim	Sim	Apenas em alguns casos	Sim
Aparato de absorção	Tubo	Tubo	Tubo	Ponto focal	Ponto focal
Razão de concentração	1	10-40	10-50	100-1000	100-1500
Faixa de temperatura ()	30-80	60-250	60-300	100-500	150-2000

ozônio, gerando impactos ambientais. Portanto sistemas com a capacidade de reutilizar o calor residual em níveis de baixa temperatura, como máquinas de adsorção e absorção, podem ser mais econômicas por consumirem calor residual e menos eletricidade[22].

Em alternativa, em comparação aos sistemas de absorção, esses podem ser alimentados por uma grande variedade de fontes de calor, usualmente de 50ºC a 600ºC, apesar de temperaturas mais altas poderem ser utilizadas[19]. Adicionalmente, a refrigeração por adsorção não necessita de uma bomba ou coluna retificadora para o seu funcionamento, e é menos sensível a vibrações (compressão) e à posição de instalação (absorção). Estas duas últimas características o tornam adequado para aplicações em locomotivas, ônibus, barcos e aeronaves[15].

Embora os sistemas por adsorção ofereçam todos esses benefícios, apresentam como desvantagens baixo coeficiente de desempenho (COP) e baixa potência de refrigeração específica (*SCP, specific cooling power*). No entanto, esses sistemas podem ser aperfeiçoados intensificando-se a transferência de calor e massa no adsorvedor, com pares de substâncias que contenham fluidos com propriedades térmicas adequadas e sólidos microporosos com as respectivas propriedades para a quimissorção. Por um último, uma análise de sensbilidade deve ser aplicada para avaliar a faixa operacional funcional do ciclo[23].

Um sistema típico de refrigeração solar por adsorção é ilustrado pela Figura 4. O Sistema é composto por um evaporador (E101), dois condensadores em série (E102 e E103), interligados por uma bomba (P101), sucedidos por vasos receptores (V101 e V102) que captarão as correntes de condensado, O condensador E102 opera a pressões mais baixas, enquanto E103 opera a maiores pressões, em função do bombeamento (P101). Este sistema é alimentado por um coletor solar cujo o interior é preenchido pelo adsorvente em contato com o fluido refrigerante[22].

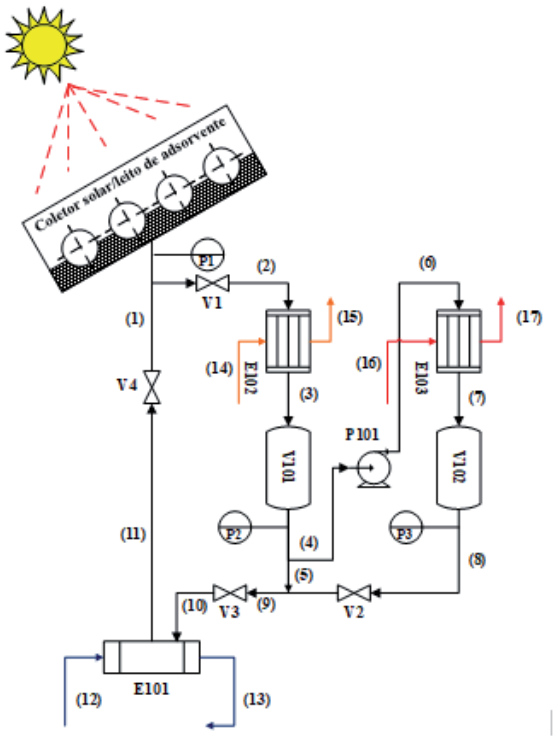


Figura 4: Refrigeração por adsorção.

Conforme o número de estágios de adsorção do ciclo, e características do refrigerante é esperado do adsorvente elevada capacidade de adsorção (alta área específica de superfície), aumento expressivo desta taxa com a temperatura e boa compatibilidade com refrigerante. Quanto ao refrigerante, os requisitos são: elevado calor latente de vaporização por unidade de volume; temperatura de ebulição e pressão de saturação adequadas; e ser inócuo com boas estabilidades química e térmica [22]. Alguns adsorventes comumente utilizados, e seus respectivos fluidos refrigerantes são: carbono ativado-metanol[24], carbono ativado-amônia[25], zeólita-água[26], sílica-gel - água[27], cloreto de cálcio-amônia e outros compostos adsorventes com amônia[28].

Sistemas de refrigeração por adsorção são oportunos em aplicações de menor escala como refrigeração domiciliar e residencial. E quando combinados a

coletores solares, tornam-se um sistema sustentável de custo comparativamente baixo aos demais sistemas de refrigeração apresentados.

FLUIDOS PARA REFRIGERAÇÃO SOLAR

Fluídos Convencionais

Na indústria de processos químicos a refrigeração é aplicada em duas situações distintas de forma geral. No primeiro caso necessita-se refrigerar sistemas de pequena escala ou cuja temperatura de refrigeração esteja abaixo da escala de – 30 ºC, neste caso é mais recomendável a utilização de sistemas de refrigeração por compressão, cujos fluidos de refrigeração são gases de ampla distribuição comercial como o R12, R22, R134a, amônia, dióxido de carbono em menor grau, dentre outros . Para refrigeração em maior escala e faixas de temperaturas mais elevadas, - 15 ºC a 10 ºC [29] é pertinente a utilização de sistemas de absorção.

No ciclo de refrigeração por absorção comumente é utilizado como refrigerante uma solução cujos componentes possuam alta solubilidade mútua e cuja separação por destilação possa ser feita com relativa facilidade. O fluido refrigerante remove calor do meio desejado por meio da sua evaporação. Já, o fluido absorvente, retém o vapor do refrigerante em temperaturas mais baixas através de absorção, e por ser menos volátil, libera o vapor dessa substância por aquecimento[7].

Os fluidos de refrigeração para absorção mais utilizados são a mistura de água com brometo de lítio (LiBr – H_2O) e de água com amônia (H_2O – NH_3). Para a escolha do fluido mais adequado a ser aplicado em um ciclo por absorção, devem ser atendidos alguns requisitos como proposto por Sun, Fu e Zhang[30]:

- As substâncias que compõem o fluido, de preferência, devem ter baixo impacto ambiental e não serem tóxicas ou corrosivas;
- Ter baixa viscosidade, altos valores de calor específico, coeficiente de transferência de calor e entalpia de vaporização;
- Haver uma alta diferença de temperatura de ebulição entre o refrigerante e o absorvente, para facilitar a sua separação no conjunto regenerador e absorvedor.

Segundo Sun, Fu e Zhang[30], entre outros trabalhos consultados [16,31,32], foi verificado que o fluido de refrigeração mais utilizado em sistemas de refrigeração por absorção de baixa a média potência é a mistura de água com brometo de lítio (LiBr – H_2O), por melhor adequar-se aos requisitos operacionais e econômicos previamente descritos em comparação aos demais fluídos de refrigeração [33]. Os altos valores de entalpia de vaporização da água e a alta diferença de temperatura de ebulição entre a água e o brometo de lítio viabilizam a utilização desta combinação [30]. Entretanto, um problema associado à utilização do par LiBr – H_2O é a ocorrência de corrosão eletroquímica na torre absorvedora em decorrência da presença de brometo de lítio dissolvido em meio aquoso[17].

As principais medidas para controle da corrosão gerada pela solução de brometo de lítio, são o controle da acidez (pH) e o uso de inibidores[16]. O primeiro é conduzido com a adição de pequenas quantidades de ácido bromídrico (HBr), com brometo de lítio presente em solução, sendo formada uma solução tampão, para que a composição do fluído de refrigeração não tenha suas propriedades alteradas significativamente. Alternativamente, os inibidores de corrosão promovem uma redução expressiva das taxas de corrosão, ao interagir com a superfície do metal formando uma camada de passivação. Dentre os inibidores comercialmente disponíveis, o Molibdato de Lítio (Li_2MoO_4) é o mais utilizado em função de fatores econômicos e pela sua eficiência comparativamente alta[18].

Em termos do funcionamento do sistema de refrigeração, a solução de brometo de lítio e água (LiBr – H_2O) é um fluido cuja operação é relativamente simples comparado ao par amônia-água (NH_3-H_2O), devido às suas propriedades termodiâmicas, e apresenta rendimentos equiparáveis em condições próximas de operação, conforme os dados apresentados pela Tabela 2. No entanto, para ambos os casos, é necessário que o sistema

Tabela 2: Comparação da tecnologia de absorção[35].

Sistema	Faixa de temperatura (oC)		Tipo de fluido	Capacidade de refrigeração (ton)*	COP
	Fonte de calor	Refrigeração			
Efeito simples	80-110	5 - 10	LiBr – H2O	10-100	0,5 - 0,7
Duplo efeito (em série)	120-150	< 0	NH3 – H2O	3-25	0,5
	120-150	5 – 10	LiBr – H2O	Acima de 1000	0,8 - 1,2
Duplo efeito (em paralelo)	120-150	< 0	NH3 – H2O		
Triplo efeito	200-230	5 -25 10	LiBr – H2O	Não informado	1,4 -1,5

* 1 tonelada de refrigeração são 3,52 Kw.

seja hermético para evitar a entrada de ar no primeiro, ou possíveis vazamentos no segundo, minorando-se possíveis problemas operacionais e de segurança[7]. Para sistemas a alta pressão e de maior escala, o par amônia e água (NH_3 – H_2O) tornar-se o mais competitivo[7].

Conforme os dados da Tabela 2, pode ser verificado que o ciclo de efeito simples possui um coeficiente de performance *(COP)* relativamente baixo comparado a tecnologia de duplo efeito, com valores de *COP* na faixa de 1,0 a 1,4 [32]. Em virtude da utilização de uma integração energética interna ao ciclo em que é utilizado o calor residual da corrente de saída do gerador para o pré-aquecimento da corrente de saída da absorvedora, conforme ilustrado pela Figura 2.1 (b)[34].

O sistema de refrigeração por absorção de amônia por água (NH_3 - H_2O) utiliza a amônia como refrigerante e a água como absorvente, em função das excepcionais propriedades térmicas da amônia. Adicionalmente, há forte afinidade entre estas duas substâncias e elevada solubilidade mútua em diversas condições de temperatura e pressão[36]. Esta solução é altamente estável e quimicamente compatível com diversos materiais, exceto o cobre e suas ligas, por sofrerem corrosão em contato com amônia. Apesar de a amônia ser considerada um refrigerante formidável, em razão de suas propriedades térmicas, é uma substância com elevada toxicidade e periculosidade[37].

Essas unidades de forma usual utilizam calor residual, ou energia solar a temperaturas relativamente baixas. O par fluido de refrigeração e absorvente, definem as faixas de temperatura para a evaporação e condensação, além das faixas de pressão a serem utilizados em todo o ciclo[38]. Na Tabela 3 é apresentada uma breve comparação entre os pares de fluidos NH_3-H_2O e H_2O-LiBr.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens entre os tipos de fluidos[37,38].

Tipo de Fluido	Vantagem	Desvantagem
NH3–H2O	Evaporativo nas temperaturas abaixo de 44 ºC	Tóxico e perigoso para a saúde (amônia) Precisando de uma coluna de operação retificar em alta pressão
H2O–LiBr	Alto COP	risco de congelamento
	Baixas Pressões de operação Ambientalmente amigável e não corrosivo Alto calor latente de vaporização	Relativamente caro

ANÁLISE DE DESEMPENHO DE FLUIDOS CONVENCIONAIS PARA DIFERENTES SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO

Os maiores valores de COP atingidos pelos sistemas de múltiplos efeitos estão relacionados as maiores temperaturas e pressões atingidas por estes sistemas, obtidas apenas

com aquecimento fornecido por calor de média a alta temperatura [34]. Retomando-se as considerações do subtítulo anterior, foi apontado que o uso de um determinado par de fluidos no sistema modificará significativamente o valor da COP. A utilização do par LiBr-H_2O permite a obtenção de um maior valor de COP em comparação ao par NH_3-H_2O, para condições similares de escala e número de efeitos, operando-se em uma menor faixa de pressões de operação (apresentados na Tabela 2) e com maior calor latente de vaporização[38,39].

Mazloumi et al. [40] com o objetivo de analisar um sistema de refrigeração solar por absorção de LiBr-H_2O de efeito único em Ahwaz (Irã), acoplado a um coletor parabólico, obteve como resultado, um COP médio diário com variação entre 0,6 e 0,8. Enquanto para o mesmo tipo de sistema, Li et al. [17] obteve como resultado um COP entre 0,25 e 0,7 para a cidade de Yunnan (China). Esta diferença pode estar fortemente relacionada a incidência solar média consideravelmente maior no primeiro local. De forma complementar Ibrahim et al. [41], determinou um valor de COP de 0,43 a 0,47 para um coletor a vácuo em Dhahran (Arábia Saudita)[42].

Para a avaliação de sistemas de efeito simples com o par H_2O - LiBr, Tierney [39] utilizou novas combinações entre resfriadores de água (*chillers)* e coletores para reduzir substancialmente a vazão de vapor d'água e obteve um COP de 1,4. Além de economizar 86% do consumo de energia em relação ao sistema de duplo efeito com coletor parabólico.

Buonomano *et al.*[42] para comprovar a viabilidade técnica e econômica do sistema e comparar com uma tecnologia convencional empregou um refrigerador solar de absorção de duplo efeitom cujo o par refrigerante era o LiBr-H_2O, empregando coletores solares (sem concentração solar). A configuração experimental foi instalada na Arábia Saudita, tendo como resultado eficiência de pico dos coletores superior a 60%, enquanto a eficiência média diária foi de cerca de 40%, obtendo-se um coeficiente de performance *(COP)* entre 1,1 e 1,3.

Hang *et al.*[43] realizaram uma avaliação econômica e ambiental detalhada de ciclo de vida de sistemas de duplo efeito, com LiBr-H_2O como fluido de refrigeração, comparando os sistemas solares com os sistemas convencionais, obtendo-se valores de COP de 0,91 a 1,02. Nos próximos dois itens serão apresentados fluidos de refrigeração "verdes", comparados aos convencionais, o primeiro subitem abordará líquidos iônicos (LI) e o segundo nanofluidos.

LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LI) são definidos como sais cujo ponto de fusão é inferior ao ponto de ebulição da água a pressão atmosférica (cerca de 100 °C)[44]. São compostos formados por um cátion orgânico e um ânion, inorgânico ou orgânico, e podem ser utilizados em diversas aplicações na indústria química, como extração, reações de síntese, catálise e em processos eletroquímicos[45]. Particularmente, para a refrigeração, suas propriedades mais pertinentes são sua elevadíssima estabilidade térmica, baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição e elevada entalpia de vaporização[46].

Comparados aos solventes orgânicos convencionais, o uso de líquidos iônicos tem inúmeras vantagens ambientais, em especial, a sua desprezível pressão de vapor e elevada estabilidade térmica. Tais propriedades facilitam a sua separação de outros fluidos, minimizam a possibilidade de vazamentos na forma de nuvens de vapor, tornando-os "fluidos verdes"[30]. LI's podem ainda ter suas propriedades físico-químicas alteradas através de mudanças na sua formulaçã, combinando-se diferentes cátions e ânions, a fim de atender os requisitos operacionais necessários[47].

Os LI´s podem ser um substituto para alguns dos fluidos de refrigeração em ciclos de absorção, como o par NH_3-H_2O, substituindo um ou outro componente do par conforme a aplicação[48]. Como muitos dos líquidos iônicos possuem pontos de fusão abaixo da menor temperatura da solução no sistema de absorção para o fluido LiBr-H_2O (~300ºC)[38], podem eliminar os problemas de cristalização e corrosão gerados pelo par LiBr - H_2O.

Os líquidos iônicos desempenham diversos papéis na produção de energia, por exemplo, na captura e conversão de energia solar em eletricidade, na conversão de biomassa bruta, ou recursos fósseis, em combustíveis mais limpos ou em tecnologias nucleares avançadas[49]. Com a finalidade de

ser estabelecida uma sistematização adequada dos tipos de LI´s, estes são classificados em três categorias[50]: solúvel, parcialmente solúvel e insolúvel em água.

Os líquidos iônicos mais comumente utilizados possuem a estrutura radicalar 1-etil-3-metilimidazólio (EMIN). Sendo estes: 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoracetato (EMIM TFA); 1-etil-3- metilimidazólio trifluormetano sulfonato (EMIM OTF); 1-etil-3- metilimidazólio trifluormetano sulfonato (EMIM ETSO4) e 1-etil-3- metilimidazólio tetrafluor borato (EMIM BF4)[49].

De acordo com o estudo de Kim et al.[51] a compatibilidade da água com [EMIM] [BF4] e as propriedades superiores dela como fluido de transferência de calor, como o elevado calor latente da evaporação, seguida pela menor vazão de refrigerante necessária, são vantagens comparativas pertinentes. LI´s de maior viscosidade geram uma maior queda de pressão na circuito de refrigeração, requerendo-se maior potência de bombeamento ou tubulações de maior diâmetro[52].

A possível aplicação de misturas de líquidos iônicos à temperatura ambiente *(RTIL, Room Temperature Ionic Liquid)* e água, como fluido, é desenvolvida a partir do modelo de ciclo de absorção simples[10]. Verificou-se que um sistema H_2O - RTIL, quando usado com um RTIL adequado, poderia competir com um sistema LiBr - H_2O[17]. Também foram relatadas as relações de COP e fluxo das séries de H_2O - LI e H_2O –RTIL, de acordo com o gráfico de barras apresentado na Figura 5[44].

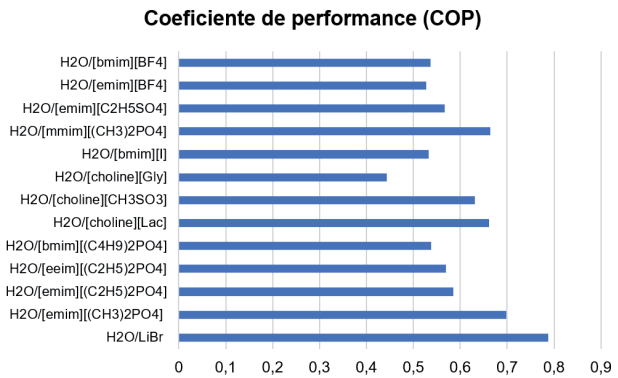


Figura 5: Gráfico feito para a comparação entre a funcionalidade de líquidos iônicos e LiBr - H_2O.

Tabela 4: Exemplificações de nanofluidos[54].

Nanofluido utilizado	Método de síntese	Vantagens	Referências
Óleo de transformador Mais suspensão de nanopartículas de Cu	Nanopartículas de cobre são misturadas ao óleo do transformador.	Coeficiente de transferência de calor aprimorado.	53
Suspensão de nanopartículas de Cu mais água	Uma suspensão é criada usando água e 5% de nanopartículas de Cu. O sal laurato é usado como estabilizante	Coeficiente de transferência de calor aprimorado.	53
Al2O3 e CuO em água	Nanopartículas de Al2O3 e CuO foram produzidas por condensação de gás. As nanopartículas foram misturadas com água e bem misturadas.	Coeficiente de transferência de calor aprimorado. Foram observados aumentos de 10% e 12% na condutividade térmica para Al2O3 e CuO, respectivamente.	54
Al2O3 em água e etilenoglicol	Nanopartículas de alumina foram dispersas em etilenoglicol.	Coeficiente de transferência de calor aprimorado. Foi observado um aumento de 18% na condutividade térmica para Al2O3.	58
Nanolubrificante de grafeno	O grafeno foi disperso no óleo do motor junto com alguns aditivos.	Desempenho tribológico aprimorado.	59

NANOFLUIDOS

A nanotecnologia oferece diversas oportunidades para processar e produzir materiais com tamanhos médios de cristalitos abaixo de 50 nm. Líquidos com nanopartículas em suspensão são chamados de nanofluidos, termo proposto em 1995 por Choi do Argonne National Laboratory, EUA[53]. Logo, por definição, são suspensões coloidais originadas da projeção de partículas sólidas em algum fluido base, cujas propriedades são afetadas diretamente pelas propriedades físico-químicas do sólido em suspensão[54]. Em comparação aos fluidos convencionais mencionados, essa tecnologia permite fluidos com elevado condutividade térmica. Diferentes nanofluidos estão resumidos na Tabela 4, de acordo com os métodos de síntese e vantagens[54,55].

Wang *et al*.[56] apontam os nanofluidos como a próxima geração de líquidos de transferência de calor, por oferecerem diversas oportunidades para elevar o desempenho dos fluidos térmicos em comparação aos convencionais. A adição de nanopartículas pode viabilizar a utilização de diversos fluidos, inclusive líquidos iônicos podem ser combinados a nanopartículas para melhoria de suas propriedades termofluidodinâmicas, apelidados de "*Ionanofluids*"[57].

Na aplicação em relação a refrigeração, essas partículas, geralmente óxidos metálicos ou metais, aumentam os coeficientes de condução e convecção, tornando a transferência de calor mais eficiente. Em comparação com as suspensões convencionais de sólidos em líquidos para intensificação de transferência de calor, os nanofluidos possuem as seguintes vantagens[58]:

- Elevação da área específica de superfície, e portanto, maior área de contato entre partículas e fluidos;
- Alta estabilidade de dispersão;
- Redução da potência de bombeamento em relação ao líquido puro para alcançar a intensificaçao da transferência de calor equivalente;
- Propriedades ajustáveis, incluindo condutividade térmica e capacidade de veracidade da superfície, por diferentes concentrações de partículas para se adequarem a diferentes aplicações.

Para diferentes nanofluidos, algumas observações devem ser evidenciadas. Nanopartículas com geometrias mais alongadas proporcionam um aumento de condutividade térmica quando comparadas às suspensões esféricas [59]. Quanto menor o tamanho da nanopartícula, maior a área específica de superfície e maior o aumento de condutividade térmica [56]. Outro ponto, é que quanto menor for a condutividade térmica do fluido base, maior o incremento no valor global de condutividade térmica é gerado pela adição de nanopartículas [59].

Os líquidos iônicos e nanofluidos tem uma grande importância dentro de um contexto maior envolvendo engenharia verde e recursos renováveis. Deve-se evidenciar a relevância de certos fatores ambientais como a toxicidade dos fluidos do sistema, os meios de descarte ou as emissões de gases envolvidas com os sistemas de refrigeração e aparatos auxiliares. Nos últimos trinta anos (ECO 92), alguns grupos de pesquisa [60–62] têm proposto novas abordagens envolvendo a introdução de fatores ambientais em seus cálculos com o objetivo de minimizar quaisquer impactos relacionados a estes sistemas [63].

A discussão a seguir almeja avaliar alguns métodos utilizados em refrigeração para introduzir métricas que possam aferir, direta ou indiretamente, as eficiências energética, econômica e ambiental. Todavia, a discussão econômica não será abordada neste trabalho em função de seu escopo.

Métricas Energético Ambientais em Refrigeração por Absorção

MÉTRICAS DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA E AMBIENTAL

O primeiro passo antes de uma avaliação ou estudo de impactos ambientais de sistema energético é garantir que este sistema foi adequadamente projetado. Para o caso particular de um sistema de refrigeração por absorção, ose seguintes pontos devem ser levantados e avaliados[37]:

Os valores adequados de pressão e temperaturas

para o par absorvente e refrigerante devem escolhidos mediante análise de sensibilidade ou otimização. Todo o sistema de refrigeração tem uma faixa de pressão e temperatura adequada para seu funcionamento, desviar-se de tal faixa operacional implica em maiores custos com energia e consequente impacto ambiental. Dois índices muito importantes para esta análise são o coeficiente de performance (*COP*), sendo este o mais importante, e a potência específica de refrigeração (*SCP, Specific cooling power*) definido como a razão entre a carga térmica da corrente refrigerada e o valor de uma tonelada de refrigeração (3500 kW), conforme a equação 1[9]:

$$SCP = \frac{\dot{m} c_P (T - T_{sai})}{3510\ kW} \quad (3)$$

em que para a corrente a ser refrigerada é sua vazão mássica (kg s^{-1}), c_p é o seu calor específico (kJ kg^{-1} $^oC^{-1}$), T e T_{out} são suas temperaturas de entrada e saída (^{o}C).

Outro elemento passível de análise é a *pegada de carbono*. Uma forma rápida de comparar-se diferentes fluidos refrigerantes é multiplicar o seu *SCP* pelo fator de potencial de aquecimento global (*GWP*). Portanto, deve ser estimado o seguinte coeficiente[64].

$$SCP_{GWP} = \frac{SCP_2}{SCP_1}\frac{GWP_2}{GWP_1} \quad (4)$$

em que SCP_1 e SCP_2 São as potências específicas de refrigeração dos fluidos 1 e 2, e GWP_1 e GWP_2 são os fatores de potencial de aquecimento destes respectivos fluidos. Os valores tabelados de *GWP* de diferentes substâncias podem ser encontrados em diversos trabalhos da literatura, cuja fonte base são os relatórios da Agência de Proteção Ambiental (*EPA, Environmental Protection Agency*) dos EUA[65].

Além do impacto direto do refrigerante, gerado por meio de vazamentos, qualquer sistema ou processo requer entrada ou remoção de energia. Logo, o impacto é medido de forma indireta pelas emissões de CO_2 oriundas dos sistemas para a produção de energia ou eletricidade necessárias para operar o sistema de refrigeração, seja eletricidade ou calor [66]. A fim de indicar o impacto ambiental global em um sistema de refrigeração durante sua operação, é utilizado um indicador ambiental, denominado impacto de aquecimento equivalente total (*TEWI, Total Equivalent Warming Impact*). A TEWI engloba o efeito direto do refrigerante "liberado" durante a vida útil do equipamento e o impacto indireto das emissões de CO_2 de combustíveis fósseis ao longo deste mesmo período. O TEWI pode ser estimado por meio da equação 5[67]"

$$TEWI = Emissões\ diretas + Emissões\ indiretas = (GWP)L\,N + E_a \beta n \quad (5)$$

em que, L é o vazamento anual, em kg (aproximado como 3% da carga de fluido refrigerante); N é o tempo de vida útil do sistema (cerca de 15 anos); n é o tempo de operação do sistema (baseia-se em dados de condições climáticas, assume-se como cerca de 4910 horas por ano); E_a consumo de energia anual em kWh por ano (deve ser estimado para cada fluido refrigerante) e é o fator de emissão de dióxido de carbono em carbono equivalente ($CO_{2\text{-eq}}$), cerca de 165 g CO_2/kWh para a refrigeração por compressão, 102 g CO_2/kWh para a refrigeração por absorção e 92 g CO_2/kWh para a refrigeração por adsorção[65,67]

Outras métricas podem ser encontradas na literatura técnica e acadêmica, mas o *COP*, *SCP* e *TEWI* são as mais utilizadas por sua relativa simplicidade e pela disponibilidade de dados para comparação com resultados pré-existentes na literatura[67].

No próximo item serão analisados os efeitos das variáveis de projeto e operação em sistemas de refrigeração por absorção, além de alguns cuidados operacionais.

EFEITOS DE VARIÁVEL DE PROJETO, OPERAÇÃO E MANUTENÇÃO DE SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO

A primeira variável de projeto em refrigeração, pelo fato de a temperatura de evaporação ser usualmente fixada pela necessidade da aplicação, é a temperatura do condensador (T_c). A elevação da temperatura do evaporador poderá aumentar o valor de QR do ciclo. Por exemplo, para o sistema de refrigeração por absorção com o par de fluido água e amônia proposto por Sozen[68],

verificou-se que para condensadores com temperaturas de 26,7; 35,0 e 40,0 °C, com as capacidades, em toneladas de refrigeração, de 31,5; 21,4 e 20,0. Foram obtidos os *QR* de 1,17; 1,27 e 1,41. Portanto variações de T_c de 8,3 e 13,3 °C implicaram em aumentos de *QR* de 8,5 e 20,5% respectivamente[68].

Outro problema operacional de sistemas de refrigeração é a ocorrência de formação de incrustrações e depósitos nas superfícies dos condensadores e evaporadores. A formação de incrustrações e depósitos ocorre por mecanismos distintos, mas sua força motriz está relacionada a diferença entre a temperatura de parede da superfície de troca térmica e o seio do fluido. Alguns fluidos térmicos, como hidrocarbonetos, podem formar parafinas ou outros tipos de sólidos e devem ser tomadas medidas preventivas como uso de inibidores ou limpezas ocasionais de tubulações com *pigs*. Conforme os dados da Tabela 5, a medida que o evaporador e o condensador encontram-se sujos, para as mesmas temperaturas em ambos, a potência específica de refrigeração *(SCP)* será aumentado devido a presença das resistências a transferência de calor introduzidas pelas incrustrações que aumentarão a necessidade de vazão de gás refrigerante no circuito [9,64].

Um elemento crucial em sistemas de refrigeração e muitas vezes menosprezado, é o isolamento térmico das tubulações. Pode ocorrer uma perda significativa de eficiência no sistema em função da "entrada de calor ambiente". Especialmente em ambientes sujeitos a grandes variações de temperatura, como áreas expostas a insolação solar, chuva ou outras intempéries. A Tabela 6 apresenta os dados para isolamento térmico de um sistema de refrigeração com absorção considerando a temperatura ambiente em 35 , a emissividade do metal é 0,8 nas condições do ar com uma taxa de transferência de calor na margem de 10 a 15 kcal m^{-2} h^{-1} [70].

Tabela 6: Dados para isolamento térmico de um sistema de refrigeração.

Diferença de temperatura entre superfície e ambiente	Taxa de entrada de calor (kcal m-2 h-1)	Área exposta por tonelada de refrigeração (m2 kW-1)
5	35	86
10	73	41
15	113	27
20	154	19

Segundo Dossat[37] algumas regras práticas podem ser empregadas: linhas contendo água gelada (*chilled water*), ou a linha de sucção da bomba de refrigerante, devem ter espessura de 2 a 3 polegadas. Entretanto, as tubulações de refrigeração em geral necessitam apenas de cerca de 2 polegadas de espessura. Outro problema estrutural neste tipo de sistema é a ocorrência de corrosão sob isolamento (Corrosion Under Insulaton, *CUI*)[71].

Os fluidos envolvidos na refrigeração, tanto os refrigerantes quanto as correntes de processo, devem receber os respectivos tratamentos adequados. Na refrigeração de hidrocarbonetos, por exemplo, deve-se minimizar a formação de parafinas. Já no resfriamento de água, deve ser evitada a formação de depósitos

Tabela 5: Variáveis de funcionamento do sistema de refrigeração por absorção com o par água/amônia para diferentes condições de limpeza do evaporador e do condensador [68–70].

Variável / condição	Normal	Condensador sujo	Evaporador sujo	Condensador e evaporador sujos
Temperatura do evaporador (oC)	7,2	7,2	1,7	1,7
Temperatura do condensador (oC)	40,5	46,1	40,5	46,1
Capacidade de refrigeração (toneladas)	17,0	15,6	13,8	12,7
Coeficiente de refrigeração, QR (kW/ton)	0,69	0,84	0,82	0,96
Aumento percentual de QR (%)	0	20,4	18,3	38,7

salinos. A maior resistência entre as correntes controlará a transferência de calor, e consequentemente, um fluido "sujo" será muito prejudicial a operação da refrigeração. Portanto, é necessária limpeza *"in situ"* ocasional do sistema para garantir alta efetividade dos trocadores. Além da remoção de bioincrustrações em sistemas de água gelada e purga periódica de gases não condensáveis[72].

Deve-se buscar melhoria de desempenho dos trocadores de calor do sistema, condensador e evaporador, utilizando-se chicanas ou trocadores de calor compactos quando possível. Outro cuidado, quando economicamente viável, utilizar moduladores de frequência nas bombas, e instrumentação preditiva (*feedforward*) para evitar a ocorrência de cavitação na mesma[73].

USO DE FLUIDOS DE REFRIGERAÇÃO NÃO CONVENCIONAIS DENTRO DO CONTEXTO DE MÉTRICAS AMBIENTAIS

Previamente neste artigo, os fluidos de refrigeração não convencionais foram apontados como uma possível alternativa, mais segura e ambientalmente benéfica, quando comparados aos fluidos convencionais como o par NH_3-H_2O ou LiBr- H_2O. Tais fluidos foram desenvolvidos e estudados através da necessidade de obtenção de pares de refrigerantes renováveis, seguros e com menor impacto ambiental[7].

As principais preocupações ambientais no uso de líquidos iônicos (LI) estão ligadas ao uso de solventes voláteis e matérias-primas não renováveis na sua síntese, cujo descarte adequado gera custos e possíveis problemas ambientais [48]. A seleção da composição adequada do LI pode reduzir tanto a emissão equivalente de CO_2 quanto a toxicidade ou impactos de biodegradabilidade quando comparados aos fluidos de refrigeração convencionais[50].

Para os nanofluidos, podem ser utilizados fluidos base de baixo impacto ambiental, com os próprios líquidos iônicos. Entretanto, os nanofluidos estão associados, em grande parte dos casos, à transferência de calor aprimorada (*enhanced heat transfer*) em comparação às propriedades termofísicas do fluido base, aumentando-se por exemplo, sua condutividade térmica através da adição de nanopartículas. Esta adição acarreta uma maior toxidade em relação ao fluido base. Logo, as rotas de síntese e as respectivas partículas geram maior impacto ambiental e possível toxicidade[59].

Embora haja possíveis problemas ambientais envolvendo os fluidos não convencionais, estes têm menor gravidade se comparados aos fluidos comerciais, que apesar de possuírem menor custo são mais tóxicos, como o par NH_3-H_2O, além de problemas com eventuais vazamentos [20]. Então, desenvolvendo-se notas rotas reacionais "verdes", e com a intensificação da pesquisa nos últimos 20 anos [51,52], podem ser propostos sistemas mais economicamentes atrativos e com potencial de empregabilidade no mercado a médio prazo.

Conclusões

A tecnologia de refrigeração por adsorção é mais conveniente para aplicações em menor escala, sem a presença de colunas absorvedoras ou retificadoras, sendo menos sensível a vibrações ou á posição da intalação. Por outro lado, a refrigeração por absorção, é utilizada em sistemas de maior escala, sendo perceptivel a sua sensibilidade á posição da instalação, dentre outros fatores operacionais, em especial manutenção.

Sistemas com refrigeração por compressão, além de consumirem energia elétrica para o acionamento do compressor, utilizam fluidos convencionais de refrigeração com maior potencial para agravamento de alterações climáticas, como os antigos Clorofluorcarbonos (CFCs), os hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), os Hidrofluorocarbonos (HFCs), dentre outros. Estes gases possuem alto impacto ambiental e são passíveis de vazamento irreversível para a atmosfera. Apesar de que em comparação aos sistemas de absorção e adsorção, possuem maior valor de coeficiente de performance (COP)[69].

Os fluidos de refrigeração não convencionais, líquidos iônicos e nanofluidos, apesar de serem menos

eficientes em comparação aos convencionais citados, possuem menor impacto ambiental e podem alcançar uma maior competividade através de mais pesquisa e desenvolvimento.

NOMENCLATURA

Alfabeto latino/grego	Variáveis	Unidades
β	Fator de emissão de dióxido de carbono em carbono equivalente	g CO2/kWh
Ea	Consumo de energia anual	kWh.h-1
L	Vazamento anual de refrigerante	kg
n	Tempo de operação do sistema	h
N	Tempo de vida útil do sistema de refrigeração	h
P	Pressão absoluta	kPa
Q	Carga térmica	kW
QGWP	Quociente entre fatores de aquecimento global	
QR	Quociente de refrigeração ou capacidade específica de refrigeração	
W	Potência de bombeamento	kW
T	Temperatura absoluta	K
TEWI	Total equivalent warming impact	kg

Subscrito	Descrição
a	Pressão absoluta
b	Baixa pressão
c	Condensador
e	Evaporador
en	Entrada
g	Gerador ou regenerador
p	bomba
sai	saída

Siglas	Descrição
COP	Coeficiente de Performance
CUI	Corrosion Under Insulation
EPA	Environmental Protection Agency
GWP	Global Warming Factor
LI	Líquidos Iônicos
RTIL	Room Temperature Ionic Liquid
SCP	Specific Cooling Power
TEWI	Total Equivalent Warming Impact

Referências

1. IEA. *IEA, Global Improvements in Primary Energy Intensity, 2000-2018*; **2018**.
2. Arabkoohsar, A.; Sadi, M. Technical Comparison of Different Solar-Powered Absorption Chiller Designs for Co-Supply of Heat and Cold Networks. *Energy Convers Manag* 2020, *206*, 112343. https://doi.org/10.1016/j.enconman.**2019**.112343.
3. Aliane, A.; Abboudi, S.; Seladji, C.; Guendouz, B. An Illustrated Review on Solar Absorption Cooling Experimental Studies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *65*, 443–458. https://doi.org/10.1016/j.rser.**2016**.07.012.
4. Boretti, A.; Castelletto, S.; Al-Zubaidy, S. Concentrating Solar Power Tower Technology: Present Status and Outlook. In *Nonlinear Engineering*; 2018; pp 10–31. https://doi.org/10.1515/nleng-**2017**-0171.
5. Gantz, C. *Refrigeration : A History - North Carolina: McFarland & Company.*; **2015**.
6. Wu, W.; Wang, B.; Shi, W.; Li, X. An Overview of Ammonia-Based Absorption Chillers and Heat Pumps. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *31*, 681–707. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.021.
7. Gopalakrishnan, A.; Donald, C.; Erickson, E. M. Characterization of Ammonia–Water Absorption Chiller and Application. *Int. J. Air-Conditioning Refrig.* **2018**, *26* (4), 1850035. https://doi.org/10.1142/S2010132518500359.
8. Ibarra-Bahena, J.; Romero, R. J. Performance of Different Experimental Absorber Designs in Absorption Heat Pump Cycle Technologies: A Review. *Energies* **2014**, *7*, 751–766. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/en7020751.

9. Stoecker, W. F.; Saiz Jabardo, J. M. *Refrigeração Industrial*, Terceira e.; Blucher, **2018**.

10. Yokozeki, A. Theoretical Performances of Various Refrigerant-Absorbent Pairs in a Vapor-Absorption Refrigeration Cycle by the Use of Equations of State. *Appl. Energy* **2005**, *80*, 383–399. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2004.04.011.

11. Riffat, S.; Aydin, D.; Powell, R.; Yuan, Y. Overview of Working Fluids and Sustainable Heating, Cooling and Power Generation Technologies. *nternational J. Low-Carbon Technol.* **2017**, *12* (4), 369–382. https://doi.org/10.1093/ijlct/ctx008.

12. Tien, C. *Adsorption Calculations and Modelling*; Butterworth-Heinemann, **1994**.

13. Sumathy, K.; Yeung, K. H.; Yong, L. Technology Development in the Solar Adsorption Refrigeration Systems. *Prog Energy Combust Sci* **2003**, *29* (4), 301–327. https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00028-5.

14. Sun, J.; Fu, L.; Zhang, S. A Review of Working Fluids of Absorption Cycles. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (4), 1899–1906. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.011.

15. Anyanwu, E. E. Review of Solid Adsorption Solar Refrigeration II: An Overview of the Principles and Theory. *Energy Convers. Manag.* **2004**, *45* (7–8), 1279–95. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.08.003.

16. Herold K. E.; Radermacher, R.; Klein, S. A. *Absorption Chillers and Heat Pumps*, 2 ed.; CRC Press: Florida, **2016**.

17. Li, M.; Xu, C.; Hassanien, R. H. E.; Xu, Y.; Zhuang, B. Experimental Investigation on the Performance of a Solar Powered Lithium Bromide–Water Absorption Cooling System. *Int J Refrig* **2016**, *71*, 46–59. https://doi.org/10.1016/j. ijrefrig.2016.07.023.

18. Mazloumi, M. Naghashzadegan, M. Javaherdeh, K. Simulation of Solar Lithium Bromide-Water Absorption Cooling System with Parabolic Trough Collector. *Energy Convers. Manag.* **2008**, *49* (2820–32). https://doi.org/10.1016%2Fj.enconman.2008.03.014.

19. Fan, Y.; Luo, L.; Souyri, B. Review of Solar Sorption Refrigeration Technologies: Development and Applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11* (8), 1758–1775. https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.01.007.

20. Ghaebi, H.; Shekari Namin, A.; Rostamzadeh, H. Performance Assessment and Optimization of a Novel Multi-Generation System from Thermodynamic and Thermoeconomic Viewpoints. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *165* (August 2017), 419–439. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.055.

21. Khajepour, S.; Ameri, M. Techno-Economic Analysis of Using Three Fresnel Solar Fields Coupled to a Thermal Power Plant for Different Cost of Natural Gas. *Renew. Energy* **2020**, *146*, 2243–2254. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.075.

22. Wang, D. C.; Li, Y. H.; Li, D.; Xia, Y. Z.; Zhang, J. P. A Review on Adsorption Refrigeration Technology and Adsorption Deterioration in Physical Adsorption Systems. , 14(1), 344 353. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, 344–353. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.08.001.

23. El Fadar, A.; Mimet, A.; Pérez-García, M. Study of an Adsorption Refrigeration System Powered by Parabolic Trough Collector and Coupled with a Heat Pipe. *Renew. Energy* **2009**, *34* (10), 2271–2279. https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.03.009.

24. Hu, E. J. A Study of Thermal Decomposition of Methanol in Solar Powered Adsorption Refrigeration Machines. *Sol. Energy* **1998**, *62* (5), 325–329. https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00012-7.

25. Vasiliev, L. L.; Mishkinis, D. A.; Vasiliev Jr, L. L. Multi-Effect Complex Compound/Ammonia Sorption Machines. In *International absorption Heat Pump Conference, Montreal, Canada*; 1996; pp 3–8.

26. Guilleminot, J. J.; Poyelle, F.; Meunier, F. Experimental Results and Modeling Tests of an Adsorptive Air-Conditioning Unit. *ASHRAE Trans.* **1998**, *104* (Pt 1B, SF-98-21-1), 1543–1551.

27. Chua, T.; Ng, K. C.; Chakraborty, A.; Oo, N. M.; Othman, M. A. Adsorption Characteristics of Silica Gel + Water Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 1177–1181. https://doi.org/10.1021/je0255067.

28. Wang, K.; Wu, J. Y.; Xia, Z. Z.; Li, S. L.; Wang, R. Z. Design and Performance Prediction of a Novel Double Heat Pipes Type Adsorption Chiller for Fishing Boats. *Renew. Energy* **2008**, *33*, 780–790. https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.04.023.

29. Yin, J.; Shi, L.; Zhu, M. S.; Han, L. Z. Performance Analysis of an Absorption Heat Transformer with Different Working Fluid Combinations. *Appl. Energy* **2000**, *67*, 281–292. https://doi.org/10.1016/S0306-2619(00)00024-6.

30. Sun, J.; Fu, L.; Zhang, S. G. A Review of Working Fluids of Absorption Cycles. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (4), 1899–1906. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.011.

31. Deng, S. M.; Ma, W. B. Experimental Studies on the Characteristics of an Absorber Using LiBr/H2O Solution as Working Fluid. *Int. J. Refrig.* **1999**, *22* (4), 293–301. https://doi.org/10.1016/S0140-7007(98)00067-X.

32. Srikhirin, P.; Aphornratana, S.; Chungpaibulpatana, S. A Review of Absorption Refrigeration Technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2001**, *5* (4), 343–372. https://doi.org/10.1016/s1364-0321(01)00003-x.

33. Kurosawa, S.; Yoshikawa, M. The Highest Efficiency Gas Direct-Fired Absorption Water Heater-Chiller. *ASHRAE Trans.* **1982**, *88* (Pt. 1), 401–415.

34. Grossman, G. Solar Powered Systems for Cooling, Dehumidification, and Air Conditioning. *Sol. Energy* **2002**, *72*, 53–62. https://doi.org/10.1016/S0038-092X(01)00090-1.

35. Kalogirou, S. A. Solar Thermal Collectors and Applications. *Prog Energy Combust Sci* **2004**, *30* (2), 31–95. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.02.001.

36. Bogart, M. *Ammonia Absorption Refrigeration in Industrial Processes*; **1981**.

37. Dossat, R. J.; Horan, T. J. *Principles of Refrigeration*; Pearson, 2001.

38. Li, M.; Xu, C.; Hassanien, R. H. E.; Xu, Y.; Zhuang, B. Experimental Investigation on the Performance of a Solar Powered Lithium Bromide–Water Absorption Cooling System. *Int. J. Refrig.* **2016**, *71*, 46–59. https://doi.org/10.1016/j. ijrefrig.2016.07.023.

39. Tierney, M. J. Options for Solar-Assisted Refrigeration-Trough Collectors and Double Effect Chillers. *Renew. Energy* **2007**, *32*, 183–199. https://doi.org/10.1016/j. renene.2006.01.018.

40. Mazloumi, M. Naghashzadegan, M. Javaherdeh, K. Simulation of Solar Lithium Bromide-Water Absorption Cooling System with Parabolic Trough Collector. *Energy Convers. Manag.* **2008**, *49*, 2820–2832. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.014.

41. Ibrahim, N. I.; Khan, M. M. A.; Mahbubul, I. M.; Saidur, R.; Al-Sulaiman, F. A. Experimental Testing of the Performance of a Solar Absorption Cooling System Assisted with Ice-Storage for an Office Space. *Energy Convers. Manag.* **2017**, *148*, 1399–1408. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.001.

42. Buonomano, A.; Calise, F.; D'Accadia, M. D.; Ferruzzi, G.; Frascogna, S.; Palombo, A. Experimental Analysis and Dynamic Simulation of a Novel High-Temperature Solar Cooling System. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *109*, 19–39. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.047.

43. Hang, Y.; Qu, M.; Winston, R.; Jiang, L.; Widyolar, B.; Poiry, H. Experimental Based Energy Performance Analysis and Life Cycle Assessment for Solar Absorption Cooling System at University of Californian. *Energy Build* **2014**, *82*, 746–757. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.07.078.

44. Wasserscheid P, Welton T, E. *Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim*, 2nd ed.; Wiley-VCH, **2007**. https://doi.org/10.1002/9783527621194.ch1.

45. Lei, Z.; Chen, B.; Koo, Y. M.; MacFarlane, D. R. Introduction: Ionic Liquids. Chemical Reviews, 117(10),. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (10), 6633–35. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00246.

46. Zhou, H.; Lv, P.; Qi, H.; Ma, J.; Wang, J. Removal of Residual Functionalized Ionic Liquids from Water by Ultrasound-Assisted Zero-Valent Iron/Activated Carbon. *Environ. Technol.* **2018**, 2504–2512. https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1444101.

47. Yokozeki, A.; Shiflett, M. . B. Water Solubility in Ionic Liquids and Application to Absorption Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (19), 9496–9503. https://doi.org/10.1021/ie1011432.

48. Kim, Y. J.; Kim, S.; Joshi, Y. K.; Fedorovc, A. G.; Kohl, P. . A. Thermodynamic Analysis of an Absorption Refrigeration System with Ionic-Liquid/Refrigerant Mixture as a Working Fluid. *Energy* **2012**, *44* (1), 1005–1016. https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.048.

49. Wishart, J. F. Energy Applications of Ionic Liquids. *R. Soc. Chem. - Energy emvironmental Sci.* **2009**, *2*, 956–961. https://doi.org/10.1039/B906273D.

50. Kerlé, D.; Ludwig, R.; Geiger, A.; Paschek, D. Temperature Dependence of the Solubility of Carbon Dioxide in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (38), 12727–35. https://doi.org/10.1021/jp9055285.

51. Kim, S.; Kim, Y. J.; Joshi, Y. K.; Fedorov, A. G.; Kohl, P. A. Absorption Heat Pump/Refrigeration System Utilizing Ionic Liquid and Hydrofluorocarbon Refrigerants. *J. Electron. Packag.* **2012**, *134* (3), 031009. https://doi.org/10.1115/1.4007111.

52. Amde, M.; Liu, J. F.; Pang, L. Environmental Application, Fate, Effects, and Concerns of Ionic Liquids: A Review. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 12611–27. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03123.

53. Taylor, R.; Coulombe, S.; Otanicar, T.; Phelan, P.; Gunawan, A.; Lv, W.; Rosengarten, G.; Prasher, R.; Tyagi, H. Small Particles, Big Impacts: A Review of the Diverse Applications of Nanofluids. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 011301. https://doi.org/10.1063/1.4754271.

54. Xuan, Y.; Li, Q. Heat Transfer Enhancement of Nanofluids. *Int. J. Heat Fluid Flow* **2000**, *21*, 58–64. https://doi.org/10.1016/S0142-727X(99)00067-3.

55. Elsaid, K.; Olabi, A. G.; Wilberforce, T.; Abdelkareem, M. A.; Sayed, E. T. Environmental Impacts of Nanofluids: A Review. *Sci. Total Environ.* **2021**, *763*, 144202. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144202.

56. Wang, X. Q.; Mujumdar, A. S. Heat Transfer Characteristics of Nanofluids: A Review. *Int. J. Therm. Sci.* **2007**, *46*, 1–19. https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2006.06.010.

57. Minea, A. A.; Murshed, S. M. S. A Review on Development of Ionic Liquid Based Nanofluids and Their Heat Transfer Behavior. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *91*, 584–599. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.021.

58. Buongiorno, J.; Hu, L. W.; Kim, S. J.; Hannink, R.; Truong, B. A. O.; Forrest, E. Nanofluids for Enhanced Economics and Safety of Nuclear Reactors: An Evaluation of the Potential Features, Issues, and Research Gaps. *Nucl. Technol.* **2008**, *162*, 80–91. https://doi.org/10.13182/NT08-A3934.

59. Beck, M. P.; Yuan, Y.; Warrier, P.; Teja, A. S. The Effect of Particle Size on the Thermal Conductivity of Alumina Nanofluids. *J. Nanoparticle Res* **2009**, *11*, 1129–1136. https://doi.org/10.1007/s11051-008-9500-2.

60. Khaleduzzamana, S. S.; Sohel, M. . R.; Saidura, R.; Mahbubula, I. M.; Shahrula, I. M.; Akash, B. A.; Selvara, J. Energy and Exergy Analysis of Alumina–Water Nanofluid for an Electronic Liquid Cooling System. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* **2014**, *57*, 118–127. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.07.015.

61. Sundararaja, S.; Manivannanb, R. Comparative Energetic and Exergetic Analysis of Vapour Compression Refrigeration System with Au, HAuCl4 and CNT Nanoparticles. *AIP Conf. Proc.* **2020**, *2270*, 110038. https://doi.org/10.1063/5.0019669.

62. Aramesh, M.; Pourfayaz, F.; Haghir, M.; Kasaeian, A.; Ahmadi, M. H. Investigating the Effect of Using Nanofluids on the Performance of a Double-Effect Absorption Refrigeration Cycle Combined with a Solar Collector. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Energy* **2020**, *234* (7), 1–13. https://doi.org/10.1177/0957650919889811.

63. Wu, X.; Hu, S.; Mo, S. Carbon Footprint Model for Evaluating the Global Warming Impact of Food Transport Refrigeration Systems. *J. Clean. Prod.* **2013**, *54*, 115–124. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.04.045.

64. Dinçer, I.; Kanoglu, M. *Refrigeration Systems and Applications*, 2nd ed.; Wiley, 2010.

65. Environmental Protection Agency (EPA). *Greenhouse Gas Inventory Guidance: Direct Fugitive Emissions from Refrigeration, Air Conditioning, Fire Suppression, and Industrial Gases*; 2014.

66. Lamnatou, C.; Chemisana, D. Concentrating Solar Systems: Life Cycle Assessment (LCA) and Environmental Issues. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *78*, 916–932. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.065.

67. Fischer, S. K. Total Equivalent Warming Impact: A Measure of the Global Warming Impact of CFC Alternatives in Refrigerating Equipment. *Int. J. Refrig.* **1993**, *16* (6), 423–428. https://doi.org/10.1016/0140-7007(93)90059-H.

68. Sozen, A. Effect of Heat Exchangers on Performance of Absorption Refrigeration Systems. *Energy Convers. Manag.* **2001**, *42* (14), 1699–1716. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00151-5.

69. Jain, V.; Sachdeva, G.; Kachhwaha, S. S. Thermodynamic Analysis of Ejector-Assisted Vapour Compression–Absorption Hybrid Refrigeration System. *Int. J. Ambient Energy* **2019**, 1–10. https://doi.org/10.1080/01430750.2018.1562972.

70. Pandya, B.; Patel, J.; Mudgal, A. Thermodynamic Evaluation of Generator Temperature in LiBr-Water Absorption System for Optimal Performance. *Energy Procedia* **2017**, *109*, 270–278. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.063.

71. Winnik, S. *Corrosion Under Insulation (CUI) Guidelines*; Woodhead Publishing, 2016.

72. Mehrabi, M.; Yuill, D. Fouling and Its Effects on Air-Cooled Condensers in Split System Air Conditioners (RP-1705). *Sci. Technol. Built Environ.* **2019**, *25* (6), 1–12. https://doi.org/10.1080/23744731.2019.1605197.

73. Oh, J. S.; Binns, M.; Park, S.; Kim, J. K. Improving the Energy Efficiency of Industrial Refrigeration Systems. Energy 2016, 112, 826–835. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.119.a

Maria C. C Aguiar* & Alex Vazzoler

Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil, SENAI/RJ/CETIQT.

*E-mail: maclacarvalhoaguiar@gmail.com

Quantification of Calcium Titanate ($CaTiO_3$) by the Rietvield Method in Different Molar Proportions, from the Rutile Ore

Guilherme Gralik

O objetivo do presente estudo é produzir titanato de cálcio (CT) com estrutura perovskita (ABO3) a partir do minério rutilo e carbonato de cálcio comercial. As matérias-primas foram caracterizados por fluorescência de raios-X e difração de raios-X (XRD). Diferentes composições foram formuladas, as amostras foram comprimidas a 150 MPa e sinterizadas em forno resistivo em temperaturas de 1300 ° C por 3h. As amostras foram analisadas através de XRD após o processo de sinterização e as fases foram quantificadas de acordo com o método Rietveld. As imagens foram obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de mostrar as características das microestruturas formadas. De acordo com os resultados, a formação do CT depende da razão molar entre os cátions de cálcio e titânio nas composições.

Palavras-chave: *titanato de cálcio; método rietveld.*

The aim of the current study is to produce calcium titanate (CT) with perovskite structure (ABO3) from rutile ore and commercial calcium carbonate. The raw materials were characterized through X-ray fluorescence and X-ray diffraction (XRD). Different compositions were formulated, the samples were compressed at 150 MPa and sintered in resistive furnace at temperatures at 1300 °C for 3h. The samples were analyzed through XRD after the sintering process and the phases were quantified according to the Rietveld method. The images were depicted through scanning electron microscopy (SEM) in order to show the features of the formed microstructures. According to the results, the CT formation depends the molar ratio between calcium and titanium cations in the analyzed compositions.

Keywords: *calcium titanate; rietveld method.*

Introduction

The perovskite structure presents the ABX_3 type formula and due to its excellent electrical and magnetic properties is extensively used in sensors and electronic devices[1-3]. The perovskite structure is represented as a cube with cations A and B located in its vertices and the anion X located in its centers of the face. It is a quite flexible structure, so a variety of foreign cations can be placed in its lattice, in different degrees. Thus, it lets a great co-substitution scope to the tailor properties of many ferroelectric and piezoelectric materials used for different applications [4].

The CT perovskite structure is more easily seen in the tetragonal or orthorhombic structures, due to the distortion in the octahedron structure (TiO_6). The CT transition temperature may be found in four different space groups depending on the phase, namely: the orthorhombic (Pbnm), orthorhombic (Cmcm), tetragonal (I4/mcm) and cubic (Pm3m) groups. Among these groups there are the cubic phase, at high temperatures (above 1306°C) and the orthorhombic (Pbnm)[5, 6] one, which is stable at room temperature. Kennedy et al [(6)] suggest that the orthorhombic structure (Cmcm) is an intermediate stage; however, Ali et al[7] disagree with such theory, therefore, the existence of these four stages is controversial.

CT is a material with substantial interest to areas such as geology, metallurgy and ceramics, since it is a promising material to be used in sensors and electronic devices [8]. Some other CT applications such as that of biomaterial used to coat titanium prosthesis [9] have been developed. CT is also used as a resistor element with thermal sensitivity, due to its negative temperature coefficient (NTC)[10], another application for particulate CT is its use for the separation of hydrogen and oxygen from distilled water during light energy conversion[11]. The structurally disordered CT photoluminescent properties are reported in the literature[12, 13]. Moreover, this material can be used in communication systems operated by microwave frequencies (UHF and SHF)[14-16] because of its high dielectric constant, low dielectric loss and large temperature coefficient of resonant frequency [17-19].

The raw material sources of titanium in the synthesis of calcium titanate is minerals rutile and its main features is rutile is a scarce mineral, it crystallizes in the tetragonal system and a density of 4.18 g/cm^3 [20,21].

The traditional process of synthesizing CT is by a solid-state reaction based on calcining the mixed oxide or carbonate powders. Other techniques such as organometallic[22], liquid mix[23], plasma spray[24] and mechanochemical[25-27] processes have also been reported. Reaction-sintering process is a simple and effective route to syntheses ceramics.

Therefore, the aim of the present study is synthesis $CaTiO_3$ ceramics by a reaction-sintering process and quantification of phases formed in different proportions between the oxides TiO_2 and CaO.

Materials and Methods

A commercial calcium carbonate ($CaCO_3$, 99%, Merck) was used as calcium source, and commercial rutile was used as titanium source (TiO_2, 99%, Brazil Crystal).

The raw materials were characterized through X-ray diffraction (Shimadzu XDR 6000) under 2θ diffraction conditions ranging from 10° to 80°, at scanning speed 2°/min, in order to verify the chemical and mineralogical composition of the raw materials.

The power mixing method was used to formulate the compositions, which were weighed in an analytical scale (Metler Toledo AX 504). The proper molar ratio between the oxides titanium/calcium analyzed was: 1.1; 1.3; 1.5. The mixtures were manually homogenized for 15 min., with the aid of high gassing ethyl alcohol and a pestle, after they were weighed; all the compositions were prepared according to table 1.

The samples were compressed in a manual hydraulic press at 150 MPa into a disc-like shape after the milling process. Each disc was approximately 10 mm diameter and 2 mm thick. The samples were sintered in resistive furnace (Jung J200) under oxidizing atmosphere at temperatures that ranged at 1300°C, for 3 h (in air) at heating rate of 10°C/min and naturally cooled to room temperature. The samples were named according to the Table 1.

Table 1: Compositions analyzed, molar ratios, proportions used.

Sample	Relation TiO_2/CaO	TiO_2 (g)	CaO (g)
C1	1.1	22.00	40.00
C2	1.3	26.00	40.00
C3	1.5	30.00	40.00

After the sintering process, the compositions were characterized through X-ray diffraction (XRD, Rigaku Geigaku Geigerflex) for 2θ from 15° to 80°. The goniometer-scanning rate was 2°/min. The compositions were milled and sieved through 200 Tyler mesh.

The phases were quantified according to the Rietveld method using the GSAS/EXPGUI [28, 29] software. The quantification combined alumina (Al_2O_3), as the internal standard (30%) under zero offset correction condition, and amorphous phase quantification. The cell unit and background parameters were used in the space group Pbnb, and the orthorhombic perovskite structure was performed after the work offset. The background was corrected using the Chebyschev polynomial of the first kind, the diffraction peak profiles were fitted through pseudo-Voigt function. The quality of the least squares refinement was assessed according to quality indices of optimal range between 2 and 4%, as well as to residual graphic analysis [30].

Microstructures were analyzed using scanning electron microscopy (SEM). The samples were manually fractured, ultrasound-cleaned for 15 min and oven dried for 60 min at 105 °C, for scanning electron microscope (SEM) analysis. The samples were subjected to porosimeter (NANNETI) - using the ASTM standard ISO 10545 as reference, weighed in analytical scale (Gilbertini E42, accuracy 0.001 g), dried in an oven at 110 °C/4h and cooled at room temperature to determine the apparent density (hydrostatic); then, they were weighed again in order to determine the dry mass.

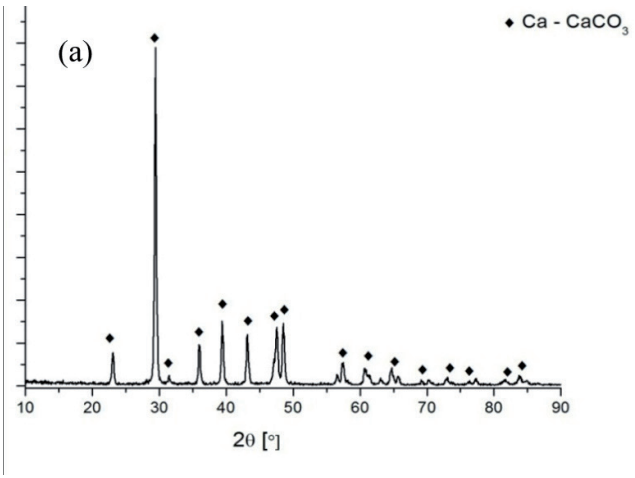
Results and Discussion

Table 1 shows the main chemical elements present in the characterized minerals (XRF).

Table 1: Main chemical elements present in the raw materials.

Materials (%)	$CaCO_3$	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZrO_2	P_2O_5
Calcium carbonate	99.94	-	-	-	-	-	-
Rutile ore	-	87.91	2.14	1.35	2.38	4.41	1.32

The rutile ore has 87.91% titanium dioxide (TiO2) in the rutile phase, and the second most abundant phase present is zirconium (ZrO2) with 4.41%. The calcium carbonate (Sigma-Aldrich) used in the solid state reaction for CT obtainment is a commercial product mainly featured by its high purity (≥99.94%) and 47.8% loss on fire. The rutile ore comes from the Guaju mine (PB) ore, the XRD patterns of used raw materials are show in Figure 1.



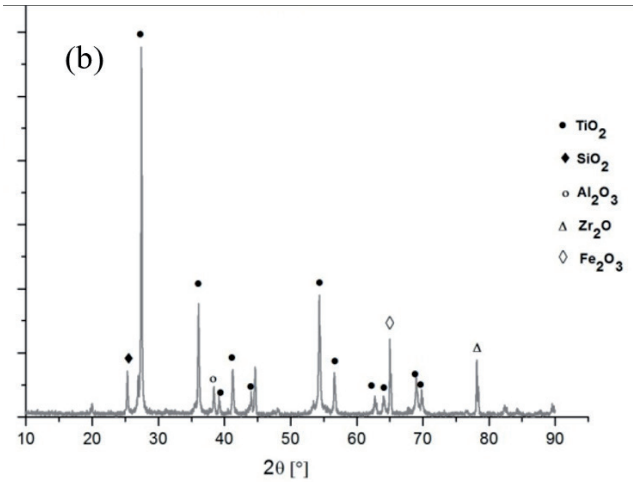


Figure 1: XRD patterns of the used raw materials. (a) XRD patterns of calcium carbonate, (b) XRD patterns of titanium dioxide.

The XRD pattern of calcium carbonate (Figure 1a) just shows the peaks related to calcium carbonate itself - which is a high-purity commercial material free of different phases and the most intense peak happens at 29°. The XRD pattern of titanium dioxide (Figure 1b) shows peaks related to rutile (TiO_2), silica (SiO_2), corundum (Al_2O_3), and some others phases with less intense peaks. The XRD patterns of ceramics sintered are show in Figure 2.

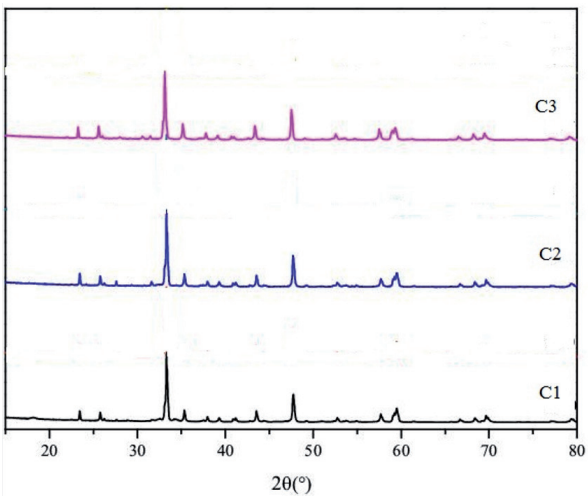


Figure 2: XRD patterns of the analyzed compositions in different molar proportions.

The phase composition of sintered ceramic samples was studied through XRD analysis; the CT orthorhombic phase formation is seen in all the samples and is confirmed as the XRD patterns are matched with the crystallography information file (ICSD - 82487) with (Pbnm) space group, the rutile phase matched with the crystallography information file (ICSD - 94566) and Portlandite is matched with the crystallography information file (ICSD - 20224). Table 2 shows the samples and phases formed and their quantifications.

Table 2: Phases formed and their quantifications in compositions C1, C2 and C3.

Sample	CT ($CaTiO_3$) (%)	Rutile (TiO_2) (%)	Amorphous phase (%)	Portlandite ($Ca(OH)_2$) (%)
C1	76.87	0.32	15.41	7.34
C2	85.06	0.69	14.24	-
C3	80.01	1.15	18.84	-

In Figure 3 can observe the refinements of the compositions C1, C2 and C3. The composition C1 presented formation of calcium titanate with the perovskite structure in amount of 76.87%, with a remanescent of TiO_2 in 0.32% with a remanescent of $Ca(OH)_2$ in 7.34% and amorphous phase in 15.41%. The composition C2 presented the formation of calcium titanate in amount of 85.06%, with a remanescent of TiO_2 in 0.69% and amorphous phase in 14.24%. The composition C3 presented the formation of calcium titanate in amount of 80.01%, with a remanescent of TiO_2 in 1.15% and amorphous phase in 18.84%.

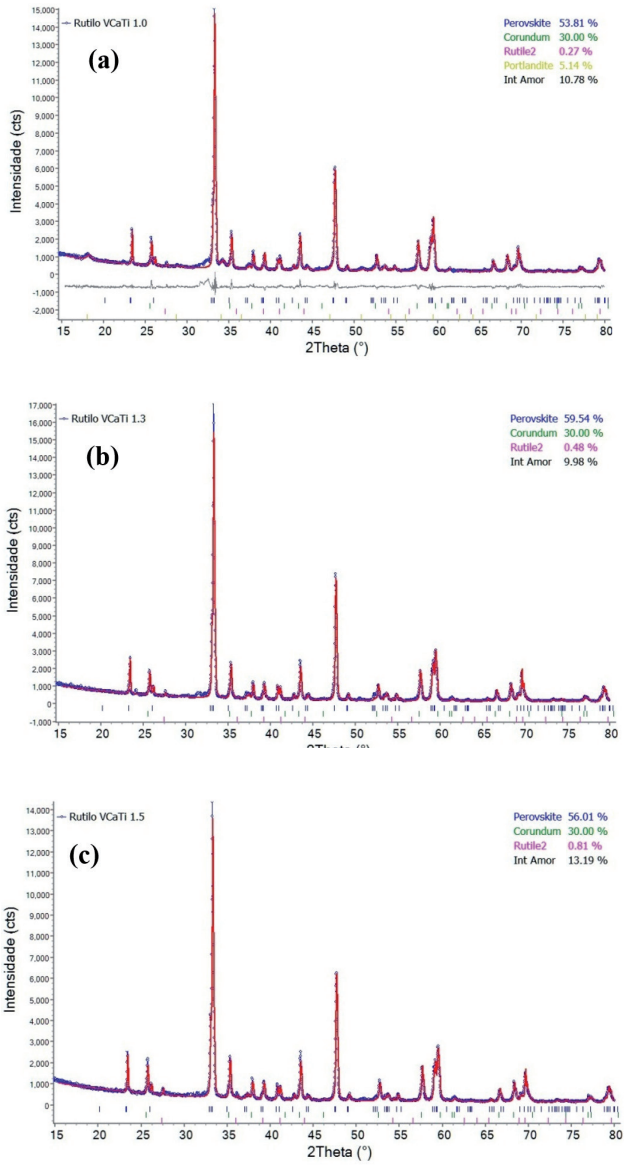


Figure 3: Refinements of the compositions: (a) sample C1, (b) sample C2, (c) sample C3.

The SEM photographs of as-fired CT ceramics sintered are illustrated in Figure 4.

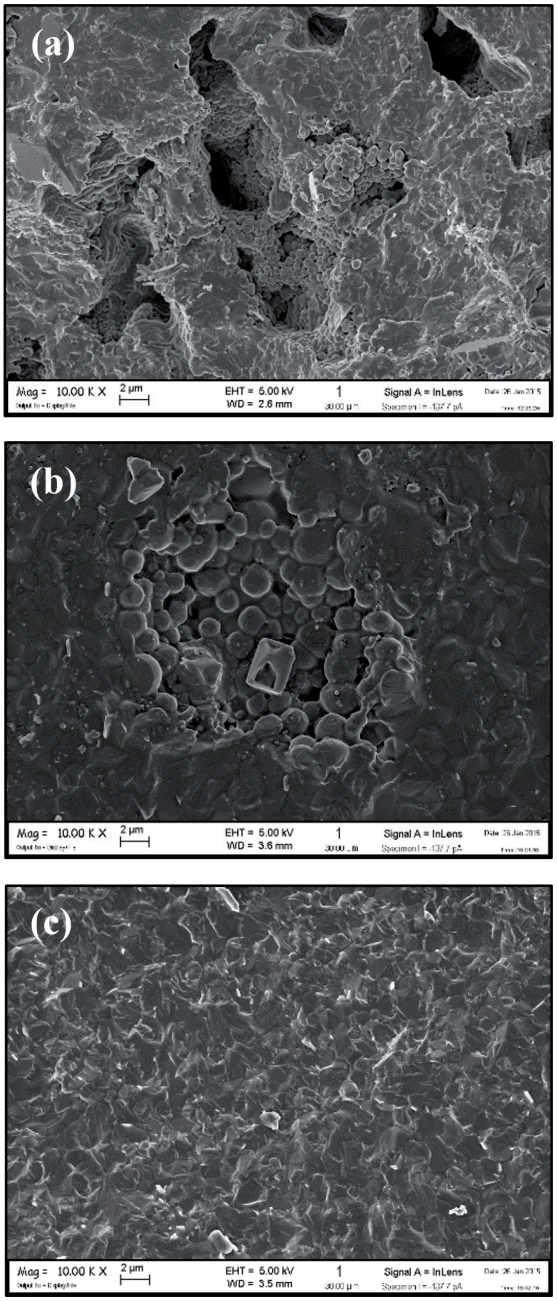


Figure 4: SEM photographs of CT ceramics: (a) sample C1, (b) sample C2, (c) sample C3

Phase relations in the Ca-Ti-O system have been studied extensively and are widely reported [31-36]. The eutectic point in the CaO-TiO_2 system occurs at about 1450°C. Perovskite ($CaTiO_3$) is the typical phase melting or crystallizing at these temperatures[32, 36]. However reported the crystallization of an additional phase with the composition $4CaO.3TiO_2$ at low TiO_2 concentrations than the stoichiometric requirement for $CaTiO_3$ crystallization is reported[34, 35].

In some recent work[31] studied the Ca-Ti-O system at 1200 K in pure oxygen and Ar. In this testwork, four ternary oxides without detectable range were identified: $CaTiO_3$, $4CaO.3TiO_2$, $3CaO.2TiO_2$ and $CaO.Ti_2O_3$. It is important to note that $CaO.Ti_2O_3$ contains trivalent titanium. Thus, in the system Ca-Ti-O, a combination of trivalent and tetravalent titanium species can co-exist under reducing conditions, in the present study, these intermediate phases mentioned were not found/ quantified due thermodynamic equilibrium under normal operating conditions is normally not reached.

Conclusions

The Perovskite $CaTiO_3$ ceramics could be obtained by a simple and effective reaction-sintering process successfully and its Rietveld refinement revealed that it was crystallized in orthorhombic symmetry at room temperature with Pbnm space group from all samples. The highest amount of CT (85.06%) was obtained in sample C2 whose TiO_2/CaO ratio is 1.3, intermediate compounds were not found in the analyzed compositions.

References

1. A. J. MOULSONN, J. M. HERBERT, Electroceramics: Materials, Properties and Applications, Wiley, New York, **2003**.
2. J. W. KIM, D. C. YOON, M. S. JEON, J. W. KANG, J. W. KIM, H. S. LEE, "Degradation behaviors and failure analysis of Ni–BaTiO3 base-metal electrode multilayer ceramic capacitors under highly accelerated life test." Current Applied Physics.10 (**2010**) 1297.
3. A. J. BELL, "Ferroelectrics: The role of ceramic science and engineering", Journal of the European Ceramic Society, 28, n. 7, pp. 1307-1317, Jan. **2008**.
4. V. V. LEMANOV, A. V. SOTNIKOV, E. P. SMIRNOVA, M. WEIHNACHT, R. KUNZE, "Perovskite CaTiO3 as an incipient ferroelectric", Solid State Communications, 110, n. 11, pp. 611-614, Abr.**1999**.
5. B. J. KENNEDY, C. J. HOWARD, B. C. CHAKOUMAKOS, "High-temperature phase transistions in SrZrO3", Physical Review. B 59 (6), **1999**, pp. 4023-4027.
6. B. J. KENNEDY, C. J. HOWARD, B. C. CHAKOUMA, "Phase transitions in perovskite at elevated temperatures – a powder neutron diffraction study", Journal of Physics Condensed Matter. 11, n. 6, pp. 1479-1488, Out. **1999**.
7. R. ALI, M. YASHIMA, "Space group and crystal structure of perovskite CaTiO3 from 296 to 1720 K.", Journal Solid State Chemistry. 178 pp. 2867-2872 (**2005**).
8. J. HAO, W. SI, X. X. Xi, R. A. S. GUO, L. E. BHALLA, "Dieletric properties of pulsed-laser- deposited calcium titanate thin films". Applied Physics Letter, 76, n. 21, pp.3100-3102, May **2000**.
9. T. J. WEBSTER, et al. "Increased osteoblast adhesion on titanium-coated hydroxylapatite that forms CaTiO3". Journal of Biomedical Materials Research Part A, 67, n. 3, p. 975-980, **2003**.
10. G. M. MI, Y. MURAKAMI, D. SHINDO, F. SAITO, "Microstructural investigation of CaTiO3 formed mechanochemically by grinding of a CaO-TiO2 mixture". Powder Technology, n. 104, 1, **1999**. p.75.
11. H. MIZOGUGHI, et al. "Decomposition of water by a CaTiO3 photocatalyst under UV light irradiation". Materials Research Bulletin, 37, n. 15, p. 2401-2406, **2002**.
12. A. T. FIGUEIREDO, V. M. LONGO, S. LAZARO, and et al. "Blue-green and red photoluminescence in CaTiO3:Sm". Journal of Luminescence, 126, n. 2, p. 403-407, **2007**.
13. A. T. FIGUEIREDO, and et al. "Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT:Sm". Chemistry of Materials, 18, n. 12, p. 2904-2911, **2006**.
14. D. SUVOROV, et al. "Microstructural characterization of CaTiO3-NdA1O3 based ceramics". Korean Journal Crystallography, 11, n. 4, p. 195-199, **2000**.
15. J. S. KIM, et al. "Crystal structure and microwave dielectric properties of CaTiO3- (Li1/2)TiO3-(Ln1/3Nd1/3)TiO3(Ln = La, Dy) ceramics". Japanese Journal of Applied Physics, 38, p. 5633-5673, **1999**.
16. D. SUVOROV, et al. "CaTiO3–based ceramics: microstructural development and dielectric properties". Acta Chimica Slovenica, 48, p. 87-99, **2001**.
17. G. PFAFF, "Synthesis of calcium titanate powders by the sol-gel process". Chemistry of Materials ,**1994**, 6: 58-62.

18. L. S. CAVALCANTE, V. S. MARQUES, J. C. SCZANCOSKI, et al. “Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO3 powders: A comparative study of processing in different furnaces”. Chemical Engineering Journal **2008**, 143: 299-307.

19. MINDAT.ORG. Perovskite. Disponível em: <http://www.mindat.org/min-3166.html>. Acesso em: 11 set. **2013**.

20. MINERALOGY DATABASE. Disponível em: <http://webmineral.com/>. Acesso em: 14 set. **2013**.

21. MINERALOGY DATABASE. Disponível em: <http://webmineral.com/>. Acesso em: 14 set. **2013**.

22. L. S. CAVALCANTE, A. Z. SIMÕES, L. P. S SANTOS, et al. “Dieletric properties of Ca(Zr0.05 Ti0.95)O3 thin films prepared by chemical solution deposition”. Journal of Solid State Chemistry, **2006**, 179: 3739-3743.

23. Z. Z. Yang, T. Fujii, K. Suwa, H. Iwahara, Solid State Ionics 40/41 (**1990**) 544.

24. U. Balachandran, B. Odekirk, N.G. Eror, “Defect structure of acceptor-doped calcium titanate at elevated temperatures.” Journal of Materials Science 17, pp. 1656–1662(**1982**).

25. K. Neufuss, A. Rudajevová, “Thermal properties of the plasma-sprayed MgTiO3–CaTiO3 and CaTiO3”. Ceramic International 28 (1): pp.93–97 · December **2002**.

26. G. Mi, F. Saito, S. Suzuki, Y. Waseda. “Formation of CaTiO3 by grinding from mixtures of CaO or Ca(OH)2 with anatase or rutile at room temperature”, Powder Technology. 97, 15 June **1998**, Pages 178-182.

27. I. R. Evans, J. A. K. Howard, T. Sreckovic, M. M. Ristic, “Variable temperature in situ X-ray diffraction study of mechanically activated synthesis of calcium titanate, CaTiO3.”, Materials Research Bulletin, 38 (**2003**) 1203–1213.

28. G. Mi, Y. Murakami, D. Shindo, F. Saito, “Microstructural investigation of CaTiO3 formed mechanochemically by dry grinding of a CaO–TiO2 mixture”. Powder Technology. 104 (**1999**) 75.

29. A. C. LARSON, DREELE R. B. B., GSAS, https://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanlrepo/lareport/LA-UR-86-0748_REV, acessado em outubro de 2019.Los Alamos National Laboratory ReportLAUR (**2000**) 86.

30. B. H. TOBY, “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS” Journal Applied Crystallography, **2001**. 34, 210-213.

31. M. D. GRAFF, M. E. MCHENRY, Structure of Materials, Cambridge University Press, **2007**.

32. Jacob, K. T., and Gupta, S., **2009**. “Phase diagram of the system Ca-Ti-O at 1200 K”. Bulletin of Materials Science, 32 (6), pp. 611-616.

33. H. E. Tulgar, “Solid state relationships in the system calcium oxide-titanium dioxide”, Istanbul Technical. University Bulletin, 29 (1), pp. 111-129, **1976**.

34. R. L. Shultz, **1973**. “Effects of titanium oxide on equilibria among refractory phases in the system CaO-MgO-iron oxide”, Journal American Ceramic Society, 56 (1), pp. 33-36.

35. A. Jongejan, A. L. Wilkins, 1970. “A re-examination of the system CaO-TiO2 at liquidus temperatures”, Journal of the Less-Common Metals, 20 (4), pp. 273-279.

36. R. S. Roth, **1958**. “Revision of the phase equilibrium diagram of the binary system calciatitania, showing the compound Ca4Ti3O10”. Journal of Research of the National Bureau of Standard, RP 2913, 61(5), pp. 437-440

37. R. C. DeVries, R. Roy, E. F. Osborn, **1954**. “The system TiO2-SiO2”. Transactions and journal of the British Ceramic Society, 53(9), pp. 525-540.

Guilherme Gralik

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial/SENAI-PR, Ponta Grossa, PR, Brazil.

E-mail: guilherme_gralik@yahoo.com.br

A Indústria da Vida em Goiás

Com pouco mais de três décadas de existência, as indústrias farmacêuticas de Goiás construíram o segundo maior parque industrial farmacêutico de produção de medicamentos do Brasil e da América Latina. Edificaram mais de 600.000m² de área industrial dentro das mais rigorosos normas de regulação nacional e internacional. Produzem medicamentos genéricos, similares, isentos de prescrição, medicamentos de referência, soluções parenterais de pequenos e grandes volumes e produtos médico hospitalares que, sob várias formas de comercialização, entregam em todo Brasil, e em vários países no exterior, mais de um bilhão e meio de unidades ao ano, prontos para o consumo, e milhões de produtos médico hospitalares, todos com o melhor preço industrial do Brasil, tendo como principal fator de competitividade a produtividade num moderno parque industrial.

A Indústria Farmacêutica goiana é de tecnologia de ponta e de alta responsabilidade, pois preservam e salvam vidas. Os investimentos são constantes e significativos que somou um bilhão e meio de reais nos últimos três anos e está confirmado mais dois bilhões e meio de reais para os próximos cinco anos. Os departamentos de pesquisa e desenvolvimento geram inovações incrementais e radicais em parcerias com a Academia em geral, e com o Serviço Nacional de Aprendizagem Industria (SENAI) em particular.

Colocar um medicamento no mercado requer um grande esforço técnico e financeiro. Com a aceitação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como membro (única da américa latina) no International Conference on Harmonisation (ICH) of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use, onde participam as agências sanitárias internacionais de primeira grandeza que se dedicam a harmonizar o regulatório para produção de medicamentos de uso humano e no Pharmaceutical Inspection Co-Operation Scheme (PIC/S) – apenas três países da américa latina – que se dedicam a harmonizar as normas de inspeção para a Certificação de Boa Práticas de Fabricação (CBF), as indústrias goianas alcançaram os mais rigorosos padrões de qualidade equiparados com os países do primeiro mundo.

Nestes anos de pandemia, as indústrias farmacêuticas goianas aceitaram e venceram o desafio de manter o mercado abastecido e lançando medicamentos para o KIT-COVID que contribuiu para salvar as vidas de milhões de Brasileiros que foram infectados. As contratações de pessoal avançaram 13% para atender as demandas dos hospitais e farmácias. Atualmente o parque emprega 15.000 trabalhadores diretos e formou um Arranjo Produtivo Local (APL), com dezenas de fornecedores de serviços tecnológicos, materiais de embalagem, terceirizações e pesquisa.

O SENAI se posiciona estrategicamente na formação de técnicos em química, e aperfeiçoamento de técnicas de produção farmacêutica bem como na formação de mão de obra especializada para o setor. O futuro da indústria farmacêutica mundial está focado nos medicamentos biológicos e monoclonais onde algumas indústrias goianas estão investindo para melhorar a vida dos brasileiros e continuar a elevar sua expectativa de vida com qualidade. Em 1945 a expectativa de vida do cidadão brasileiro era de apenas 45,6 anos e em 2020 passou para 76,7 anos. Esta foi a maior inovação em saúde no Brasil e as indústrias farmacêuticas goianas fazem parte com muito orgulho.

Marçal Soares

Sindicato das Indústrias Farmacêuticas de Goiás.

E-mail: marcal@sindifargo.com.br

A Hélice Quíntupla como Motor Propulsor da Inovação e Desenvolvimento de Anápolis, Goiás, Brasil

A inovação é parte fundamental para alavancar o crescimento e desenvolvimento econômico sustentável de uma nação. Até o final do século passado (XX), a premissa básica que sustentava a maioria dos sistemas nacionais de inovação era que as descobertas e invenções científicas levariam naturalmente ao desenvolvimento econômico e, portanto, ao avanço da sociedade[1].

No entanto, uma nova abordagem tem ganhado destaque na última década, onde os resultados de pesquisa devem ser legitimados junto a sociedade civil, para criar inovações e crescimento sustentável[2]. Trata-se da hélice quíntupla, que abrange o Θ modelo da hélice tríplice da inovação, baseada na Industria, Universidade (Academia) e Governo, bem como, a participação ativa da sociedade civil, que são os consumidores e usuários da inovação, portanto, parte interessada no processo de inovação regional, e tudo isso levando em consideração o ambiente natural da sociedade para a produção do conhecimento e da inovação. Sendo a assim, a hélice quíntupla é constituída pela indústria, universidade, governo, sociedade e os ambientes naturais[3,4] (Figura 1).

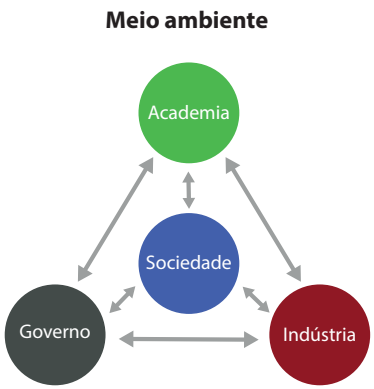


Figura 1: Modelo de hélice quíntupla proposto originalmente por Carayannis, Barth e Campbell (2012).

Apesar do enfoque político e do investimento feito em pesquisa e inovação em âmbito nacional ao longo das três últimas décadas, a comparação e aferição dos polos regionais de inovação no Brasil ainda permanecem limitadas. A mensuração do nível de inovação e da interação entre os diferentes atores no contexto local e regional geralmente é feita por meio de estudos observacionais e às vezes na forma de painéis de avaliação regional, mas sempre utilizando um número limitado de indicadores, o que acaba tornando a compreensão da dinâmica de inovação e a formulação de políticas para apoiar a inovação local e regional um verdadeiro desafio.

Nesse sentido, universidades, governo e indústria da cidade de Anápolis - que é um dos principais polos de desenvolvimento no Estado de Goiás – tem buscado mecanismos para superar o déficit de inovação e incentivar o desenvolvimento tecnológico. Dentre as medidas podemos destacar a participação no grupo Aliança pela Inovação, composto por diversas entidades do Estado de Goiás, na tentativa de aproximar o setor industrial - através da FIEG - e as universidades.

No âmbito da Universidade Evangélica de Goiás (UniEVANGÉLICA), diversas medidas tem sido adotadas afim de promover a colaboração da hélice quíntupla, em especial junto à indústria farmacêutica, para superar o déficit de inovação e apoiar o desenvolvimento de novos medicamentos. Uma das iniciativas foi a criação do Mestrado Profissional em Ciências Farmacêuticas da UniEVANGÉLICA, cuja primeira turma teve início em 2020, onde os pesquisadores, e os alunos - provenientes principalmente da Industria Farmacêutica do Distrito Agroindustrial de Anápolis (DAIA) - trabalham em projetos de pesquisa que visam criar um ambiente que estimula a inovação e apoie o compartilhamento dos conhecimentos

gerados, desde a pesquisa em estágio inicial até os estágios mais avançados.

A colaboração entre os diferentes atores é fundamental para o sucesso e necessária para atender à necessidade de inovação e aos requisitos cada vez mais exigentes de pesquisa e regulamentação. O ecossistema ainda pouco estudado, que foi desenvolvido na cidade de Anápolis, compreende quatro fatores principais: um sistema educacional consistente e confiável, localização geográfica privilegiada, próxima a dois importantes centros populacionais brasileiros (Goiânia e Brasília), incentivos fiscais e infraestrutura. Esses fatores tem contribuído para que empresas, principalmente da indústria farmacêutica, se instalem no município, o que acabará propiciando a consolidação de um ecossistema de Pesquisa e Desenvolvimento - P&D na cidade de Anápolis, levando ao desenvolvimento tecnológico e inovações transformacionais. O sucesso contínuo desse ecossistema depende do compromisso e apoio de todos os parceiros envolvidos na hélice tripla, a fim de pôr em funcionamento a hélice quíntupla.

Referências

1. Schütz F, Heidingsfelder ML, Schraudner M. Co-shaping the Future in Quadruple Helix Innovation Systems: Uncovering Public Preferences toward Participatory Research and Innovation. She. Ji. J. Des. Econ. Innov. 5, 128–146 (**2019**).
2. Roman M, Varga H, Cvijanovic V, et al. Quadruple Helix Models for Sustainable Regional Innovation: Engaging and Facilitating Civil Society Participation. Econ. 8, 48 (**2020**).
3. Carayannis EG, Barth TD, Campbell DF. The Quintuple Helix innovation model: global warming as a challenge and driver for innovation. J. Innov. Entrep. 1, 1–12 (**2012**).
4. Carayannis EG, Rakhmatullin R. The Quadruple/Quintuple Innovation Helixes and Smart Specialisation Strategies for Sustainable and Inclusive Growth in Europe and Beyond. J. Knowl. Econ. 52, 212–239 (**2014**).

Osmar N. Silva[1,2]

[1]Mestrado Profissional em Ciências Farmacêuticas, Universidade Evangélica de Goiás, UniEVANGÉLICA, Av. Universitária, km 3,5, Cidade Universitária, s/n, 75083-515, Anápolis-GO, Brasil.

[2]Nucleo de Inovação Tecnológica da Universidade Evangélica de Goiás, UniEVANGÉLICA, Rua Dr. Osvaldo Cruz, qd. 14 - lt. 10 - Cidade Universitária, 75074-810, Anápolis - GO, Brasil

E-mail: osmar.silva@ppgs.unievangelica.edu.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*.

LABORATÓRIO DE POLIMORFISMO MOLECULAR

COMO PODEMOS TE AJUDAR?

Materiais Sólidos podem apresentar diferentes arranjos arquitetônicos de suas estruturas cristalinas (polimorfismo molecular). Este fenômeno, conhecido como polimorfismo, pode impactar a Identificação e Quantificação de Fases e Pureza do Material de Partida.

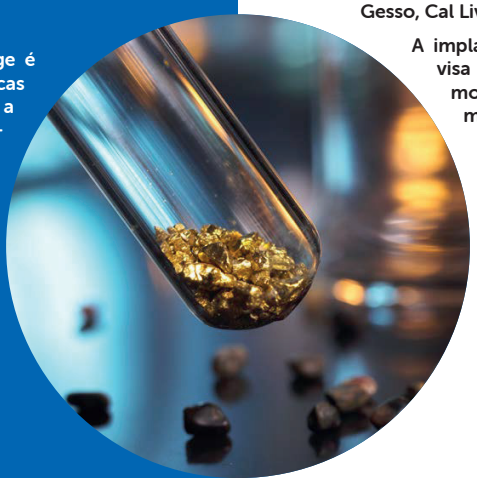
Algumas técnicas de caracterização no estado sólido são frequentemente empregadas para identificação e elucidação estrutural em sólidos farmacêuticos, entre elas se destaca a Difratometria dos raios X, com ampla aplicação nos seguintes controles: Cimento, Calcário, Gesso, Cal Livre, Minerais, entre outros.

A implantação do Controle de Polimorfismo Molecular visa atender à demanda de controle estrutural (polimorfismo) de amostras sólidas do setor produtivo de mineração (entre outros).

QUEM SOMOS?

A Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange é uma das mais importantes instituições tecnológicas de Anápolis, com histórico compromisso com a difusão de conhecimento aplicado ao desenvolvimento industrial. Ao longo dos anos, tem apoiado as indústrias por meio da formação de recursos humanos e da prestação de serviços de Tecnologia e Inovação (assistência ao setor produtivo, serviços de laboratório, pesquisa aplicada e informação tecnológica, entre outros).

A implantação do Controle de Polimorfismo Molecular visa atender a demanda de controle estrutural (polimorfismo) de amostras sólidas dos setores produtivos, em que se destacam as indústrias do setor Mineroquímico.



NOSSOS SERVIÇOS

- Realizar análises de difração dos raios-X de materiais sólidos do setor produtivo de mineração
- Desenvolvimento tecnológico no controle estrutural junto ao setor produtivo

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange
polimorfismo.senai@sistemafieg.org.br
(62) 3902-6227 | (62) 9 9866-1638

SENAI PELO FUTURO DO TRABALHO
FIEG PELO FUTURO DA INDÚSTRIA