

Universidade Federal de Alagoas

**XXXVI Congresso Brasileiro
de Sistemas Particulados**



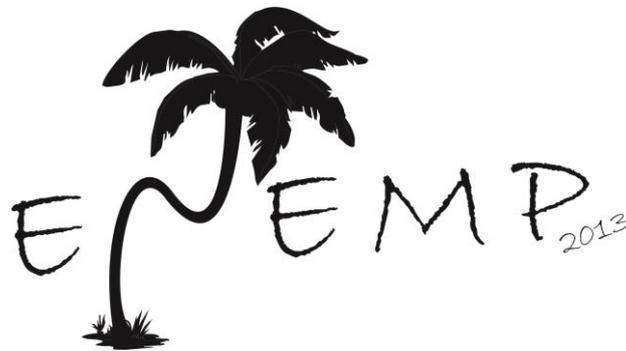
Anais

Volume 4

**XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas
Particulados
(ENEMP 2013)**

Sandra Helena Vieira de Carvalho
João Inácio Soletti
Lucas Meili
Amanda Santana Peiter

**XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas
Particulados
(ENEMP 2013)**



**ANAIS
VOLUME 4**

**20 a 23 de outubro de 2013
MACEIÓ - AL**

 **Edufal**
Editora da Universidade Federal de Alagoas

Maceió/AL
2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Reitor

Eurico de Barros Lôbo Filho

Vice-reitora

Rachel Rocha de Almeida Barros

Diretora da Edufal

Maria Stela Torres Barros Lameiras

Conselho Editorial Edufal

Maria Stela Torres Barros Lameiras (Presidente)

Fernanda Lins de Lima (Secretaria)

Anderson de Alencar Menezes

Bruno César Cavalcanti

Cícero Pérciles de Oliveira Carvalho

Eurico Eduardo Pinto de Lemos

Fernando Antônio Gomes de Andrade

Geraldo Majela Gaudêncio Faria

Janaína Xisto de Barros Lima

José Ivamilson da Silva Barbalho

Coordenação Editorial:

Fernanda Lins

Capa

João Inácio Soletti

Bárbara de Carvalho Rodrigues Costa

C749 Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (36 : 2015 : Maceió, AL).
Anais do 36º Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados : Volume 4
ENEMP 2013. Maceió 20 a 23 de outubro de 2013 / editores, Sandra Helena Vieira
de Carvalho ... [et al.]. – Maceió : Universidade Federal de Alagoas, 2015.
406 p.

ISSN : 21753229

1. Engenharia química – Congressos. 2. Processos químicos. I. Carvalho,
Sandra, Helena Vieira de, editor. II. Soletti, João Inácio, editor. III. Meili,
Lucas, editor. IV. Peiter, Amanda Santana, editor. V. Universidade Federal
de Alagoas.

CDU: 66.09

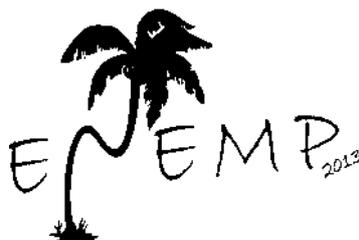
Direitos desta edição reservados à
Edufal - Editora da Universidade Federal de Alagoas
Av. Lourival Melo Mota, s/n - Campus A. C. Simões, Prédio da Reitoria
Cidade Universitária, Maceió/AL Cep.: 57072-970
Contatos: www.edufal.com.br | contato@edufal.com.br | (82) 3214-1111/1113

Editora afiliada:



XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados

(Homepage: www.evento.ufal.br/enemp2013/)



ORGANIZAÇÃO DO EVENTO



Universidade Federal de Alagoas



Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia



Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos

APRESENTAÇÃO

É com imensa satisfação que apresentamos os Anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - ENEMP 2013, ocorrido em Maceió, Alagoas, que em 2013 completou 40 anos, com um total de 36 eventos realizados. Parabéns a todos que fizeram e continuam fazendo o ENEMP.

Pela primeira vez os anais são apresentados na forma digital, o que representou um grande desafio à equipe organizadora. Com um total de 2781 páginas, houve a necessidade de subdivisão em quatro volumes de forma a reduzir o tamanho dos arquivos e facilitar a sua manipulação.

Foram publicados 307 trabalhos completos, distribuídos nos seguintes temas: Caracterização e Dinâmica de Partículas (24); Fenômenos Interfaciais (02); Propriedades de Transporte (07); Modelagem e Simulação (41); Leitões Fixos, Deslizantes, Jorros, Fluidizados e Vibrados (33); Processos de Separação (57); Secagem (97); e, Temas Correlatos (44). Portanto, o tema Secagem foi responsável por aproximadamente 30% dos artigos publicados. A quantidade de trabalhos publicados reforça a proporção tomada por este evento e a sua relevância para a área de Sistemas Particulados no Brasil.

Agradecemos a todos: comissão organizadora, alunos e professores, que trabalharam com afinco para a realização deste evento; ao patrocínio da BRASKEM; aos órgãos financiadores: CAPES, CNPq, FAPEAL; e, ao apoio da UFAL, SENAI, SEBRAE, SECTI e FITS. Agradecemos também ao comitê científico pela revisão dos trabalhos completos, e, finalmente, ao comitê permanente pela confiança e apoio para realização do ENEMP 2013 em Maceió.

Cordialmente,

Prof.^a Sandra Helena V. de Carvalho

Prof. João Inácio Soletti

Coordenadores do ENEMP 2013

EQUIPE ORGANIZADORADO ENEMP 2013

Coordenação Geral

Profa. Dra. Sandra Helena Vieira de Carvalho – UFAL

Prof. Dr. João Inácio Soletti – UFAL

Comissão Organizadora

Prof. Dr. Lucas Meili – UFAL

Profa. Dra. Renata Maria Rosas Garcia Almeida – UFAL

Profa. M.Sc. Amanda Santana Peiter – UFAL

Colaboradores

Prof^ª. Dr^ª. Ana Karla de Souza Abud – UFAL

Dr. Júlio Inácio H. Tavares Neto – Braskem

Dr.^a Roberta Delcolle – UFAL

M.Sc. Lívia Maria de Oliveira Ribeiro – UFAL

Anne Kelly Santos Lima – UFAL

Bárbara de Carvalho Rodrigues Costa – UFAL

Bruno Permínio Tenório Santos – UFAL

Claudemir Santos da Silva – UFAL

Daniel Uchoa Quintela – UFAL

Daniely Carlos Henrique – UFAL

Maria Clara de Omena Pedulla – UFAL

Marília Costa Teodósio – UFAL

Rafaela Gabriel – UFAL

Raíssa Maria Rosas Garcia Araujo – UFAL

Tainá de Borborema Hita – UFAL

Victor Cesar Pugliesi de Sousa – UFAL

Carta do Presidente do Comitê Científico

Massarani e Telles, nos idos de 1973, na velha e querida COPPE, deram a partida para um encontro anual de profissionais na área de Sistemas Particulados. Os locais dos encontros variavam de ano a ano, mas o evento sempre acontecia no mês de outubro. Dois marcos foram significativos na trajetória dos ENEMP's, o primeiro em 1995, durante o XXV ENEMP, realizado na UFSCar (São Carlos), quando houve a mudança do nome de Encontro Nacional sobre Escoamento em Meios Porosos para Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. O segundo ocorreu em 2002, no XXX ENEMP (também em São Carlos), quando se decidiu que o congresso seria realizado a cada dois anos, ao invés de anualmente. Nas decisões sobre tais alterações houve sempre um diálogo muito intenso entre dois grandes amigos, Massarani e Freire. O “tio” Massa era refratário a mudanças, fiel à máxima “não se mexe em time que está ganhando”. A mudança no nome foi motivada por sugestões dos órgãos de fomento, e a periodicidade pelas evidências das inúmeras dificuldades logísticas para organizar um congresso anual. Assim, as mudanças foram aprovadas em assembleias gerais do ENEMP e incorporadas pela comunidade. O que realmente importa é que de 1973 a 2015 as reuniões seguem a estrutura e o aconchego de um grande encontro. De dois em dois anos profissionais e alunos de quase todos os estados brasileiros, em outubro, vão ao encontro de seus pares para discutir os avanços nas pesquisas na cativante área de Sistemas Particulados.

Agora, em outubro de 2013 tivemos o ENCONTRO em Maceió, onde mais uma vez, discutimos o que se fez nos últimos dois anos em Sistemas Particulados. Em outubro de 2015 o ENCONTRO dos particuleiros será em São Carlos e certamente a semente plantada por Massarani e Telles na COPPE em 1973, agora é árvore frondosa, estará pronta a receber todos que lá chegarem.

José Teixeira Freire

COMITÊS

Comitê Permanente

Prof. Dr. José Teixeira Freire (DEQ/UFSCar) – Presidente
Prof. Dr. César Costapinto Santana (PEP/ITP/UNIT)
Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira (DEQ/UEM)
Prof. Dr. Marcos Antonio Souza Barrozo (DEQ/UFU)

Comitê Científico

Prof. Dr. José Teixeira Freire (DEQ/UFSCar) – Presidente
Prof. Dr. Ambrósio Florêncio de A. Neto (FEQ/UNICAMP)
Prof.^a Dr.^a Ana Karla de Souza Abud (CTEC/UFAL)
Prof. Dr. César Costapinto Santana (PEP/ITP/UNIT)
Prof.^a Dr.^a Cláudia Mirian Scheid (DEQ/UFRRJ).
Prof. Dr. Evaristo C. Biscaia Jr. (PEQ/COPPE/UFRJ)
Prof.^a Dr.^a Florencia Cecilia Menegalli (FEA/UNICAMP)
Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva (DEQ/UFS)
Prof. Dr. João Cláudio Thoméo (UNESP-SJRP)
Prof. Dr. João Inácio Soletti (CTEC/UFAL)
Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno (DEQ/UFU)
Prof. Dr. José Renato Coury (DEQ/UFSCar)
Eng. Dr. Júlio Inácio Holanda Tavares neto – Braskem
Prof. Dr. Luis Américo Calçada (DEQ/UFRRJ)
Prof. Dr. Lucas Meili (CTEC/UFAL)
Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes (DEQ/UEM)
Prof. Dr. Marcos Antonio Souza Barrozo (DEQ/UFU)
Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco (FEQ/UNICAMP)
Prof.^a Dr.^a Maria de Fátima D. de Medeiros (DEQ/UFRN)
Prof. Dr. Maurício Cordeiro Mancini (DEQ/UFRRJ)
Prof.^a Dr.^a Melissa Gurgel Adeodato Vieira (FEQ/UNICAMP)
Prof.^a Dr.^a Meuris Gurgel C. da Silva (FEQ/UNICAMP)
Prof.^a Dr.^a Odelsia Leonor S. de Alsina (PEP/ITP/UNIT)
Prof. Dr. Oswaldo Curty da Motta Lima (DEQ/UEM)
Dr.^a Paula Sbaite Duarte dos Santos (FEQ/UNICAMP)
Prof.^a Dr.^a Regina Maria Matos Jorge (DEQ/UFPR)
Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (FEQ/UNICAMP)
Prof. Dr. Reinaldo Giudici (DEQ/EPUSP)
Prof.^a Dr.^a Renata Maria R. Garcia Almeida (CTEC/UFAL)
Prof. Dr. Ricardo Pires Peçanha (EQ/UFRJ)
Prof.^a Dr.^a Sandra Helena Viera Carvalho (CTEC/UFAL)
Prof. Dr. Wagner R. de Oliveira Pimentel (CTEC/UFAL)

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TRABALHOS COMPLETOS	10
PALESTRA: Análise de Caos em Sistemas Fluidizados	29
FUNDAMENTOS DE SISTEMAS PARTICULADOS	50
Caracterização e Dinâmica de Partículas	51
Fenômenos Interfaciais	250
Propriedades de Transporte	268
Modelagem e Simulação	328
APLICAÇÕES TÉCNICAS	741
Leitos Fixos, Deslizantes, Jorros, Fluidizados e Vibrados	742
Processos de Separação.....	1043
Secagem.....	1548
Temas Correlatos.....	2405
ÍNDICE POR AUTOR	2772

ÍNDICE DE TRABALHOS COMPLETOS

VOLUME 1

FUNDAMENTOS DE SISTEMAS PARTICULADO

Caracterização e Dinâmica de Partículas, Bolhas e Gotas

Quantificação de material particulado (PM_{2,5}) emitido pela queima em laboratório de resíduos agroflorestais.	
C. Pinheiro, M. A. M. Costa, J. A. Carvalho Jr., M. C. S. Alves, J. C. Caraschi, S. S. Amaral	52
Propriedades físicas para a caracterização de escoabilidade de biomassas vegetais	
K. Tannous,	61
Análise da secagem convectiva de folhas de manjeriço (ocimum Basilicum l.)	
R. A. B. Lima, M. C. Ferreira, J. T. Freire.....	71
Caracterização físico-química de sementes de linhaça	
B. B. V. Guandalini, M. L. Menezes, N. C. Pereira, A..M..S..Vieira , M. C. B. Ambrosio-Ugri	81
Estudo do processo de reumidificação e das isothermas de desorção da sementes cornichão (Lotus corniculátus l.)	
A. F. Kanaan, C. G. Flores, J. C. P. Oliveira, A. R. F. Almeida	90
Avaliação química preliminar de MP suspenso: o caso da faculdade de tecnologia da Unicamp em Limeira-SP	
A. F. E. de Souza, S. A. Pozza	97
Caracterização física e fisiológica de sementes de cevada brasileira para fins de produção de malte cervejeiro	
C. Corrêa, L. F. C. Gouvêa, J. T. Freire, G. D. Maia.....	106
Adsorção de xileno em argila organofílica fluidgel	
S. Bedin, O. A. A. Santos, M. G. A. Vieira, M. G. C. Silva.....	116
Avaliação de argila organofílica na adsorção de toluenos.	
Bedin, M. F. Oliveira, O. A. A. Santos, M. G. A. Vieira, M. G. C. Silva	125
Efeito da Adição de MgCl₂ e ZnCl₂ na decomposição térmica de bagaço de sorgo sacarino	
W. S. Carvalho, I. F. Cunha, J. A. Santana Júnior, T. J. P. Oliveira, C. H. Ataíde	132
Desenvolvimento e caracterização físico-química e reológica de bebida láctea fermentada adicionada de farinha de chia (Salvia hispânica l.)	
L. F. S. Pereira, T. M. O. Giarola, A. P. L. Ribeiro, S. M. Pinto, L. R. Abreu, F. Antonialli	139

Avaliação da afinidade da argila organofílica spectrogel por compostos derivados de petróleo	
M. G. A. Vieira, A. F. Almeida Neto; O. A. Andreo dos Santos,.....	147
Caracterização das propriedades físicas de diferentes materiais particulados: fatores de forma, distribuição de tamanhos, densidade	
D. A. Santos, I. J. Petri, F. O. Dadalto, R. Scatena, C. R. Duarte, M. A. S. Barrozo	155
Microscopia eletrônica de varredura como ferramenta de avaliação da estrutura de pós obtidos de polpa de maracujá (<i>Passiflora edulis sims f. flavicarpa deg.</i>) liofilizada adicionada de sacarose, frutose e álcool etílico	
C. G. Pereira, I. C. Amaral, B. J. Gonçalves, J. V. Resende, E. A. G. Leite, E. Alves	165
Comportamento reológico de polpa de acerola: efeitos da concentração e temperatura	
C. G. Pereira, J. V. Resende, M. O. Giarola	170
Efeito da maltodextrina, sacarose e frutose no processo de cristalização da polpa de maracujá (<i>Passiflora edulis flavicarpa</i>) liofilizada in natura	
B. J. Gonçalves, I. C. Amaral, C. G. Pereira, K. S. Mendonça, J. V. Resende, E. Alves ...	176
Efeito do congelamento no comportamento reológico de maionese	
B. J. Gonçalves, I. C. Amaral, K. S. Mendonça, G. P. Damasceno, T. M. O. Giarola, J.V.Resende.....	184
Diferentes Métodos para analisar tamanho e distribuição de partículas de iogurte caprino probiótico em pó	
G. Feltre, A. C. L. Medeiros, A. V. Calomeni, , G. C. Dacanal	190
Caracterização do tamanho de partículas secas de fosfolipídios contendo β-caroteno	
T. Toniazzo, T. R. Borrin, K. C. S. Bispo, G. C. Dacanal	200
Determinação das propriedades físicas de resíduos em pó de casca de amendoim em função do tamanho da partícula	
T. C. Polachini, J. Telis-Romero	208
Extração de sericina de casulos do bicho da seda (<i>Bombyx mori</i>) e formação de partículas a base de sericina e alginato	
T. L. Silva, M. L. Gimenes, M. G. A. Vieira. M. G. C. Silva	217
Análise granulométrica de sedimentos quantificados de vias asfálticas	
P. P. M. Carvalho, M. G. F. P. Neves	227
Caracterização da forma de partículas reentrantes com vistas à interação com fluidos newtonianos	
J. M. A. R. Almeida, Y. Carvalho, P. N. Romano, R. P. Peçanha	235
Influência do conteúdo de umidade em propriedades físicas de sementes de melancia	
G. R. Carvalho, P. Moser, J. Telis-Romero	242

Fenômenos Interfaciais

Avaliação da molhabilidade do praziquantel e sua correlação com ensaios de dissolução	
L. D. Prado, I. F. S. Bittencourt, M. A. J. X. de Mendonça, Costa, H. V. A. Rocha	251
Avaliação do potencial de adsorção da escama de tilápia utilizando corante reativo Azul 5G	
C. Ribeiro, F.B. Scheufele, M. G. A. Vieira, C.E. Borba	259

Propriedades de Transporte

Propriedades Termofísicas da polpa de manga (<i>Mangifera indica</i> L.) em temperaturas de congelamento	
T. M. O. Giarola, C. G. Pereira, J. V. Resende	269
Classificação e caracterização de saprófitos de filito da região de Marabá-PA	
A. M. P. F. Felipe, I. N. Reis, R. M. M. Mendes, R. L. Silva	279
Dinâmica de congelamento e avaliação da densidade, calor específico, condutividade e difusividade térmica de polpa de acerola: efeitos da concentração e baixas temperaturas	
C. G. Pereira, J. V. Resende, T. M. O. Giarola	285
Efeitos difusivos na produção de carotenóides por <i>rhodotorula glutinis</i>	
R. L. G. Silva, A. M. Santos, F. A. Santos, G. F. Silva, A. L. O. Ferreira	295
Quantificação direta de sedimentos em superfícies asfálticas	
P. P. M. Carvalho, M. G. F. P. Neves	303
Análise da cinética de hidratação de água em grão de milho dentado (DKB 240PRO)	
B. C. Marques, L. M. M. Jorge, R. M. M. Jorge	313
Otimização e modelagem da hidratação de grãos de cevada	
F. D. Montanuci, L. M. M. Jorge, R. M. M. Jorge	322

Modelagem e Simulação

Modelo difusivo aproximado para a adsorção de corantes por filmes de quitosana	
G. L. Dotto, C. Burio, L. A. A. Pinto	329
Perfil de velocidades tangenciais em um hidrociclone para separação líquido/líquido	
E. R. Braga, J. B. L. M. Campos, C. M. Scheid, R. A. Medronho	339
Simulação numérica de um mini-hidrociclone bradley	
R. P. Dos Anjos, R. S. Oliveira, R. A. Medronho	348
Validação de um modelo matemático para a estimativa do coeficiente global de transferência de massa na secagem de soja em camada delgada	
R. O. Defendi, A. Spanhol, G. S. Marques, G. R. Luz, P. R. Paraíso, L. M. M. Jorge	357
Estudo Teórico da secagem de soja num secador de leito fixo em operação convencional e periódica	
R. O. Defendi, R. O. Silva, O. C. M. Lima, P. R. Paraíso, L. M. M. Jorge	367
Estudo experimental e em CFD de um alimentador venturi para material particulado grosseiro em orientação vertical em um transportador pneumático	
T. F. Pádua, R. Béttega, J. T. Freire	377
A influência da geometria de saída na erosão em risers de fcc: um estudo com CFD	
A. T. Faisca, R. A. Medronho	387
Determinação via CFD de campos de velocidade e temperatura em uma câmara de armazenamento	
G. P. Damasceno, J. L. G. Corrêa, F. R. Nascimento	396
Modelagem do escoamento de ar e da deposição de partículas em pulmão humano através de CFD	
Augusto, L. L. X., Gonçalves, J. A. S., Lopes, G. C.	406
Caracterização de regimes de fluidização a partir de invariantes caóticos utilizando-se a equação de ergun	
W. H. Prieto, H. L. Moura, M. A. Cremasco	415

Simulação da dispersão de material particulado emitido de uma indústria papelreira em uma cidade no estado do paraná utilizando o modelo AERMOD	
J. R. Melo, E. P. Lima, M. L. Gimenes	425
Estudo computacional sobre a influência da velocidade superficial da fase líquida e do diâmetro médio da fase discreta sobre as composices estacionárias das diferentes seces de uma coluna de bolhas operando com microbolhas	
J. A. Ribeiro, A. S. Reis, C. H. Ataíde, M. A. S. Barrozo	435
Comportamento dinâmico de partículas no interior de um tambor rotatório: um estudo experimental e de CFD	
D. A. Santos, I. J. Petri, F. O. Dadalto, R. Scatena, C. R. Duarte, M. A. S. Barrozo	445
Consequências da regressão linear durante a estimcao de parâmetros dos modelos de cinética de adsoro.	
M. G. Vechi, J. B. Severo Júnior, R. R. Souza	455
Abordagem dos problemas de Stefan aplicado ao processo de difusão na hidratao de grãos	
D. J. Nicoln, R. M. M. Jorge, L. M. M. Jorge	461
Aplicao do método da malha espacial variável na simulao da hidratao de grãos a volume variável	
D. J. Nicoln, R. M. M. Jorge, L. M. M. Jorge	469
Caracterizao de uvas frescas e passas	
K. B. Pereira, R. D. Almeida, A. M. M. C. Nobrega, M. E. M. Duarte, K. Q. D. Brito, J. E. A. Santos	479
Simulao numérica CFD do escoamento tridimensional em leito fixo com arranjo estruturado de partículas	
L. F. R. Chaves, R. Béttega	483
Avaliao numérica de modelos de porosidade aplicados  simulao do escoamento e transferência de calor em leito fixo	
R. Béttega, R. G. Corrêa, M. A. S. Barrozo, J. T. Freire	490
Utilizao do planejamento fatorial para análise de erros em processos de adsoro	
F. P. Beatriz, M. L. P. M. Arguelho, J. B. Severo Júnior	499
Avaliao de parâmetros do método de elementos discretos na fluidodinâmica de secadores rotatórios convencionais operando com fertilizantes	
B.C. Silverio, D.B.L. Santos, I.A.Resende, C.R.Duarte, K.G.Santos, M.A. S. Barrozo ...	504
Estudo numérico da hidrodinâmica da dispersão de líquido no interior de um lavador Venturi	
V. K. Honda, R. Béttega, J. A. S. Gonçalves, V. G. Guerra	514
Determinao de propriedades físicas de sementes de goiaba em funo do conteúdo de umidade	
T. C. Botelho, H. A. Villa-Vélez, H. S. Mininel, J. Telis-Romero	521
Modelagem e simulao emissão de no em combustor de leito fluidizado	
A. M. Santos, R. L. G.Silva, S. A. Silva, A. L. O. Ferreira, G. F. Silva.....	528
Análise da eficiência energética e otimizao de secadores rotativos	
E. C. Leonel, R. G. Corrêa	536
Simulao DEM da porosidade de misturas de soja e sementes de acerola..	
K. G. Santos, A. V. P. Campos, O. S. Oliveira, L. V. Ferreira, M. C. Francisquetti, M. A. S. Barrozo	546
Simulao de escoamentos multifscos polidispersos usando balanço populacional: evoluo da distribuo de tamanho de gotas em emulsões de água em leo	
J. L. Favero, L. F. L. R. Silva, P. L. C. Lage	555
Estudo do processo de secagem de grãos de arroz vermelho da variedade caqui e Maranhão cultivadas na Paraíba	
Ribeiro Filho, N. M.; Menezes, P. H. S.; Borges, S. R. S.; Soares, C. D. F.; M. R. T. Oliveira,	565

Uma base de informações para grandezas constitutivas de suspensões particuladas	
A. S. Silva, E. de Jesus, R. L. Pagano, J. A. Pacífico	577
Uma nova abordagem para estimação de parâmetros básicos de sedimentação	
A. S. Silva, E. de Jesus, R. L. Pagano, P. L. Santana, J. J. Marques	587
Dinâmica do transporte de cascalhos solúveis em fluidos de perfuração de poços de petróleo	
F. R. G. da Silva, A. L. Martins, L. A. Calçada	597
Avaliação da aplicação de modelos para a secagem de pastas e suspensões em leito de jorro com alimentação contínua	
F. C. Moraes Filho, T. N. P. Dantas, J. A. Oliveira M. F. D. Medeiros	606
Estudo da transferência de massa na dissolução de partículas de sal no escoamento de salmoura.	
L. A. A. Martins, L. A. Calçada, C. M. Scheid	616
Estudo computacional (DEM) e experimental do do ângulo de repouso dinâmico de uma mistura de iguais frações mássicas de soja e resíduo de acerola	
R. N. Cunha, K.G. Santos, O.S.Oliveira, L.V. Ferreira, C. R. Duarte, M. A. S. Barrozo	626
Simulation of a microalgae in a continuous photobioreactor with sedimentation and partial biomass recycle.	
C. E. F. Silva, B. Gris, A. Bertucco.....	636
Análise e simulação de um secador rotativo direto de farelo de soja com fluxo contracorrente	
D. H. Pereira; G. R. Luz, W. A. S. Conceição, L. M. M. Jorge, P. R. Paraíso	646
Uso de simulação CFD para examinar o efeito do movimento excêntrico variável do tubo interno no escoamento de líquidos não newtonianos em seções anulares	
J. L. Vieira Neto, M. A. S. Barrozo, C. H. Ataíde, A. L. Martins.....	656
Simulação numérica pela técnica de CFD de escoamentos com instabilidades do tipo Taylor-couette em uma seção anular concêntrica	
J. L. Vieira Neto, M. A. S. Barrozo, C. H. Ataíde, A. L. Martins	663
Modelagem matemática do processo de extração supercrítica: modelo de duas fases com equilíbrio não linear	
E. N. Macêdo, L. F. G. Machado, T. J. G. Pereira, J. L. Ferreira,	670
Determinação da energia de ativação da pirólise do carpelo de macadâmia utilizando modelos isoconversionais	
A. Basilio, F. D. Loss, T. P. Xavier, M. A. S. Barrozo T. S. Lira,	680
Estudo da influência da alimentação não convencional no desempenho de um filtro manga industrial	
S. M. S. Rocha, D. C. Ribeiro, F. A. R. Pereira, F. B. Marques, K. H. Simon	688

VOLUME 2

Aplicações Técnicas

Leitos Fixos, Deslizantes, Jorros, Fluidizados e Vibrados

Estudo hidrodinâmico da perda de carga em leito fixo de partículas irregulares de xisto avaliando o efeito de parede e a porosidade J. P. Foltin, A. C. L. Lisbôa.....	743
Análise da adição de leite e maltodextrina na secagem de polpa de amora preta em leito de jorro M. B. Braga, S. C. S. Rocha	750
Estudo preliminar do escoamento líquido em meio poroso aplicado no controle da lixiviação em colunas do minério de cobre oxidado da Mina do Sossego – Canaã dos Carajás/PA M. C. Carvalho, K. S. Santos, B. S. Mosso, R. A. Quezado, D. S. Costa, R. S. Paiva	758
Análise da fluidodinâmica de partículas cartonadas em leito de jorro I. I. D. R. Marques, M. S. Bacelos	767
Monitoramento em tempo real do processo de granulação em leito fluidizado gás-sólido: evolução do tamanho da partícula, qualidade do regime e parâmetros psicrométricos C. A. M. Silva, O. P. Taranto	777
Estudo da secagem de açaí (<i>Euterpe oleracea</i> Mart) em leito de jorro R. G. Costa, K. Andreola, C. A. M da Silva, L. J. G. Faria, O. P. Taranto.....	787
Pirólise rápida de sorgo sacarino em um reator de leito fluidizado: análise dos principais componentes presentes no bio-óleo T. J. P Oliveira, C. H. Ataíde	797
Influência das variáveis operacionais de secagem no rendimento da extração da pectina da laranja-pera K. Zanella, W. J. dos Santos, O. P. Taranto	806
Estudo do comportamento dinâmico de um leito de jorro convencional via técnica de CFD: avaliação da influência do refinamento de malha na qualidade dos resultados A. O. Silva, E. Brandão, C. M. L. Costa, E. N. Negrão, A. L. A. Mesquita, R. O. Lourenço.....	816
Estudo de parâmetros fluidodinâmicos da farinha de babaçu em leito fluidizado T. P.A.Portella, A. F. Lacerda, R. O. Lourenço	825
Estudo fluidodinâmico da bioadsorção de Pb²⁺ em leito poroso por macrófita aquática L. K. S. Lima, M. G. C. Silva, M. G. A. Vieira	835
Adsorção de azo-corantes em coluna de leito fixo utilizando esferas de vidro recobertas com quitosana M. L. G. Vieira, M. S. Martinez, G. B. Santos, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto	842
Estudo da fluidodinâmica de sementes de painço (<i>Setaria italica</i>) em leito de jorro cônico. L. D. Nascimento, J. J. Butzge, O. P. Taranto, S. C. S. Rocha, C. M. L. Costa, L. J. G. Faria	851
Granulação de polvilho doce em leito fluidizado pulsado G. C. Dacanal, C. A. Brazil, T. A. M. Hirata, F. C. Menegalli	861

Influência do ângulo da base cônica na taxa de circulação das partículas inertes durante a secagem de pastas em leito de jorro M.T.B. Perazzini, F. B. Freire, J. T. Freire	871
Extração de compostos antioxidantes da folha de mangueira (<i>Mangifera indica</i> L.) utilizando CO₂ supercrítico W. J. dos Santos, E. A. Silva, O. P. Taranto	881
Caracterização de colunas quirais empacotadas com fases estacionárias baseadas em derivados de polissacarídeos A. C. Nascimento, R. F. Perna, A.M. Ramos, J. V. Moreira, C. C. Santana, M. A. Cremasco	891
Estudo da velocidade de mínima fluidização para misturas binárias biomassa-areia A. A. B. Pécora, L. E. Hernández-Mena, F. M. Nakashima, D. A. Ramírez-Quintero, . E. R. Genari	898
Identificação de comportamento periódico por meio de análises de séries Temporais em um Leito Fluidizado Circulante G. J. de Castilho, M. A. Cremasco	908
Estimativa dos parâmetros fluidodinâmicos em diferentes temperaturas e cargas de sementes de linhaça E. B. Santana, M. C. C. Valente C. M. L. Costa	918
Fluidodinâmica de compósito de polietileno e alumínio em leito de jorro J. L. Z. Melo, I. I. D. R. Marques, M. S. Bacelos	925
Testes de secagem em leito fluidizado da casca de romã e efeito na extração de taninos totais. R. A. L. Dias, P. S. Souza, L. S. Conrado, O. L. Alsina	935
Avaliação da influência do ruído nos métodos de obtenção de invariantes caóticos em leito fluidizado H. L. Moura, W. H. Prieto, G. J. Castilho, M. A. Cremasco	943
Identificação e redução de ruído em séries temporais caóticas obtidas em uma seção de riser de um leito fluidizado circulante H. L. Moura, G. J. Castilho, M. A. Cremasco	953
Estudo do impacto da concentração e vazão de ligante na distribuição de tamanho da pectina aglomerada T. A. M. Hirata, F. C. Menegalli	963
Avaliação do desempenho de um reator de leito fixo em regime permanente via técnica analítica J. L. Martins, L. G. Oliveira	970
Leito fluidizado como equipamento de imobilização e secagem de enzimas T. A. Costa-Silva, P. S. Marques, C. R. F. Souza, L. Bachmann, S. Said W. P. Oliveira	980
Análise da fluidodinâmica de sementes de mamão em um secador de leito de jorro D. P. Chielle ; D. L. O. Junior ; B. Morcelin ; T. Venturini; E. H. tanabe L. Meili	990
Análise do rendimento de óleo extraído da sementes de mamão seca em leito de jorro D. P. Chielle ; L. R. Benchimol, R. Vendruscolo, R. Wagner, E. H. tanabe, L. Meili	997
Utilização do método de evolução diferencial para estimativa de parâmetros em correlações de mínimo jorro D. L. Souza, J. L. Vieira Neto, M. A. S. Barrozo	1007
Retenção de água por partículas de bagaço de cana e farelo de trigo em um leito de tambor rotativo L. M. Grajales, Y. P. Lemos, E. O. Ignácio, J. C. Thoméo	1017
Avaliação técnica da mistura de partículas de bagaço de cana e farelo de trigo em um biorreator em tambor rotativo para fermentação em estado sólido L. M. Grajales, E. O. Ignácio, J. C. Thoméo	1027

Análise do comportamento fluidodinâmico da semente de gergelim (*Sesamum indicum* L.) em leite fluidizado

C. D. N. O. da Silva, E. B. Santana, C. M. L. Costa 1037

Processos de Separação

Biossorção de fenol utilizando nanopartículas de *Spirulina* sp. LEB 18: aplicação do modelo de Weber e Morris

G. L. Dotto, J. O. Gonçalves, T. R. S. Cadaval Jr., L. A. A. Pinto 1044

cinética de adsorção de azo-corantes utilizando filmes de quitosana

T. V. Rêgo, A. C. Lopes, C. M. B. Caetano, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto 1053

Desenvolvimento de uma esponja megaporosa de quitosana para a adsorção de corantes: estudo das isothermas de equilíbrio

V. M. Esquerdo, J. O. Gonçalves, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto 1060

Hidrociclones para a separação de dispersões óleo-água com altos teores de óleo: um estudo com CFD

C. A. O. de Araújo, R. S. Oliveira, C. M. Scheid, R. A. Medronho 1068

Utilização de resíduo de laranja lima no tratamento de efluente da indústria têxtil

C. E. F. Silva, A. K. S. Abud 1076

Separação de misturas de óleo de pinhão manso/solventes orgânicos utilizando membrana cerâmica

N. Carniel, J. Steffens, M. V. Tres, M. Mignoni, L. Urnau, M. Di Luccio 1086

Avaliação da eletrofloculação no tratamento de água residuária da suinocultura submetida a pré-digestão anaeróbia

J. Steffens, R. Mores, R. M. Dallago, T. Benazzi, A. Kunz, A. Amaral 1092

Caracterização fluidodinâmica de membranas cerâmicas para separação de emulsões o/a por microfiltração tangencial

R. Delcolle, C. A. Fortulan, S. R. Fontes 1095

Separação de *Saccharomyces cerevisiae* do mosto fermentado em dois hidrociclones comerciais

I. C. Bicalho, A. A. Pinto, J. L. Mognon, C. H. Ataíde, C. R. Duarte 1105

Concentração em coluna de bolhas e espuma de surfactina obtida a partir de *Bacillus sp* ITP – 001 isolado de solo contaminado por petróleo

A. P. C. Alves, C. E. S. Nunes, C. C. Santana, C. M. F. Soares 1114

Permeação dos meios filtrantes submetidos à filtração e limpeza por pulso de ar reverso

S. S. R. Cirqueira, M. L. Aguiar 1125

Remoção de óleo da água de produção em hidrociclone comercial AKW

J. L. Mognon, C. H. Ataíde 1133

Adsorção de quitosanas produzidas por *Paenibacillus sehimensis* em leite expandido

C. E. A. Padilha, J. A. Oliveira, G. R. Macedo, E. S. Santos 1143

Recuperação do antígeno 503 recombinante utilizando a resina Streamline Chelanting

C. Sousa-Junior, M. R. F. Vaz, S. C. B. Matias, M. A. Oliveira Filho, G. R. Macedo, E. S. Santos 1153

Avaliação do desempenho de um ciclone stairmand adaptado com bicos injetores de água

J. Chiabai Junior, V. G. Guerra, M. L. Aguiar 1161

Análise da purificação de biodiesel etílico de óleo de soja por centrifugação

J. F. Medeiros, M. C. S. Gomes, N. C. Pereira, O. C. M. Lima 1168

Diferentes metodologias de extração de óleo de linhaça e avaliação de suas características físico-químicas	
B. B. V. Guandalini, M. L. Menezes, N. C. Pereira, M. C. B. Ambrosio-Ugri, A. M. S. Vieira	1175
Avaliação de bio/adsorventes alternativos na recuperação de prata iônica monovalente	
D. Kakiuthi, M. L. Cantuaria, A. F Almeida Neto, M. G. A Vieira.....	1184
Avaliação de diferentes métodos de preparação do coagulante natural moringa oleifera lam para utilização no tratamento de água superficial	
P. F. Coldebella, K. C. Valverde, F. P. Camacho, L. Nishi, M. C. Bongiovani, R. Bergamasco.....	1192
Avaliação do tempo de sedimentação utilizando um polímero aniônico como auxiliar de coagulação do coagulante Moringa oleifera Lam na obtenção de água potável	
M. C. Bongiovani, F. P. Camacho, P. F. Coldebella, K. C. Valverde, T. R. T. Santos, R. Bergamasco	1201
Estudo da influência do diâmetro do orifício de underflow e do comprimento do vortex finder em um hidrociclone filtrante de máxima eficiência de separação	
N. K. G. Silva, M. P. B. Martins, D. O. Silva, L. G. M. Vieira, M. A. S. Barrozo	1211
Uso de goma e pó de quiabo no processo de tratamento de água	
C. R. da S. Santos, E. de Jesus, J. A. Pacífico, A. S. Silva, D. C. Silva	1220
Estudo da purificação de biodiesel etílico de óleo de canola bruto por ultrafiltração	
M. C. S. Gomes, W. M. Moreira, P. A. Arroyo, N. C. Pereira	1228
Um estudo experimental sobre a cristalização de lactose utilizando leite vibrado	
G. A. Teixeira, A. M. Brito, L. F. Lopes, J. R. D. Finzer, R. A. Malagoni.....	1238
Utilização de tanfloc na remoção de gorduras e proteínas do soro de leite usado na obtenção de lactose em um cristalizador batelada	
G. A. Teixeira, M. C. R. Falcomer; J. R. D. Finzer, R. A. Malagoni	1245
Estudo da clarificação de óleos de gordura residuais utilizando como adsorvente a moringa	
C. M. Leal, D. F. P. Suffredini, G. F. Silva	1254
Projeto de um sistema simples em batelada para adsorção de corantes reativos a partir de macrófitas	
B. T. Pelosi, L. K. S. Lima, M. G. A. Vieira	1258
Extração do óleo da amêndoa de macaúba (Acrocomia totai)	
G. K. Souza, D. O. Francisco, M. C. S. Gomes, P. A. Arroyo, N. C. Pereira	1267
Avaliação de diferentes métodos de extração para a produção do óleo de semente de uva	
M. L. Menezes, B. S. Fraga, M. S. Danilussi, S. T. D. Barros, N. C. Pereira	1273
Quantificação de compostos antioxidantes do óleo de semente de uva das variedades cabernet sauvignon e bordô	
M. L. Menezes, R. Ströher, J. H. Dantas, S. T. D. Barros, N. C. Pereira	1283
Aplicação de secagem por microondas no tratamento de cascalhos de perfuração	
M. S. Pereira, M. M. R. Pena, A. L. Martins, C. H. M. de Sa, M. A. S. Barrozo, C. H. Ataíde.....	1290
Avaliação do ph na remoção de íons de efluente mineral visando à melhoria no reuso da água utilizando flotação por ar dissolvido	
M. A. Santos, R. C. Santana, A. S. Reis, F. Capponi, C. H. Ataíde, M. A. S. Barrozo	1300
Absorção de gases provenientes da queima de combustíveis fósseis em torre de recheio estruturado utilizando lama vermelha do Processo Bayer	
I. F. Santos, J. L. Ferreira, L. C. A. Venancio, G. P. C. César, J. A. S. Souza, C. A. G. Souza	1310
Cinética da adsorção de vanádio em solução aquosa utilizando filme de quitosana	
T. R. S. Cadaval Jr., F. Echart, G. Gnoatto, G. L. Dotto, L. A. A. Pinto.....	1319

Absorção de H₂S e CO₂ de biogás utilizando Fe/EDTA a partir de uma solução comercial	
D. C. Schiavon Maia, L. M. Frare, M. L. Gimenes, N. C. Pereira	1327
Carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar: influência das condições de produção	
K. Yokoo, F. L. Seixas, F. R. B. Turbiani, N. R. C. Fernandes-Machado, M. L. Gimenes	1334
Concentração da proteína coagulante presente na semente de moringa oleifera para tratamento de água	
A. T. A. Baptista; P. H. F. Cardines; M. O. Silva, M. F. Vieira; R. Bergamasco; A. M. S. Vieira	1343
Determinação dos parâmetros da torta de filtração de fluidos de perfuração base água e base óleo	
N. D. Calabrez, M. F. M. Nogueira, L. A. Calçada, C. M. Scheid, A. T. A. Waldmann ...	1351
Produção e separação de biodiesel a partir de blendas de sebo bovino e óleo de fritura.	
S. M. Oliveira, J. C. Dalcolle, L. A. Ferreira, N. C. Pereira	1368
Adsorção do corante azul de metileno pelo resíduo da vitivinicultura in natura e pós-secagem	
A. B. Argenta, C. F. Gonçalves, G. S. Rosa, E. G. Oliveira	1375
Estudo experimental e de CFD da otimização de hidrociclones para minimização do consumo energético	
D. O. Silva, L. G. M. Vieira, M. A. S. Barrozo	1380
Avaliação da deposição de nanopartículas durante a filtração em filtros fibrosos	
P. M. Barros, S. S. R. Cirqueira, M. L. Aguiar	1388
Emprego de fluido supercrítico na obtenção de óleo de madeira de candeia	
K. A. Santos, F. Tavares, S. J. Kleinubing, M. L. Corazza, E. A. Silva	1395
Estudo do potencial do argilomineral de Icoaraci (PA) como material adsorvente	
E. S. Miranda, M. C. Martelli, D. S. B. Brasil, M. G. A. Vieira, M. G. C. da Silva S. M. L. Carvalho	1402
Remoção de lactose de leite mediante adsorção em polímeros molecularmente impressos	
A. L. Balieiro, D. S. M. Silveira, M. S. Leite, O. L. S. Alsina, A. S. Lima, C. M. F. Soares	1401
Análise do comportamento de materiais particulados sedimentando em fluidos newtonianos e não-newtonianos	
B. A. Moreira, F. O. Arouca, J. J. R. Damasceno	1418
Extração de fenóis da casca de romã em reator batelada agitado.	
L. M. Garcia, L. F. Monteiro; A. S. Lima; O. L. S. de Alsina	1425
Bioadsorção competitiva de íons metálicos pela macrófita <i>Limnobium spongia</i>	
F. G. C. da Silva, C. Bertagnolli, S. J. Kleinübing, M. G. C. da Silva	1431
Avaliação do efeito da velocidade de sedimentação no processo de purificação de biodiesel	
R. Gabriel, A. S. Peiter, J. I. Soletti, S. H. V. Carvalho,	1437
Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco via flotação por ar dissolvido	
V. C. P. Sousa, M. A. R. Tenório, S. H. V. Carvalho, J. I. Soletti	1442
Otimização das condições de operação no processo de Coagulação/floculação de água com a associação pac e <i>Moringa oleifera</i> lam	
K. C. Valverde, P. F. Coldebella, F. P. Camacho1, L. Nishi, L. O. R. Moreti, R. Bergamasco	1452
Caracterização e levantamento da equação de projeto de um hidrociclone concentrador: H13	
M. P. B. Martins, N. K. G. Silva, M. A. S. Barrozo, L. G. M. Vieira	1460

Estudo experimental do efeito de cilindros e cones porosos sobre o desempenho do hidrociclone HC11	
F. F. Salvador, M. A. S. Barrozo, L. G. M. Vieira.....	1468
Avaliação da cinética de crescimento de cristais de lactose em um cristalizador tronco-cônico de leite vibrado	
G. A. Teixeira, M. C. R. Falcomer, L. F. Lopes, A. V. Fontes, J. R. D. Finzer R..A..Malagoni	1478
Estudo do tratamento de água produzida utilizando bagaço de cana como meio adsorvente	
M. T. Costa, S. H. V. Carvalho, J. I. Soletti, L. Meili	1485
Análise da supersaturação, intensidade de vibração e tempo de operação em um cristalizador de sacarose	
D. B. Quintino, R. Matsumura, I. A. Maionchi, N. D. de Carvalho, M. R. Franco Jr R..A..Malagoni.....	1489
Estudo comparativo de processos de dessalinização de águas salinas empregando energia solar	
J. P. S. Silva, G. R. David, L. G. M. Vieira	1499

VOLUME 3

Secagem

Estudo experimental da secagem periódica de soja em leito fixo	
R. O. Defendi, R. C. N. Filho, T. Z. Chedlovski, P. R. Paraíso, L. M. M. Jorge	1548
Análise das isotermas de equilíbrio de adsorção e dessorção da soja	
A. T. J. Finkler, F. Palú, E. A. Silva, M. F. P. Moreira.....	1558
Estudo das isotermas de dessorção e da morfologia de sementes de mamão formosa(Carica papaya L.)	
A. L. Arim, E. R. Echevarria, L. M. Rodrigues, A. R. F. Almeida.....	1570
Modelagem da secagem transiente de pastas em leito de jorro a partir da resposta dinâmica da evaporação de água e da cinética de secagem das pastas	
G. N. A. Vieira; F. B. Freire, J. T. Freire.....	1577
Secagem de colágeno hidrolisado em leito de jorro: estudo da eficiência do processo	
J. J. Butzge, F. C. Godoi, S. C. S. Rocha	1585
Efeito da desidratação osmótica como tratamento preliminar na secagem e liofilização do abacaxi	
A. C. R. Xavier, A. S. Fontes, G. F. Silva, C. C. S. Bery, L. C. O. Barretto	1595
Modelo híbrido neural aplicado para a modelagem do processo de secagem de pastas em leito vibrofluidizado	
A. B. S. Costa, B. S. Nascimento, F. B. Freire, J. T. Freire.....	1602
Cinética da secagem a vácuo de yacon (Smallanthus sonchifolius) precedida por desidratação osmótica com pulso de vácuo	
M. B. Vilela, L. F. Oliveira, K. S. de Mendonça, M. C. A. Pereira, J. L. G. Corrêa	1611
Efeito da desidratação osmótica com pulso de vácuo no teor de frutanos do yacon (Smallanthus sonchifolius)	
L. F. Oliveira, M. B. Vilela, A. L. S. Ramos, M. C. A. Pereira, J. L. G. Corrêa	1619

Tomates semi desidratados obtidos por secagem microondas convectiva F. J. Lopes, K. S. Mendonça, J. L. G. Corrêa, R. C. Ribeiro, M. Paulo Filho C. A. Borgo	1627
Combinação de diferentes tecnologias de secagem na produção de chips de manga de alta qualidade V. K. S. Calisto, M. S. Carvalho, G. F. Silva, C. C. S. Bery, J. A. B. Santos, L. C. O. Barretto.....	1636
Avaliação da secagem de feijão macassar (<i>Vigna unguiculata</i>) produzidos no município de Pombal na safra de 2012. F. M. S. Alves, A. M. A. C. Neta, E. A. Onias, G. M. V. Martins.....	1645
Caracterização física e isotermas de dessecamento dos frutos de aroeira-vermelha (<i>Schinus terebinthifolius</i> Raddi) B. G. Silva, A. M. F. Fileti, A.C. L. Lisboa.....	1649
Avaliação da influência da secagem no potencial antioxidante da pimenta vermelha dedo-de-moça (<i>Capsicum baccatum</i> var. pendulum) C. M. Caneda, G. S. Rosa.....	1660
Efeito das variáveis de processo nos parâmetros de transferência de massa e de qualidade de tomates em fatias submetidos à desidratação osmótica com pulso de vácuo A. D. Viana, A. Justus, J. L. G. Corrêa	1666
Secagem de sementes de mamão K.B. pereira , A.M.M.C. nobrega , R.D. almeida , M.E.M. duarte , J. E. A. Santos , K. Q. D. Brito	1676
Estudo da secagem do resíduo industrial da acerola em leite de jorro F. E. Souza Júnior, T. M. C. Ribeiro, T. N. P. Dantas, R. T. P. Correia, M. F. D. Medeiros.....	1682
Secagem de grãos de girassol em leite de jorro A.A. Evangelista Neto, C E.Pazzini, W. M. Araújo, T. N. P. Dantas, M.F.D.Medeiros ...	1692
Otimização da desidratação osmótica de yacon assistida por ultrassom K. S. Mendonça, M. V. Resende, L. F. Oliveira, F. J. Lopes, J. L. G. Corrêa	1702
Análise da cinética de secagem da pimenta-do-reino aplicando medidas de não linearidade em modelos empíricos V. R. Covre, T. S. Lira, M. S. Bacelos.....	1712
Cinetica de secagem de mamão variedade formosa pré-desidratados osmoticamente A. M. M. C. Nobrega, M. E. M. Duarte, R. D. Almeida, L. S. Nunes, K. B. Pereira S. R. André,	1722
Secagem de manga tommy Atkins pré-desidratada osmoticamente: cinetica e avaliação de modelos A. M. M. C. Nobrega, M. E. M. Duarte, R. D. Almeida, L. S. Nunes, K. B. Pereira, S. R. André.....	1729
Secagem de azevém (<i>Lolium multiflorum</i>) em leite fixo com escoamento de ar paralelo J. B. S. Hamm, A. F. Kanaan, C. G. Flores, A. R. F. Almeida.....	1735
Investigação de modelos empíricos de cinética de secagem de resíduos cartonados J. C. A. Pina, T.S Lira, M. S. Bacelos.....	1744
Ajustes de modelos matemáticos e estudo da secagem de semente de moringa oleifera M. O. Silva, F. P. Camacho, J. P. Lazari, M. L. Menezes, R. Bergamasco, A. M. S. Vieira.....	1755
Secagem de resíduos de acerola no secador roto-aerado P. B. Silva, I. A. Resende, D. B. L. Santos, C. R. Duarte, M. A. S. Barrozo	1761
Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem de polpa de achachairu L. M. M. Silva, F. C. Sousa, J. S. Nunes, D. S. Castro, F. A. C. Almeida, J. V. Silva	1770

Cinética de secagem de folhas de juazeiro	
F. C. Sousa, L. M. M. Silva, D. S. Castro, J. S. Nunes, D. M. Lemos, E. P. Sousa	1776
Estudo da secagem de polpa de jaboticaba	
J. S. Nunes, D.S.Castro, F. C. Sousa, L. M. M. Silva, W. P. Silva, J. P. Gomes	1789
Secagem de cubos de cenoura assistida por micro-ondas e análise da influência das condições operacionais no encolhimento	
K. Andreola, R.G. Costa, A. Marsaioli Jr, O. P. Taranto	1794
Análise da cinética de secagem em leito fixo de sementes de uva da variedade Bordô	
M. L. Menezes, B. S. Fraga, M. S. Danilussi, M. C. B. A. Ugri, S. T. D. Barros, N. C. Pereira.....	1804
Avaliação do recobrimento de sementes de gramínea com hidrocolóides	
A. P. O. P. Pinto, M. M. Prado, D. J. M. Sartori	1816
Recobrimento de sementes de frutos silvestres capsulares em panela rotatória	
G. A. Rosso, D. J. M. Sartori.....	1826
Coleta, extração e determinação das propriedades físicas de sementes de embaúba (Cecropia glaziovii Snethl.)	
M. P. Felizardo, D. J. M. Sartori.....	1836
Umidade de equilíbrio de sementes nativas com função pioneira	
R. M. Picelli, L. S. Arrieche, D. J. M. Sartori	1846
Microencapsulação de Catequinas de chá verde em carreadores lipossomais	
V. A. Secolin, W. P. Oliveira, C. R. F. Souza	1856
Obtenção de complexos de inclusão binários, ternários e quaternários contendo óleo essencial de Lippia sidoides	
C. R. F. Souza, P. N. Ferraz-Freitas; M. L. L. Martinez, W. P. Oliveira	1866
Análise da secagem de sementes de cacau para produção de chocolates especiais	
R. F. Nascimento, D. J. M. Sartori, L. S. Arrieche.....	1876
Difusão de umidade na secagem de partículas porosas em leito vibro-fluidizado	
H. Perazzini, F. B. Freire, J. T. Freire.....	1885
Influência das características de partículas na difusão de umidade durante a secagem de meios porosos	
H. Perazzini, F. B. Freire, J. T. Freire.....	1895
Aspectos teóricos e experimentais da secagem em camada delgada	
H. Perazzini, F. B. Freire, J. T. Freire.....	1905
Estudo da difusividade efetiva na secagem de meios porosos como parâmetro constante ou variável	
H. Perazzini, F. B. Freire, J. T. Freire.....	1915
Secagem de cacau em leito fixo: um estudo preliminar para o controle de eficiência energética e qualidade do produto	
P. A. Jesus, F. M. R. Silva, D. J. M. Sartori, L. S. Arrieche	1925
Umidade de equilíbrio de dessorção e adsorção de grãos de cevada	
H. Perazzini, M. T. B. Perazzini, G. D. Maia, F. B. Freire, J. T. Freire	1935
Análise da eficiência energética na secagem de sementes de cacau em estufa	
P. A. Jesus, R. R. Batista, D. Landi, D. J. M. Sartori, L. S. Arrieche.....	1945
Comparação das curvas de secagem de morangos (<i>Albion e San Andreas</i>) com e sem a desidratação osmótica	
V. G. S. Castro, A. K. S. Tavares, S. M. Vieira	1954
Influência das condições de secagem de folhas de guaco (<i>Mikania laevigata</i> Schultz Bip. Ex Baker) no teor de cumarina	
M. G. Silva, R. M. S. Celeghini, M. A. Silva,.....	1962
Comparação da cinética de secagem das folhas de capim-limão (<i>Cymbopogon citratus</i>) em secador solar e secador convectivo com circulação forçada de ar.	
E. D. A.Santos, D. M. da C. Santos, A. M. da Conceição, B. S. Santos, J. A. B. dos Santos, . G. F. da Silva.....	1971

Estudo da secagem do resíduo do camarão	
E. D. A. Santos, W. R. S. Cruz, A. M. da Conceição, M. de L. Lira, G. F. da Silva,	1979
Estudo da secagem de fertilizantes no secador rotoaerado operando com diferentes configurações	
B. C. Silverio, D. B. L. Santos, I. A. Resende, P. L. S. Sá, E. B. Arruda, M. A. S. Barrozo.....	1984
Desenvolvimento de secador solar de baixo custo para a secegem de ervas na agricultura urbana	
Y. R. Mesojedovas, P. P. Loschi, A. Charbel.....	1994
Estudo de rendimento de óleos essenciais de <i>Corymbia citriodora</i> em relação ao tempo de extração por arraste à vapor	
M. P. Felizardo, M. A. M. Costa, J. V. Freitas.....	2003
Influência do processo de secagem da casca e polpa de butiás no conteúdo de antocianinas e carotenóides	
V. Freitas, V. Rosseto, G. S. Rosa.....	2011
Cinética de secagem de folhas de amora (<i>Morusnigra</i> L.)	
F. F. Gurjão, G. G. Carneiro, T. Pessoa, D. R. S. Silva, P. R. Pê, J. P. Gomes	2019
Influência da secagem das folhas no rendimento do óleo essencial de <i>Corymbia citriodora</i>	
M. P. Felizardo, J. V. Freitas, M. A. M. Costa, R. Dellani	2029
Ajuste da cinética de secagem de celulose/papel e de materiais têxteis utilizando a função erro	
O. C. Motta Lima, M. V. Jurach, H. S. Uchimura, L. H. C. D. Sousa.....	2038
Modelagem e simulação da etapa de secagem térmica condutiva de materiais têxteis	
O. C. Motta Lima, H. S. Uchimura, M. V. Jurach, C. M. Toffoli, L. H. C. D. Sousa	2048
Avaliação da secagem em estufa e por micro-ondas de material cerâmico e adição de quartzito para formação de compósito	
V. S. Birchal, C. C. F. Xavier, D. T. Gomes, L. C. Santos, L. C. F. M. G. Carvalho, A. L. T. Charbel.....	2057
Secagem por microondas de cascalhos de perfuração provenientes de diferentes formações rochosas	
M. M. R. Pena, C. M. A. Panisset, M. S. Pereira, A. L. Martins, M. A. S. Barrozo, C. H. Ataíde.....	2060
Investigação de parâmetros termodinâmicos e de transporte na secagem convectiva do farelo de soja	
E. Sales Júnior, , G. R. Luz, F. R. G. B. da Silva, L. M. M. Jorge, P. R. Paraíso	2065
Estudo da secagem osmo-convectiva do mesocarpo da melancia (<i>Citrullus lanatus</i>)	
I. A. B. da Silva, F. K. dos S. Rodrigues, Y. A. S. Beserra, F. O. da Costa, M. M. de Almeida.....	2075
Estudo da produção e acúmulo de pó durante a secagem de polpas de frutas em leito de jorro com alimentação intermitente	
T. N. P Dantas, J. S. Souza, F. E. Souza Júnior, J. A. Oliveira, S. C. S. Rocha, M. F. D. Medeiros.....	2085
Estudo da secagem em leito fixo e comparação dos compostos antioxidantes no resíduo de abacaxi (<i>Ananás comosus</i>), na casca e na polpa	
D. I. S. Silva, G. D. R. Nogueira, P. M. C. Cunha, A. G. Duzzioni, M. A. S. Barrozo	2095
Isotermas de equilíbrio de subprodutos da vitivinícola	
A. Krümmel, K. M. Deamici, L. C. Oliveira, E. G. Oliveira.....	2104
Influence of ultrasound assisted osmotic dehydration pretreatment on convective drying of pineapple	
J. L. G. Corrêa, M. C. Rasia, J. V. Garcia-Perez, A. Mulet, J. A. Cárcel.....	2110
Convective drying of pineapple assisted by high intensity ultrasound	
J. L. G. Corrêa, M. C. Rasia, J. V. Garcia-Perez, F. I. Pereira, J. A. Cárcel.....	2116

Análise experimental da secagem constituída por mistura de resíduos de acerola e soja em leite de jorro: avaliação fluidodinâmica	
R. N. Cunha, M. C. C. Francisquetti, O. S. Oliveira, L. V. Ferreira, C. R. Duarte, M. A. S. Barrozo	2122
Análise da cinética de secagem de folhas de citronela	
R. C. Morgenstern, L. M. H. Zeni, M. A. S. S. Ravagnani, F. Palú.....	2132
Secagem de spirulina platensis em leite de jorro: análise dos compostos antioxidantes e parâmetros de cor	
A. P. Q. Larrosa, K. T. da Silva, T. S. da Silva, D. dos Santos, L. A. A. Pinto	2142
Análise da programação linear na formulação de pasta de vegetais enriquecida de sangue bovino e secagem em leite de jorro	
S. F. da Rocha, M. L. Monte, , M. K. Rodrigues, A. P. Q. Larrosa, L. A. A. Pinto	2151
Secagem de folhas de oliveira em leite fixo: avaliação dos compostos bioativos	
L. M. M. Machado, G. S. Rosa.....	2161
Utilização da técnica de planejamento experimental para a secagem de folhas de eucalipto em leite fixo	
L. P. Ricardo, G. S. Rosa.....	2166
Estudo da secagem do bagaço de cana-de-açúcar para aplicação como adsorvente	
F. B. Scheufele, A. Diório, A. N. Módenes, R. Bergamasco, N. C. Pereira	2174
Secagem microondas convectiva de fatias de abóbora	
J. R. Jesus, D. B. Ernesto, B. E. Fonseca, J. L. G. Corrêa,	2184
Secagem de pólen apícola em leite fluidizado assistido por aquecimento infravermelho	
L. D. M. Santos, J. R. Brandão, M. M. Prado, L. G. Marques	2194
Influência da espessura no processo de secagem por liofilização de banana (Musa sp. AAA Cavendish)	
L. S. Olegário, D. M. C. Santos, J. M. S. Araujo, L. O. M. Miranda, J. A. B. Santos	2204
Secagem em leite fixo e combinada (leite fixo e fluidizado) de cascas de banana trituradas	
G. R. Carvalho, J. Telis-Romero	2209
Ajuste de modelos matemáticos na cinética de secagem de tiras de coco maduro	
T. Pessoa, D. R. S. Silva, D. S. A. Miranda, F. F. Gurjão, P. R. Pê, M. E. M. Duarte	2218
Estudo sobre a cinética de secagem do carpelo da macadâmia em camada fina	
P. S. Almeida, T. P. Xavier, M. S. Bacelos, M. A. S. Barrozo, T. S. Lira.....	2224
Cinética de encolhimento durante a secagem convectiva de abacaxi (Ananás comosus, l) com aplicação de micro-ondas	
F. J. Lopes, P. G. Corrêa, N. R. Pereira.....	2229
Estudo da secagem híbrida de pólen apícola	
R. J. Brandão, L. D. M. Santos, L. G. Marques, M. M. Prado.....	2237
Estudo da cinética de liofilização e reidratação do açai	
R. J. Brandão, M. M. Prado, L. G. Marques.....	2247
Isotermas de equilíbrio do carpelo da macadâmia: discriminação de equações utilizando medidas de não linearidade	
K. M. Barcelos, T. P. Xavier, M. S. Bacelos, M. A. S. Barrozo, T. S. Lira	2256
Secagem por spray dryer de enzimas celulolíticas	
V. M. Shiota, J.C. Thoméo.....	2264
Secagem por atomização de suco de uva com misturas de proteína isolada de soja e maltodextrina	
P. Moser, T.C.B. Gallo, V. R. N. Telis.....	2272
Influência dos encapsulantes na análise de liberação controlada de óleo essencial de alecrim	
T. V. Mattar, J. M.G. Costa, R.V. B. Fernandes, D. A. Botrel, G.B. Silva, S. V. Borges ..	2278

Influencia da Morfologia de micropartículas de óleo essencial de óleo essencial de alecrim no perfil cinético de liberação controlada	
T. V. Mattar, J. M. Costa.....	2283
Avaliação de diferentes modelos de secagem para liofilização de mangabas maduras	
D. S. C. Soares, J. T. S. Santos, G. R. Oliveira, T. P. Nunes, A. M. O. Júnior	2288
Estimação do coeficiente de difusividade no processo de liofilização da mangaba	
D. S. C. Soares, J. T. S. Santos, G. R. Oliveira, T. P. Nunes, A. M. O. Júnior	2294
Estimativa dos parâmetros de difusão de partes aéreas de pimenta-de-macaco (Piper aduncum L.) na secagem em leito fixo	
C. L. O. C. Silva, V. J. N. L. Maia, L. J. G. Faria, C. M. L. Costa,	2298
Secagem de polpa de melão pele de sapo: cinética e avaliação de modelos	
F. C. Sousa, L. M. M. Silva, D. S. Castro, J. S. Nunes, J. P. Gomes, A. P. T. Rocha	2308
Cinética de secagem de polpa de annonasquamosa	
D. S. Castro, J. S. Nunes, L. M. M. Silva, F. C. Sousa, W. P. Silva, J. P. Gomes	2315
Estudo da cinética de reumidificação de sementes de cevada para fins de malteação	
R. P. C. Soares, J. T. Freire, G. D. Maia.....	2321
Efeito do tamanho de partícula na remediação de sólidos de perfuração contaminados via aquecimento por microondas	
J. M. Santos, M. S. Pereira, M. M. R. Pena, C. H. Ataíde.....	2331
Secagem por atomização de composições lipídicas visando a encapsulação de compostos bioativos de cravo-da-índia	
D. F. Cortés-Rojas, C. R. F. Souza, W. P. Oliveira	2338
Modelagem e simulação da etapa de secagem térmica condutiva do processo de fabricação industrial de papel	
O. C. Motta Lima, H. S. Uchimura, M. V. Jurach, C. M. Toffoli, L. H. C. D. Sousa	2347
Aplicación de logica difusa para un sistema de controlenun secador hibrido solar	
A. Reyes, F. Cubillos, J. Vasquez.....	2356

VOLUME 4

Temas Correlatos

Queima de biomassa florestal e a emissão de material particulado fino (PM_{2,5})	
S. S. Amaral, J. A. Carvalho Jr., M. A. M. Costa, J. E. Fernandes, T. M. Vieira C. Pinheiro	2405
Uso de adsorventes na purificação do biodiesel	
J. M. V. Gois, J. V. Gois, M. C. Sant'anna, G. F. Silva	2415
Avaliação de MP_{2,5} e MP₁₀ em salas de aula na cidade de São Carlos - SP	
T. T. Comin, E. Schornobay, P. F. Rosa, M. L. Aguiar	2422
Estudo da concentração de material particulado menor que 2,5 µm em ambientes interno e externo de bibliotecas	
G. M. da Silva, R. A. L. Santos, M. A. M. Costa, J. A. C. Junior, M. P. Felizzardo A. J. D. Souza M. L. Aguiar	2430
Desenvolvimento de um programa em excel/vba para determinação do regime de escoamento em coluna bolha através de medidas de capacitância	
P. C. Stulp, C. L. Martins, C. D. F. de Jesus, M. F. P. Moreira.....	2440

Monitoramento ambiental: estudo de caso em um banheiro de universidade pública P. F. Rosa, T. T. Comin, M. L. Aguiar.....	2450
Esforços para minimizar perdas de circulação em meios porosos fraturados A.T. A. Waldamann, E. A. de Souza, S. Magalhães, W. K. S. Alves, C. M. Scheid, L. A. Calçada	2456
Tratamento de efluentes de indústria de galvanoplastia contaminados com metais pesados (Ni²⁺, Cr³⁺ e Cr⁶⁺) através de planejamento estatístico C. C. Coppi, K. Tannous	2466
Caracterização parcial da inulinase obtida de <i>Aspergillusniger</i> imobilizada em alginato de sódio e carvão ativado M. F. Silva, J. Steffens, J. V. Oliveira, M. V. Tres, D. Oliveira, H. Treichel	2476
Efeito do conteúdo de compostos inorgânicos na micro pirólise de resíduo de tabaco C. R. Cardoso, T. J. P. Oliveira, C. H. Ataíde	2481
Aplicação da análise de caos na caracterização de regimes fluidizados para partículas dos grupos A e D na classificação de Geldart: estudo experimental W. H. Prieto, G. J. Castilho, M. A. Cremasco.....	2491
Atributos de textura da passa de mamão formosa em função da secagem em diversas temperaturas A. M. M. C. Nobrega, S. R. André, R. D. Almeida, K. B. Pereira, M. E. M. Duarte, K. Q. D. Brito	2500
Remoção de cromo hexavalente por biossorção usando pó de quiabo V. H. S. Ramos, J. C Conceição, E. de Jesus, J. J. Marques, A. S. Silva, D. C. Silva	2506
Avaliação do processo de coagulação/floculação seguido por adsorção na remoção de matéria orgânica natural (MON) com a finalidade de minimizar a formação dos trihalometanos T. R. T. Santos, M. C. Bongiovani, F. P. Camacho, F. S. Arakawa, R. Bergamasco, M. F. Vieira.....	2516
Análise comparativa de diferentes técnicas para aumentar a conservação de tomates A.H. Rosanova, M. C. Ferreira.....	2522
Biossorção de Cr(VI) de soluções aquosas com pó de quiabo quimicamente modificado J. C. Conceição, V. H. S. Ramos, E. de Jesus, A. S. Silva, D. C. Silva	2532
Avaliação do diâmetro de partícula da casca do cacau na geração de biogás R. R. Batista, A. Zanetti, D. J. M. Sartori, L. S. Arrieche.....	2539
Avaliação das propriedades mecânicas e de permeabilidade de filmes produzidos com quitosanas de diferentes massas molares J. M. Moura, B. S. Farias, D. A. S. Rodrigues, J. S. Dias, C. M. Moura, L. A. A. Pinto	2549
Avaliação das proteínas do hidrolisado enzimático de farelo de soja submetido à adsorção com carvão ativado R. Stroher, N. C. Pereira, G. M. Zanin.....	2558
Previsão da retenção gasosa global em biorreatores pneumáticos de circulação interna por fluidodinâmica computacional G. Y. Rodriguez, R. Béttega, A. C. Badino.....	2566
Análise granulométrica de açúcar para produção de chocolates especiais R. F. Nascimento, A. S. Reckel, G. T. Cuzzuol, L. V. Marim, D. J. M. Sartori, L. S. Arrieche	2581
Influência da concentração do meio disperso sobre a reologia de suspensões de pó de casca de amendoim em soluções ácidas T. C. Polachini, J. Telis-Romero.....	2591
Produção de micropartículas lipídicas contendo ácido ascórbico por spray chilling T. Sartori, M. D. Hubinger, F. C. Menegalli.....	2597

Epoxidação do ácido oleico utilizando lipase calb encapsulada em microemulsão baseada em organogel	
A. F. Zanette, I. Zampakidi, I. C. R. Leal, R. O. M. A de Souza, A. enakis, L. Cardozo Filho	2606
Qualidade do ar na biblioteca do campus experimental da Unesp/Itapeva	
M. P. Felizardo, M. A. M. Costa, R. A. L. Santos	2612
Comportamento reológico de iogurte de cajá	
F. F. Gurjão, G. G. Carneiro, T. Pessoa, D. R. S. Silva, P. R. Pê, J. P. Gomes	2621
Isotermas de adsorção da farinha da casca da goiaba	
A.M. Santiago, L. de S. C. Oliveira, M. M. Almeida.....	2631
Otimização do processo de produção de melado por planejamento experimental	
N. M. Ribeiro Filho; C. S. Vêras; S. R. S. Borges; G. L. Virgínio; M. R. T. Oliveira	2639
Desenvolvimento e avaliação de sistemas incrementadores de dissolução de efavirenz	
M. A. Costa, R. C. Seiceira, C. R. Rodrigues, C. R. D. Hoffmeister, L. M. Cabral, H. V. A. Rocha.....	2647
Estudo da influência da moringa como meio filtrante na estabilidade oxidativa do biodiesel	
D. S. Oliveira, M. M. M. Pereira, J. M. V. Gois, G. F. Silva	2657
Avaliação do potencial da argila organofílica espectrogel na remoção de compostos BTX em fase líquida	
S. K. F. Stofela, O. A. A. dos Santos, M. G. A. Vieira,	2665
Enriquecimento proteico do resíduo do abacaxi (casca e coroa) com os resíduo do pendiculo do caju com a levedura saccharomyces cerevisiae	
E. A. Onias, F. S. Araujo, A. M. A. C. Neta, F. M. S. Alves, O. S. Lima	2671
Avaliação da técnica de ultrassom para determinação da velocidade de sedimentação de partículas	
L. A. Saidler, B. V. Loureiro	2676
Estudos preliminares do comportamento reológico de argamassa de assentamento e revestimento com adição de rejeito de construção civil e cinzas volantes	
D. N. P. Cardoso, K. F. Castro, J. A. S. Souza, C. A. G. Souza, A. M. P. F. Felipe	2684
Estudo do efeito “flash” na precipitação carbonática em poços petrolíferos	
F. A. R. Pereira, D. C. Ribeiro, A. L. Martins, W. Q. Barros, R. P. Cosmo, M. C. Viana.....	2691
Avaliação de misturas lipídicas de óleo de soja totalmente hidrogenado e óleo de soja como materiais de parede para a microencapsulação de ácido gálico por spray chilling	
L. Consoli; R. Grimaldi; M. D. Hubinger.....	2701
Desenvolvimento e caracterização de carvão ativado modificado com metais para tratamento de água	
F. S. Arakawa, Q. L. Shimabuku, P. F. Coldebella, T. R. T. Santos, C. A. Silva, R. Bergamasco.....	2711
Filtros com carvão ativado granular impregnado com prata e cobre para tratamento de água	
F. S. Arakawa, Q. L. Shimabuku, N. Gomes, S. A. L. Abe, M. C. B. A. Ambrosio-Ugri, R. Bergamasco	2718
Otimização do processo de produção de rapadura por planejamento experimental	
N. M. Ribeiro Filho; G. L. Virgínio; S. R. S. Borges; P. H. S. Menezes; M. R. T. Oliveira	2723
Projeto e viabilidade da utilização de energia solar em sistemas de refrigeração por absorção	
H. Nicoletti, J. J. R. Damasceno, L. G. M. Vieira	2735

Avaliação do comportamento térmico da pirólise lenta do ouriço de sapucaia (Lecythispisonis) através da análise termogravimétrica	
Y. J. R. Ordonez, K. Tannous.....	2742
Influência da granulometria na reologia da fração arenosa (quartzo) em operações de lavagem da lama vermelha	
D. N. P. Cardoso, M. S. S. Leandro, J. A. S. Souza, C. A. G. Souza, A. M. P. F. Felipe .	2751
Estudo da estabilidade das antocianinas incorporadas à farinha de mandioca (Manihot esculenta crantz)	
R. L. G da Cunha, S. C. S. Rocha	2764

Temas Correlatos



QUEIMA DE BIOMASSA FLORESTAL E A EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO FINO (PM_{2,5})

S.S.AMARAL^{1*}, J.A. CARVALHO JR.¹, M. A. M. COSTA¹, J. E. FERNANDES¹, T.M. VIEIRA¹,
C. PINHEIRO¹

¹Universidade Estadual Paulista, Departamento de Energia

*e-mail: simonesimoessi@gmail.com

RESUMO

Na questão do clima atual, a combustão de biomassa é uma das tecnologias recomendadas para reduzir o consumo de combustíveis fósseis. No entanto, além da emissão do CO₂ o carbono é emitido também como material particulado e outros compostos gasosos. Considerando o efeito negativo do material particulado na qualidade do ar ambiente e na saúde, objetivou-se com este trabalho monitorar as partículas com diâmetro inferior a 2,5 µm (PM_{2,5}), emitidas durante a queima em laboratório, das biomassas de pinus e eucalipto. No Laboratório de Energia da UNESP (Itapeva/SP), foram queimados aproximadamente 4 kg de cada biomassa. As amostragens foram realizadas utilizando um *DataRam4* (Modelo DR4000) e seguida a norma CETESB L9.217, garantindo amostragem isocinética. Os menores diâmetros (µm) de PM_{2,5} foram emitidos durante a queima da biomassa de eucalipto (0,03-0,96). Para a biomassa de pinus a variação diametral foi de 0,08 a 0,97 µm. Já o Fator de emissão de PM_{2,5} foi mais elevado para o pinus (12,39 g/kg), se comparado a biomassa de eucalipto (9,62 g/kg). Quando analisadas as concentrações, observou-se que os menores diâmetros de PM_{2,5} foram emitidos em maior concentração e chegaram a atingir concentrações máximas de 490.000 e 230.000 µg/m³, respectivamente para as biomassas de pinus e eucalipto. Concluiu-se que a emissão de material particulado com diâmetro inferior a 2,5 µm foi mais pronunciada durante a queima da biomassa de pinus.

1 INTRODUÇÃO

Biomassas florestais têm sido utilizadas como uma fonte alternativa de energia aos combustíveis derivados do petróleo.

Na geração de energia a partir da biomassa madeireira, destacam-se as espécies de reflorestamento, principalmente as

espécies florestais de pinus e eucalipto, pelo seu rápido crescimento e potencial energético.

Por vezes, estas espécies são processadas em indústrias para obtenção de produtos como os painéis de madeira, papel, celulose, móveis, peças estruturais para construção civil, entre outros. No entanto, no processamento desta matéria-prima são gerados resíduos. Os resíduos (galhos, casca,

folhas, cavaco, maravalha e pó de serra) das indústrias de processamento da madeira são frequentemente utilizados no próprio processo produtivo como fonte de energia, por meio de sua queima direta. Tais resíduos podem também ser densificados na forma de briquetes e pellets, agregando valor ao produto.

Quando submetido ao processo de combustão, o resíduo madeireiro emite inúmeros compostos para atmosfera.

Kistler et al. (2012), destacam que a combustão de biomassa é uma fonte de partículas finas ($PM_{2,5}$), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis, incluindo componentes tóxicos e cancerígenos, tais como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

Naehrer et al. (2007), apontam o material particulado com um diâmetro aerodinâmico $\leq 2,5 \mu m$, como sendo a mais importante medida de risco relacionado a fumaça da queima de biomassa. Segundo eles, essas partículas consistem principalmente de carbono orgânico e componentes de carbono negro.

De acordo Evans et al. (2013), o aumento da mortalidade por exposição ao material particulado tem sido documentado em uma série de estudos importantes, incluindo o Estudo de *Harvard Six City* e da *American Cancer Society*, entre outros.

Pope e Dockery (2006), apontam a existência de associações significativas entre a emissão $PM_{2,5}$ e mortalidade por várias doenças, tais como: doença cardiovascular, doença cardiopulmonar, e câncer de pulmão.

No Brasil, a Resolução nº 03/ 1990 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama), estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar, com o limite diário de $150 \mu g/m^3$ para PM_{10} , mas não trata das partículas finas ($PM_{2,5}$).

Em 2008, o Estado de São Paulo iniciou um processo de revisão dos padrões de qualidade do ar, e baseando-se nas diretrizes estabelecidas pela Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou o Decreto Estadual nº 59.113/2013, estabelecendo novos padrões de qualidade do ar. Estes novos padrões incluem a concentração de $120 \mu g/m^3$ para PM_{10} e $60 \mu g/m^3$ para $PM_{2,5}$ (período de amostragem de vinte e quatro horas).

Nos EUA, a Agência de Proteção Ambiental (EPA), regulamentou em 1997, em $15 \mu g/m^3$, o padrão anual de qualidade do ar, para a concentração média de partículas menores que $2,5 \mu m$.

Considerando a utilização de resíduos madeireiros como fonte de energia, e a emissão prejudicial de material particulado fino durante sua queima, objetivou-se com este trabalho a quantificação de $PM_{2,5}$ proveniente da combustão do cavaco de pinus e briquete de eucalipto, bem como a comparação com limites máximos de emissão estabelecidos no Brasil.

2 METODOLOGIA

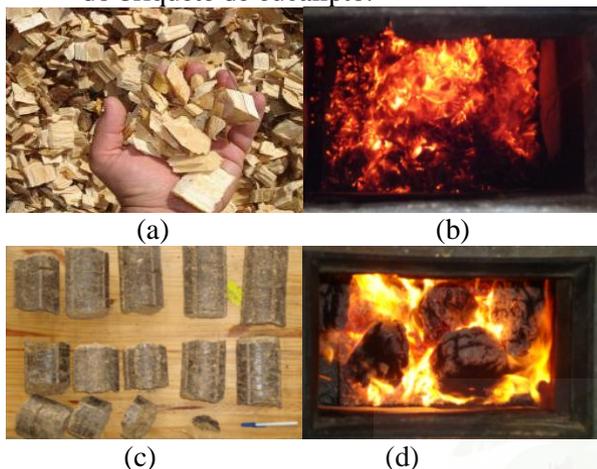
Em condições de laboratório, foram queimadas as biomassas de cavaco de pinus (10,42 % de umidade) e briquete de eucalipto (10,80 % de umidade).

As biomassas foram doadas por empresas situadas na região do município de Itapeva/ SP. Sendo o cavaco de pinus um resíduo proveniente do processamento de toras de madeira para obtenção de tábuas. Quanto ao briquete de eucalipto, foi produzido a partir de resíduos (pó de serra, galhos finos, folhas e casca) do processo de colheita florestal.

Na Figura 1 estão disponíveis imagens referentes a biomassa do cavaco de pinus (Figura 1 (a)) e sua queima em laboratório (Figura 1 (b)). A biomassa do briquete de eucalipto e o processo de combustão da

mesma, podem ser visualizados nas Figuras 1 (c) e 1 (d), respectivamente.

Figura 1 - (a) Biomassa do cavaco de pinus, (b) queima da biomassa de pinus, (c) briquete de eucalipto e (d) queima do briquete de eucalipto.



2.1 Detalhes do equipamento de queima

O equipamento de queima (modelo MDL 70 MRD) apresenta capacidade energética de 245.000 kcal/h, consumindo cerca de 70 kg/h de biomassa, com uma capacidade de armazenamento de combustível de 0,1 m³.

É composto de silo e rosca-sem-fim, para estocagem e alimentação da biomassa numa câmara de combustão (Figura 2 (a)).

Na câmara de combustão, o revestimento em material refratário, permite o isolamento térmico e a maximização da temperatura no local. Desta forma, a chama pode atingir temperaturas entre 800 e 1.200 °C.

A câmara de combustão é composta por:

- um ventilador acionado por um motor, que mantém a chama acesa e dispersa o fogo para saída da câmara;
- uma grelha interna que distribui o ar gerado pelo ventilador;
- um cinzeiro na parte inferior para recolhimento de resíduos restantes;

- uma porta lateral, para manutenções;
- um motor elétrico para movimentação da biomassa do silo para câmara de combustão (acionado por um painel de controle) completa o sistema do queimador.

Este equipamento pode ser usado com resíduos de madeira como serragem, cavaco, briquetes ou com outros resíduos de biomassa da agricultura como casca de café, casca de algodão, além de outras biomassas.

Figura 2 – (a) Equipamento de queima (queimador) e (b) localização dos pontos de amostragem de PM_{2,5} no duto da chaminé.



Acoplada ao equipamento de queima existe uma chaminé onde foram inseridas as

sondas do DR4 para amostragem de material particulado (Figura 2 (b)).

Para definição do posicionamento dos orifícios de amostragem ao longo da chaminé seguiram-se as especificações da norma CETESB, L9. 217. Assim, considerou-se o diâmetro interno D do duto, garantindo uma distância $2D$ a montante e $8D$ a jusante de qualquer distúrbio de fluxo que pudesse interferir na amostragem de partículas.

2.2 Amostragem de $PM_{2,5}$

Para amostragem de $PM_{2,5}$ foi utilizado um *DataRam4* (Modelo DR 4000). Caracteriza-se por ser um equipamento compacto, realiza amostragem e armazenamento de dados continuamente.

É definido como um nefelômetro de duplo comprimento de onda, que incorpora duas fontes de iluminação com pico de 660 nm e outra de 800 nm, funcionando alternativamente com pulso de 27 segundos de frequência. O sistema trabalha com amostragem de ar ativa, sendo que os dois feixes de luz são emitidos de forma simétrica e em mesmo ângulo.

De fácil manuseio, o DR4, possibilita o ajuste de unidades de medição, tempo de captação dos dados, vazão de entrada, entre outros.

O equipamento pode coletar partículas com diâmetros variando de 0,04 à 4 μm , conforme a boquilha inserida no seletor de partículas (Figura 3 (c)).

Este equipamento pode ser utilizado para amostragem de partículas dispersas no ambiente, com auxílio da sonda de amostragem omnidirecional (Figura 3 (e)). Também faz amostragem de partículas dispersas em corrente confinadas de dutos, através da sonda de amostragem isocinética (Figura 3 (a)), como neste trabalho.

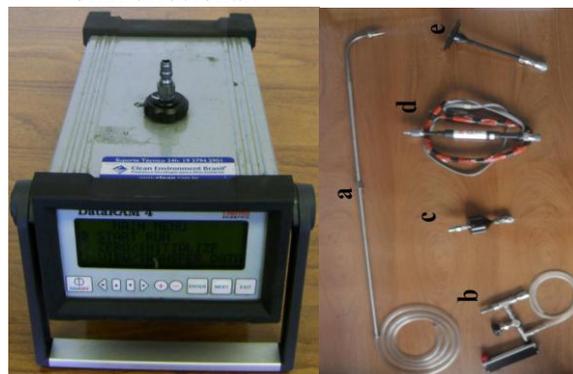
Caso a concentração ou a temperatura exceda as condições operacionais do equipamento, pode-se utilizar um diluidor

acoplado ao DR4 (Figura 3 (b)), o qual permite a injeção de ar limpo e refrigerado na corrente de ar a ser amostrado.

Existe ainda, o aquecedor de fluxo (*hot*) (Figura 3 (d)), seu uso é indicado para eliminar a umidade da amostra, evitando a interferência no tamanho das partículas. Recomenda-se o uso do *hot* para valores acima de 60% de umidade, em todos os experimentos realizados durante a execução deste trabalho, utilizou-se o sistema de aquecimento.

O cálculo da concentração de partículas no DR4 é através do volume de amostras coletadas, considerando uma densidade de 2,6 g/cm^3 (pré-definido no equipamento). O sistema de detecção de partículas fornece a concentração média mássica de partícula numa faixa de 0,1 a 400.000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figura 3 - *DataRam4* e acessórios: (a) sonda isocinética, (b) diluidor de partículas, (c) seletor de partículas, (d) aquecedor de fluxo e (e) amostrador omnidirecional.



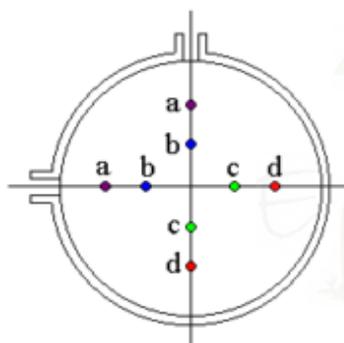
Durante a amostragem de material particulado, no interior de dutos, ou seja, em correntes confinadas, exigem-se procedimentos de amostragem essencialmente representativos das partículas, devido à variação das propriedades do fluxo no duto, como velocidade, distribuição espacial e temperatura. As partículas finas e ultrafinas seguem as linhas de corrente do fluxo gasoso

e facilmente podem desviar-se dos coletores (COSTA et al., 2012).

Deste modo, conhecer as condições de trabalho do equipamento de amostragem de material particulado (*DataRam 4*), não é suficiente. A amostragem de partículas requer procedimentos que garantam condições isocinéticas. Assim, a amostragem de PM, foi conforme a norma britânica BS 3405 (1983).

Inicialmente, determinou-se o número de pontos a ser medido no interior do duto, nos quais foram posicionadas as sondas de amostragem do *DataRam4*, conforme a Figura 4.

Figura 4- Número de pontos no interior de duto.



Uma vez determinado o número de pontos ao longo da seção transversal da chaminé, calculou-se a posição destes (Tabela 1).

Tabela 1. Pontos de amostragem de gas de acordo com a norma.

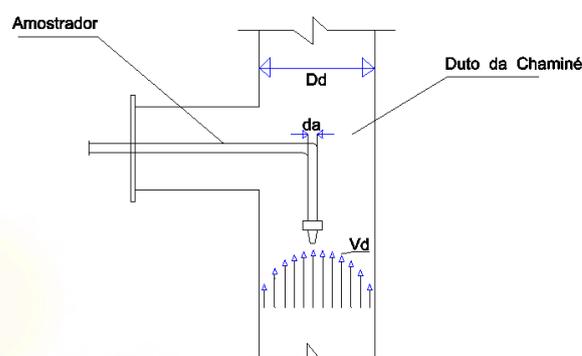
Pontos de amostragem	Distância da parede	Distância da parede
BS 3405 (1983)		(D=17,54 cm)
A	0.065 D	1.14
B	0.250 D	4.39
C	0.750 D	13.16
D	0.935 D	16.40

Antes de iniciar o processo de combustão das biomassas, mediu-se a velocidade do ar dentro da chaminé. Como a

velocidade do gás apresenta um gradiente, foi determinada em diferentes pontos ao longo do duto com auxílio de um termo anemômetro.

Com intuito de garantir a amostragem isocinética de PM_{2,5}, foi mantida a velocidade de sucção da amostra no *DataRam4* (v_a) igual à velocidade do gás no interior do duto (v_d), como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Esquema de amostragem de PM em ambiente confinado.



Para garantir as mesmas velocidades no duto e na sonda de amostragem, foram necessários a definição de algumas variáveis como: tipo da boquilha de amostragem e vazão de coleta no *DataRam4*.

A sonda de amostragem do DR4 vem com quatro opções de boquilhas para realizar coletas em duto (1K, 2K, 3K e 4K). A seleção, tanto da boquilha de amostragem conectada no DR4, como o valor da vazão de amostragem programada no equipamento é dependente da velocidade do fluxo gasoso (v_d). Assim, estas variáveis foram obtidas a partir de v_d e com auxílio de uma tabela disponível no próprio manual do equipamento de amostragem.

Neste trabalho, as velocidades do fluxo foram de 14,27 m/s e 15,49 m/s e as boquilhas de 3 K e 4 K, respectivamente para a biomassa de pinus e eucalipto. Com vazão de coleta no DR4 de 1,85 L/min para o cavaco de pinus e 1,50 L/min para o briquete de eucalipto.

Definidos as variáveis de coleta isocinética, iniciaram-se os experimentos de queima e a amostragem de material particulado.

Em nossos experimentos, foram coletadas amostras por um período de 46 minutos para o cavaco de pinus e 34 minutos para o briquete de eucalipto. Cada ponto foi amostrado por cerca de 3 minutos. Além disso, o *DataRam 4* foi programado para armazenar os dados a cada 10 segundos.

2.3 Fator de emissão $PM_{2,5}$

De acordo com a RESOLUÇÃO N°. 436, de 22 de Dezembro de 2011, Art. 3°, o fator de emissão é o valor representativo que relaciona a massa de um poluente específico lançado para a atmosfera com uma quantidade específica de material ou energia processado (a), consumido (a) ou produzido (a).

Para a determinação do fator de emissão médio de material particulado, subtraíram-se os “backgrounds” antes da queima, bem como o valor da umidade contida no ar.

O cálculo do FE foi conforme proposto por França et al. (2012), e disposto na Equação 1.

$$FE_{PM_{2,5}} = \frac{V_{\text{Total-chaminé}} \cdot []_{PM_{2,5}}}{m_{\text{comb(base seca)}}} \quad (1)$$

Onde $FE_{PM_{2,5}}$ = Fator de emissão de $PM_{2,5}$ (g de $PM_{2,5}$ por kg de combustível seco queimado); $V_{\text{Total-chaminé}}$ = volume total do fluxo gasoso na chaminé durante a queima (m^3); $[]_{PM_{2,5}}$ = concentração média de material particulado ($\mu g/m^3$) e $m_{\text{comb(base seca)}}$ = quantidade de combustível seco consumido (kg).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através dos experimentos de queima do cavaco de pinus e briquete de eucalipto foi

possível quantificar as emissões de material particulado com diâmetro inferior a $2,5 \mu m$ (partículas finas).

A apresentação dos resultados, a cerca da concentração de $PM_{2,5}$, baseou-se nos valores máximos e médios, possibilitando comparação com os padrões de qualidade do ar. Além de discussões sobre as concentrações de partículas finas, estas foram descritas em relação ao fator de emissão (FE), que é dado em gramas da espécie emitida por kg de biomassa seca queimada.

Nas Figuras 6 (a) e 6 (b), pode-se visualizar a variação do diâmetro das partículas em função do tempo de queima, para o cavaco de pinus e briquete de eucalipto, respectivamente.

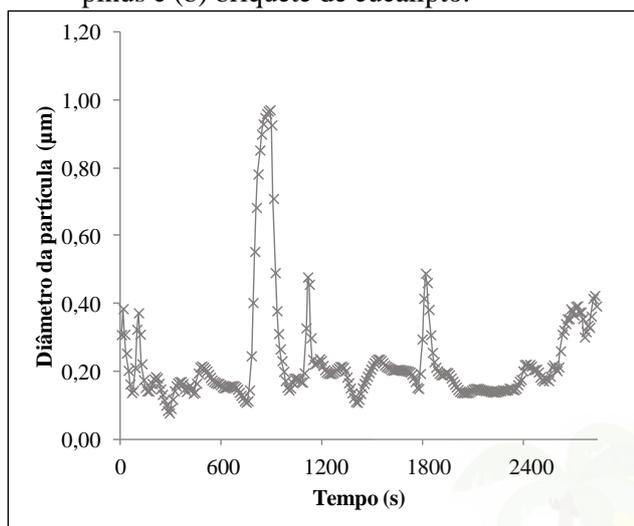
Nota-se uma tendência na emissão de partículas de menor diâmetro nos primeiros instantes de queima, e um aumento ao longo do processo de combustão, no caso da queima do briquete de eucalipto (Figura 6 (b)). O mesmo não foi observado durante experimentos de queima do cavaco de pinus, (Figura 6 (a)), uma vez que em torno de 900 s o diâmetro da partícula foi máximo ($0,97 \mu m$).

Percebe-se ainda, na Figura 6, que no final da queima, após 2.400 s, há uma tendência de aumento no diâmetro de material particulado. Possivelmente o aumento no diâmetro da partícula tenha sido ocasionado pela condensação de espécies voláteis sobre o núcleo de carbono, uma vez que no final do processo de queima ocorre redução da temperatura.

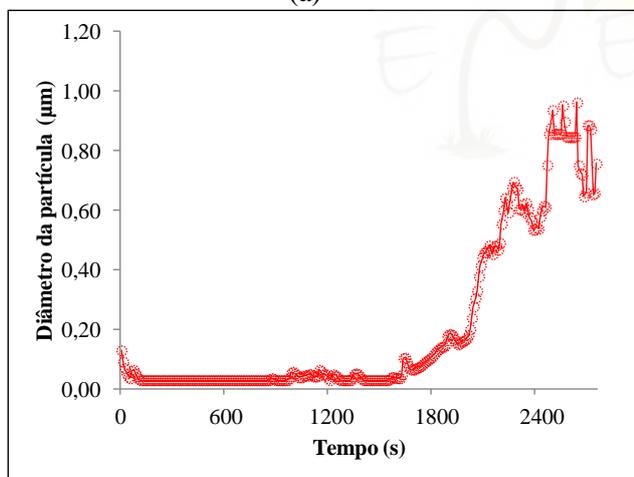
Elevada variação diametral foi percebida, tanto no experimento de queima do cavaco de pinus ($0,08$ a $0,97 \mu m$), quanto no experimento referente ao briquete de eucalipto ($0,03$ a $0,96 \mu m$). Apesar da elevada variação diametral, o diâmetro médio obtido para a queima do cavaco de pinus foi de $0,23 \mu m$ e para o briquete de eucalipto foi de $0,21 \mu m$, ou seja, predominou a emissão de

partículas finas na queima de ambas as biomassas.

Figura 6- Diâmetro de $PM_{2,5}$ (μm) em função do tempo (s): (a) cavaco de pinus e (b) briquete de eucalipto.



(a)



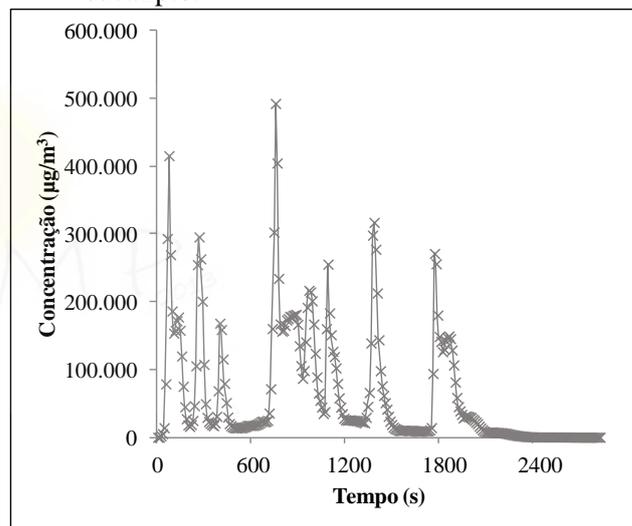
(b)

A combustão do cavaco de pinus resultou na emissão de partículas mais grosseiras, se comparado a do briquete de eucalipto. A densificação da biomassa tende a aumentar a eficiência do processo de queima, gerando partículas mais finas, assim como ocorrido para o briquete de eucalipto.

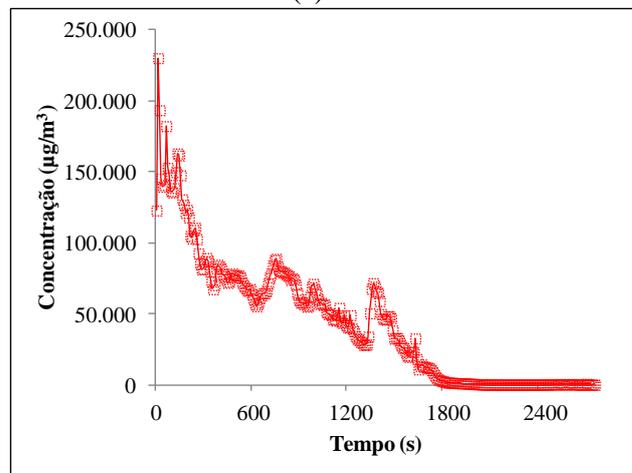
No que se refere as concentrações máximas de $PM_{2,5}$, para o cavaco de pinus

(Figura 7 (a)) e briquete de eucalipto (Figura 7 (b)), foram de 492.743 e 230.128 $\mu g/m^3$, respectivamente. Apesar de apresentarem pico de concentração as emissões de $PM_{2,5}$ mantiveram-se em torno de um valor médio de 62.913 e 43.321 $\mu g/m^3$, respectivamente para o cavaco de pinus e briquete de eucalipto. A queima do cavaco de pinus emitiu partículas em maior concentração, se comparado ao briquete de eucalipto.

Figura 7- Concentração de $PM_{2,5}$ ($\mu g/m^3$) em função do tempo (s): (a) cavaco de pinus e (b) briquete de eucalipto.



(a)



(b)

Pela Figura 7 percebe-se que no final da queima ocorreu uma redução na concentração da partícula, isto para queima de ambos os materiais. Foi observada uma elevada variação na concentração de material particulado de 31 a 492.743 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para o cavaco de pinus. Para o briquete de eucalipto a variação foi de 25 a 230.128 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

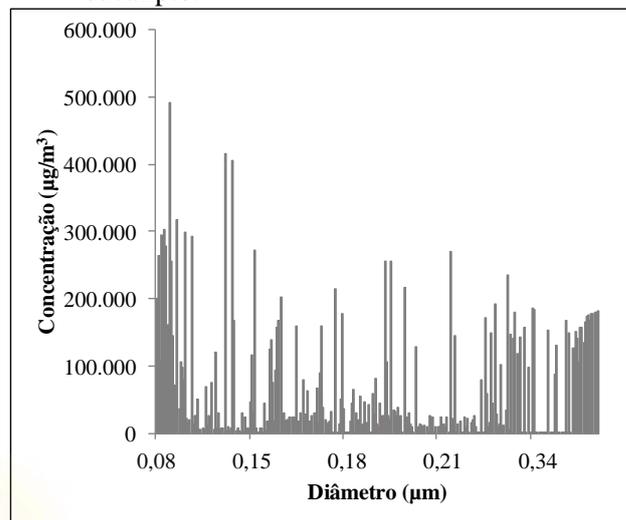
Na Figura 8 é possível observar que as partículas ultrafinas ($\text{PM}_{0,1}$), ou seja, aquelas com diâmetro inferior a $0,1 \mu\text{m}$ e mais prejudiciais a saúde, foram as responsáveis pelo pico de concentração. Logo, partículas de menor diâmetro, foram emitidas em maior concentração.

Os fatores de emissão de $\text{PM}_{2,5}$, resultante da queima do cavaco de pinus e briquete de eucalipto, foram respectivamente de 12,39 g/kg e 9,62 g/kg. Desta forma a queima do briquete de eucalipto foi a que resultou na menor emissão de $\text{PM}_{2,5}$.

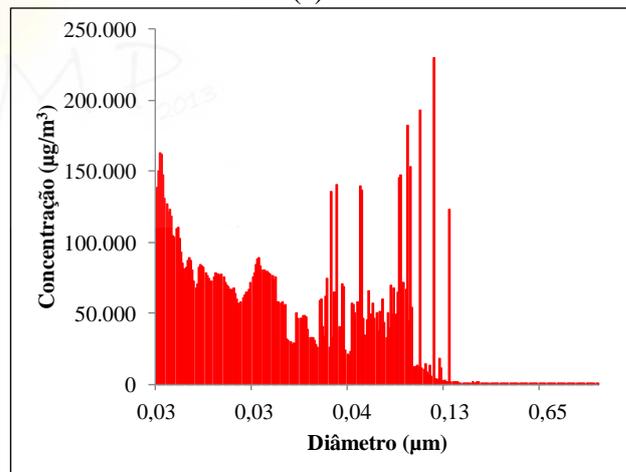
No que se refere aos limites máximos de emissão de material particulado ($730 \text{mg}/\text{m}^3$) para fontes fixas, estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 436/2011, e considerando a queima de resíduos de madeira numa potência térmica nominal inferior a 50 MW, foi constatado que o limite máximo não foi atingido, para a queima de ambas as biomassas combustíveis. A baixa emissão de partículas pode estar relacionada ao teor de umidade, que foi de 10,42 % para o cavaco de pinus e 10,80 % para o briquete de eucalipto, valores inferiores aqueles normalmente utilizados em processos de queima industrial.

No entanto, em comparação com o Decreto Estadual n° 59.113, em vigor no estado de São Paulo a partir de 2013, que estabelece um limite máximo na emissão de $\text{PM}_{2,5}$ de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o limite foi ultrapassado em ambos os experimentos de queima, como ilustra a Figura 9.

Figura 8- Concentração de $\text{PM}_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) em função do diâmetro (μm): (a) cavaco de pinus e (b) briquete de eucalipto.

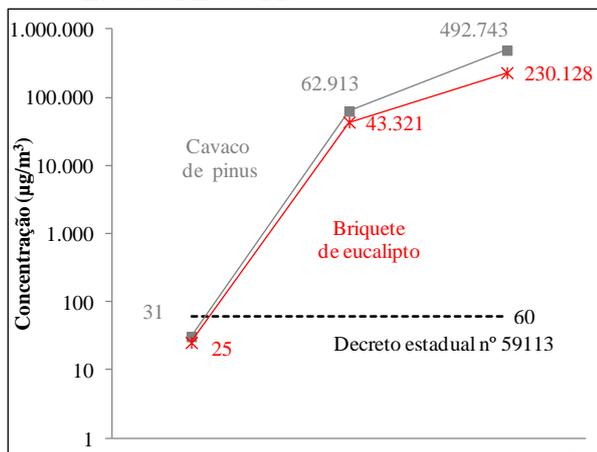


(a)



(b)

Figura 9- Concentração de material particulado fino ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) para o cavaco de pinus (cinza) e briquete de eucalipto (vermelho) comparado ao Decreto Estadual nº 59113.



CONCLUSÃO

As principais conclusões para experimentos de queima do cavaco e do briquete foram:

- As concentrações de $\text{PM}_{2,5}$ ultrapassaram os limites que garantem padrões de qualidade do ar no estado de São Paulo;

- Durante a queima das biomassas o diâmetro das partículas apresentou elevada variação, indicando a emissão de partículas caracterizadas como "partículas finas" ($\text{PM}_{2,5}$) e "partículas ultrafinas" ($\text{PM}_{0,1}$);

- O fator de emissão de $\text{PM}_{2,5}$, durante a queima do cavaco de pinus foi superior ao do briquete de eucalipto;

- Os diâmetros menores e mais prejudiciais à saúde, foram emitidos em maior concentração.

REFERÊNCIAS

BRITISH STANDARD METHOD. **BS 3405**: Measures of Particulate Emission Including Grit and Dust (Simplified Method), (1983).

CETESB. **L9. 221**: Dutos e Chaminés de Fontes Estacionárias - Determinação dos Pontos de Amostragem, 1990.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA 03/90**: Controle da Poluição do ar – PRONAR, 1990.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA 436/2011**: Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, 2011.

COSTA, M. A. M.; CARVALHO, J. A.; SOARES NETO, T. G. et al. Real-time sampling of particulate matter smaller than $2.5 \mu\text{m}$ from Amazon forest biomass combustion. *Atmospheric Environment*, v. 54, p. 480-489, jul 2012.

EVANS, J. et al. Estimates of global mortality attributable to particulate air pollution using satellite imagery. *Environmental research*, v. 120, p. 33-42, 6 set. 2012.

FRANÇA, D. D. A.; LONGO, K. M.; NETO, T. G. S. et al. Pre-Harvest Sugarcane Burning: Determination of Emission Factors through Laboratory Measurements. *Atmosphere*, v. 3, n. 1, p. 164-180, 15 fev 2012.

KISTLER, M.; SCHMIDL, C.; PADOUVAS, E. et al. Odor, gaseous and PM_{10} emissions from small scale combustion of wood types indigenous to Central Europe. *Atmospheric Environment*, v. 51, p. 86-93, maio 2012.

NAEHER, L. P. et al. Woodsmoke health effects: a review. *Inhalation toxicology*, v. 19, n. 1, p. 67-106, jan. 2007.

POPE, C.A and DOCKERY, D.W. CRITICAL REVIEW: Health Effects of Fine Particulate Air Pollution : Lines that Connect.

**Journal of the Air & Waste Management
Association**, p. 709-742, 2006.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do
Estado de São Paulo – FAPESP (projeto
temático número 08/04490-4), pelo
financiamento deste estudo.



USO DE ADSORVENTES NA PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

J. M. V. GOIS^{1*}, J. V. GOIS², M. C. SANT'ANNA³, G. F. SILVA⁴

¹Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Engenharia de Petróleo,

²Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Engenharia de Produção,

³Universidade Federal de Pernambuco, Pós-graduação de Engenharia Química,

⁴Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Engenharia de Petróleo.

*e-mail: joicy.manuela@hotmail.com

RESUMO

O biodiesel, ésteres monoalquílicos, podem ser produzidos através de reação de transesterificação. Dessa reação, além do biodiesel, temos a glicerina como subproduto, que é facilmente separada do biodiesel por decantação. Teoricamente, a glicerina leva consigo a maior parte dos resíduos da reação (sabão, catalisador e metanol). Porém, um processo de separação ineficiente ou reação incompleta pode ocasionar a contaminação do biodiesel produzido. A partir disso, a etapa de purificação torna-se fundamental. O processo mais utilizado atualmente é a lavagem por via úmida, porém esta se torna onerosa e prejudicial ao ambiente por conta do grande volume de efluente gerado. Para solucionar essa deficiência, estuda-se a lavagem por via seca, com o uso de adsorventes. O atual trabalho tem como objetivo discutir e explicar o uso de adsorventes na purificação do biodiesel, suas vantagens, desvantagens, metodologias e quais os melhores adsorventes para essa finalidade. O procedimento utilizado para tal pesquisa foi o estudo da literatura através de revistas, artigos e teses referentes ao tema. Através desse trabalho procurou-se dar suporte suficiente para o esclarecimento das dúvidas referentes ao uso de adsorventes no processo de purificação do biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

O principal processo de produção de biodiesel é a reação de transesterificação. Dentre os produtos desta reação temos a glicerina, que é facilmente separada do biodiesel por decantação, onde a fase mais densa, a glicerina, pode ser separada por gravidade da fase menos densa. Teoricamente, a glicerina arrasta consigo a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol. Porém, devido a um processo de separação ineficiente ou reação incompleta, os produtos da reação pretendidos podem se encontrar contaminados com estes compostos (FACCINI, 2008). Ao considerar as diversas

impurezas no biodiesel, oriundas da matéria-prima ou do processo de transesterificação, fica evidente que, para se obter um biocombustível com qualidade competitiva, algumas características técnicas são imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e, os ésteres devem ser de alta pureza, contendo apenas traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool. Caso contrário, esses contaminantes podem alterar as propriedades físicas e químicas do biodiesel, tornando-o impróprio para a utilização em motores do ciclo diesel. (DE PAULA ET AL, 2010).

Segundo LÔBO *et al* (2009), altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, com a separação da mesma nos tanques de estocagem. Outros problemas, como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores em motores e emissões de aldeídos, também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel.

Após a reação de transesterificação, retirada do álcool excedente e separação parcial da glicerina por decantação, é realizada a purificação do biodiesel para que sejam retirados os contaminantes que ainda estão presentes, o que normalmente é feito utilizando-se lavagem aquosa (COSTA, 2008). Porém, o emprego da lavagem aquosa implica em muitos aspectos negativos. O primeiro deles é a necessidade de água abundante na região onde a usina se encontra (SILVA, 2009).

Apesar de apresentar muitas desvantagens, a purificação do biodiesel empregando-se a lavagem com água é o método mais utilizado pelas indústrias, devido à carência de alternativas viáveis. No processo são utilizadas grandes quantidades de água, a fim de prevenir a formação de emulsões durante a etapa de lavagem (KARAOSMANOGLU *et al.*, 1996). Assim, o grande volume gerado de efluentes e seu tratamento oneram o produto final e comprometem a viabilidade econômica, pois, apesar da baixa toxicidade, o efluente não pode ser descartado sem tratamento. (DE PAUELA ET AL, 2010).

Fica clara a problemática existente entre a necessidade do processo de purificação do biodiesel e uso de um método desvantajoso pela falta de alternativas viáveis que possam substituí-lo. Com o intuito de solucionar tal fato, o atual trabalho tem como objetivo discutir e explanar o uso de adsorventes como uma opção viável na substituição do uso da via úmida no processo na purificação do

biodiesel. Além de avaliar suas vantagens, desvantagens, metodologias e quais os melhores adsorventes para essa finalidade, para que haja uma facilitação e otimização do processo de purificação do biodiesel em pesquisas posteriores ao presente estudo.

1.1 Uso de Adsorventes

A purificação com adsorventes é uma alternativa promissora, pois elimina a necessidade de utilizar água no processo. Além de não gerar nenhum efluente líquido, alguns estudos mostram que a utilização destes adsorventes permite a sua reutilização, dependendo de sua capacidade de adsorção. São eficientes também na remoção de resíduos de glicerol, monoglicerídeos e diglicerídeos até os limites exigidos pela legislação, devido a sua seletividade e simplicidade de operação (VASQUES, 2010), (FACCINI, 2008). De acordo com SILVA (2009), a purificação com o uso de adsorventes ocorre de forma mais rápida, barata e eficiente.

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Quando as moléculas do adsorvato entram em contato com o adsorvente, existe uma força de atração que pode provocar a fixação do adsorvato na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Haghseresht *et al.* (2002), o processo de adsorção é afetado por três principais fatores:

- Natureza do adsorvente (matéria-prima utilizada na produção, grupos funcionais, área superficial, porosidade e processo de ativação);
- Natureza do adsorvato (grupos funcionais, polaridade e peso molecular);

- Condições da solução e do processo (temperatura, pH, agitação, concentração do adsorvato e tempo de contato).

De acordo com PERUCH (2001), a escolha adequada dos adsorventes é imprescindível para o processo de adsorção. De uma maneira geral, um bom adsorvente deve aliar características como baixo custo, seletividade, alta área superficial interna e resistência mecânica, entre outros.

Vários são os adsorventes que podem ser utilizados no processo de purificação do biodiesel: silicato de magnésio, silicato de alumínio, silicato de sódio, silicato de cálcio, carbono ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, carbonatos, bicarbonatos, argilas branqueadores, bauxita, argilas aluminosas, lateritos e até mesmo adsorventes orgânicos, como por exemplo, a casca de arroz (FACCINI, 2008).

Ainda outros adsorventes que foram estudados e analisados com maior propriedade serão discutidos neste trabalho.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O caminho percorrido na busca de informações sobre o uso de adsorventes na purificação de biodiesel foram portais de busca, periódicos acadêmicos, páginas de pesquisa dotados de coleções de revistas e artigos científicos, a exemplo do ScienceDirect e SciELO (Scientific Electronic Library Online). As palavras utilizadas na busca (ou associações de palavras) foram “*biodiesel adsorbent purification*”, no idioma inglês em portais estrangeiros ou a devida tradução no caso de portais nacionais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Atualmente, há adsorventes comercializados especificamente para a purificação de biodiesel, como o Magnesol® e as resinas Purolite® PD206 e Amberlite® BD10 Dry, por exemplo. Também há estudos sobre adsorventes alternativos, avaliados principalmente na purificação do biodiesel metílico, porém estes são mais escassos (COSTA, 2010).

FACCINI (2008) utilizou os adsorventes citados por COSTA (2010) com adição de um outro adsorvente, a Sílica em gel. Ele comparou os resultados com a lavagem tradicional (lavagem ácida seguida de lavagem com água destilada). A partir da análise dos resultados obtidos, pode-se concluir, dentre outras coisas, que: os procedimentos de purificação utilizados produziram um biodiesel com qualidade aceita pela especificação brasileira; qualquer dos processos de purificação de biodiesel pelo uso de adsorventes apresenta a vantagem da redução drástica de efluentes aquosos, além da redução do tempo total de produção uma vez que a lavagem com água requer o uso de dois ciclos de lavagem e uma etapa de centrifugação, que são processos demorados; sugere-se que o biodiesel seja purificado assim que produzido, isto é, só seja armazenado depois de purificado.

Em trabalho posterior de FACCINI *et al.* (2010), eles puderam avaliar os mesmos adsorventes já trabalhados anteriormente (Magnesol®, Purolite® PD206, Amberlite® BD10 DRY e sílica gel). Os experimentos foram conduzidos em batelada e as adsorções foram realizadas com 1% ou 2% em massa de cada adsorvente, à temperatura de 65° C e tempo fixo de 20 minutos. A lavagem foi realizada por agitação com 10% em volume de água acidificada, à temperatura de 55° C e tempo de 5 minutos, após o qual a mistura foi separada em funil de decantação e a fase rica em biodiesel foi lavada com água quente (55° C) por três vezes consecutivas. Acidez,

potássio, sabão, água e metanol foram determinados em todos os experimentos. As matrizes inorgânicas Magnesol® e sílica foram mais eficientes do que as resinas e do que a lavagem aquosa na remoção de potássio, sabão e água do biodiesel. Somente a lavagem aquosa e o Magnesol® reduziram o metanol ao teor estabelecido pela ANP. Quanto à legislação da ANP, somente foi cumprida a especificação de GL (Glicerina Livre) para as amostras purificadas por adsorção em 1% de Magnesol® e por lavagem aquosa.

Já SILVA (2009), utilizou três materiais para serem testados quanto à remoção de glicerol livre de biodiesel: argila esmectítica, diatomita e sílica amorfa. Também se utilizou uma resina comercial específica para purificação de biodiesel com o objetivo de ter um padrão de adsorção para os ensaios. Desta forma, com base nos resultados observados, a adsorção demonstrou que pode ser um método alternativo à lavagem aquosa para purificação de glicerol livre de biodiesel, pois reduziu a geração de efluentes no processo de produção desse biocombustível, bem como no tratamento deles. Além disso, a comprovação da possibilidade de substituir a resina por um material alternativo, como a argila e a diatomita, para purificação por adsorção possibilita a diminuição dos custos do processo, tornando-o comercialmente ainda mais interessante.

O trabalho de DE PAULA *et al*, (2010) teve como objetivo avaliar a eficiência da purificação de biodiesel metílico de óleo de soja descartado de processos de frituras utilizando as técnicas de lavagem com água destilada, destilação e adsorção em bauxita, bentonita e atapulgita. Na comparação dos métodos de purificação, verificou-se que houve a remoção de material insaponificável, contaminação total, glicerina livre e sabão. Na avaliação de fração destilada, observou-se que os melhores resultados foram obtidos na

remoção da contaminação total. Por outro lado, no método de purificação com bauxita e atapulgita ativadas e bentonita *in natura* usando 3% em relação ao volume de biodiesel, com tempo de contato de 1 h, sob agitação em batelada, em temperatura ambiente, observou-se que a bauxita se destacou na remoção de glicerina livre e todos os adsorventes na remoção de sabão, principalmente a bentonita. A purificação do biodiesel com água consistiu na realização de seis lavagens consecutivas com água destilada em temperatura de 80° C, usando volume equivalente a um terço em relação ao de ésteres, sendo que a separação da fase aquosa foi realizada por decantação, seguida de centrifugação e, finalmente, secagem dos ésteres com sulfato de sódio anidro. As amostras purificadas por adsorção e por lavagem aquosa apresentaram aumento do teor de água. No caso da lavagem aquosa, que apresentou aumento do teor de água mais significativo, é possível que o sulfato de sódio tenha sido adicionado em quantidade insuficiente para secar as amostras. No caso da adsorção, o aumento do teor de água possivelmente se deve à absorção de umidade do meio, tendo em vista que os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e em sistema aberto. Também foi verificado um pequeno acréscimo da acidez nas amostras purificadas por adsorção. A adsorção foi o método mais eficiente na remoção do sabão, sendo que a bentonita removeu 100% do sabão formado, enquanto a bauxita e a atapulgita removeram 97,8 e 98,8%, respectivamente. A maior remoção de GL foi obtida pela adsorção em bauxita, mas embora essa redução tenha sido superior a 89% em relação ao éster bruto (não-purificado), o teor de glicerina residual ainda ficou em 0,06%, ou seja, muito superior ao estabelecido para o B100 pela ANP (0,02%). Isto pode ter ocorrido por vários motivos: teor de GL do biodiesel não purificado muito elevado

(0,73% em massa), massa de adsorvente insuficiente, tempo de contato insuficiente, entre outros. As capacidades adsorptivas experimentais da bauxita, atapulgita e bentonita em relação ao GL foram de: 0,197; 0,123 e 0,088 g/g, respectivamente. Como conclusão teve-se que a purificação a seco é uma alternativa viável para biodiesel, considerando os aspectos econômico e ambiental, tendo em vista o baixo custo das argilas brasileiras e, ainda, apresenta a possibilidade de reutilização no processo após reativação.

COSTA (2010) em seu trabalho estudou a purificação final de biodiesel etílico e metílico por adsorção avaliando três adsorventes alternativos: argila bentonita, diatomita A e diatomita B. Realizou experimentos de sorção em batelada, lavagem aquosa e sorção em fluxo contínuo. A bentonita reduziu o GL do biodiesel etílico ao teor permitido pela ANP (0,02% em massa) em 10 minutos de adsorção, enquanto a diatomita A e a resina atingiram o mesmo teor em cerca de 60 minutos. A diatomita B não se mostrou adequada para esse fim, devido à sua menor área superficial. Verificou-se que a lavagem aquosa também remove o GL do biodiesel, mas a adsorção se mostrou como opção mais vantajosa devido ao menor tempo total necessário para a purificação. Para a realização dos ensaios em fluxo contínuo, a bentonita e a diatomita A foram peletizadas por fixação na superfície de copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA). Não houve diferença significativa entre os resultados obtidos para biodiesel metílico e etílico. A resina PD206, utilizada como padrão, obteve os melhores desempenhos, seguida pela bentonita e pela diatomita A. Por fim, avaliou a regeneração da resina PD206 usando fluidos supercríticos (etanol + CO₂, razão molar 1:3), verificando-se que esta é mais rápida e consome menos etanol do que a dessorção em condições atmosféricas. De modo geral,

conclui-se que a purificação final de biodiesel por adsorção em bentonita e em diatomita A apresentou resultados promissores, de modo que estudos visando o aprimoramento da peletização desses adsorventes são relevantes.

DIAS *et al.* (2008) purificaram biodiesel metílico lavando-o primeiramente com 50% em volume de uma solução ácida (0,2% HCl) e depois por repetidas vezes com água destilada (50% em volume), até que o pH da água de lavagem fosse o mesmo que o da água destilada. A água residual foi removida com sulfato de sódio anidro, que por sua vez foi removido por filtração a vácuo.

LETSATHAPORNSUK *et al.* (2008) purificaram ésteres etílicos obtidos a partir de óleo de palma residual de frituras com aquecimento por radiação de microondas lavando-os duas vezes com 50% em volume de água deionizada e secando-os com sulfato de sódio anidro.

KARAOSSMANOGLU *et al.* (1996) testaram dois métodos para purificar biodiesel metílico: lavagem com água destilada quente e com solução de éter de petróleo. Todos os produtos foram secos com sulfato de sódio. Utilizando água destilada a 50°C, obteve-se um éster com pureza de 99%.

PREDJOJEVIĆ (2008) investigou a influência de três métodos de purificação sobre a qualidade do biodiesel obtido a partir de transesterificação de óleo residual de girassol com metanol e KOH. Foram eles: lavagem com solução de ácido fosfórico 5% (em massa), lavagem com água destilada a 50°C e fluxo por leito fixo de sílica gel. Após os 3 tipos de tratamento, o biodiesel foi seco com sulfato de sódio anidro. Os melhores resultados foram obtidos com a lavagem com solução ácida e o leito de sílica gel.

VASQUES (2010) estudou a adsorção de GL (glicerina livre), mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir de metóxido de potássio e óleo de soja, em

batelada. O biodiesel não-purificado apresentou teores mássicos de 0,435% de GL, 0,386 de monoglicérides e 0,032% de diglicérides. Foram avaliados diversos adsorventes, como zeólita, alumina ativada, carvão ativado de coco de babaçu e carvão ativado orgânico. Além disso, foram realizadas modificações químicas com HNO_3 nos carvões ativados. Os ensaios foram realizados a 30°C , em batelada, mantendo 20 mL de biodiesel e 0,3 g de adsorvente sob agitação a 150 rpm por tempos de 1 a 48 h. O carvão ativado orgânico modificado quimicamente com HNO_3 foi o adsorvente mais eficaz na remoção dos contaminantes. Os tempos necessários para atingir o equilíbrio e as capacidades adsorptivas experimentais do carvão ativado orgânico modificado foram: 30 h e 0,294 g/g para o GL; 10 h e 0,179 g/g para os monoglicérides; 15 h e 0,218 g/g para os diglicérides. O biodiesel purificado atendeu ao limite de GL estabelecido pela ANP (0,02% em massa).

SABUDAK E YILDIZ (2010) testaram a purificação de biodiesel produzido a partir de metanol e óleo usado em frituras por três diferentes métodos: lavagem com água destilada, adsorção em Magnesol e adsorção em resina Purolite PD206. A lavagem aquosa foi realizada em batelada, com razão volumétrica água/biodiesel de 1:1, temperatura de $50\text{-}60^\circ\text{C}$ e tempo de agitação de 1 h. A adsorção em Magnesol foi realizada em batelada, com 1% em massa de adsorvente, temperatura de $70\text{-}80^\circ\text{C}$ e agitação por 1 h. A adsorção em resina PD206 foi realizada em fluxo contínuo, à temperatura ambiente. Densidade, viscosidade, ponto de névoa, água índice de acidez, índice de iodo e teor de éster foram determinados. Dentre todos os resultados, o único que não atendeu às especificações americanas para biodiesel (ASTM, 2010) foi o teor de éster obtido na amostra purificada por lavagem aquosa. De

modo geral, a resina Purolite PD206 e o Magnesol apresentaram desempenhos semelhantes entre si e levemente superiores ao da lavagem aquosa. Entretanto, os autores sugerem a utilização da resina Purolite PD206, visto que a argila usada para filtrar o Magnesol após seu uso é um resíduo tóxico e caro.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados observados, a adsorção demonstrou que pode ser um método alternativo à lavagem aquosa para purificação de glicerol livre de biodiesel, pois reduziu a geração de efluentes no processo de produção desse biocombustível e ainda produziram um biodiesel com qualidade aceita pela especificação brasileira em quase todos os estudos citados. Além disso, a partir da atual pesquisa ficou clara a vasta variedade de adsorventes possíveis de serem utilizados, com destaque para o Magnesol® e as resinas Purolite® PD206 e Amberlite® BD10 Dry.

A lavagem aquosa possui desvantagens como o aumento do tempo de produção e da geração de efluentes, mostrando que a purificação a seco é uma alternativa viável para biodiesel, considerando os aspectos econômico e ambiental. Ainda que o tratamento dos efluentes gerados seja possível utilizando-se tecnologias disponíveis no mercado, é muito importante e racional desenvolver novos processos de purificação de biodiesel, no intuito de minimizar a geração destes efluentes.

REFERÊNCIAS

COSTA, A.E., 2008. **Purificação por adsorção de biodiesel étlico obtido por transesterificação de óleo residual de fritura** Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC. (Qualificação para Doutorado em Engenharia Química).

COSTA, A.E., **Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos**. Dissertação de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis. 2010

DE PAULA, A.J.A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J.P.; LUCIANO FERNANDO DOS SANTOS ROSSI, L.F.S.; NETO, P.R.C. **Utilização de argilas para purificação de biodiesel**. Química Nova, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C.M.; ALMEIDA, M. F. **Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality**. Fuel, v. 87, n. 17-18, p. 3572-3578, 2008.

FACCINI, C.S.; DA CUNHA, M.E.; MORAES, M.S.A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M.C.; RODRIGUES, M.R.A.; BENVENUTTIA, E.V.; CARAMÃO, E.B. **Dry washing in biodiesel purification: A comparative study of adsorbents**. *Journal of Brazilian Chemical Society*, In press, 1-6, 2010.

FACCINI, C.S., 2008. **Uso de adsorventes para purificação de biodiesel de óleo de soja**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS.

HAGHSERESHT F., Nouri, S., FINNERTY J. J., LU G. Q. **Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon**. *Journal of Physical Chemistry*, v. 106, n. 42, p. 10935 - 10943, 2002.

KARAOŞMANOĞLU F., CIGIZOĞLU K. B., TÜTER M., ERTEKIN S. **Investigation of**

the refining step of biodiesel production. *Energy & Fuels*, v. 10, p. 890 - 895, 1996.

LERTSATHAPORNUSUK, V.; PAIRINTRA, R.; ARYUSUK, K.; KRISNANGKURA, K. **Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator**. *Fuel Processing Technology*, v. 89, n. 12, p. 1330-1336, 2008.

Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S.; *Quim. Nova* 2009, 32, 1596.

PERUCH, M.G.B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. 2001. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

RUTHVEN D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons: New York, 1984.

SABUDAK, T.; YILDIZ, M. **Biodiesel production from waste frying oils and its quality control**. *Waste Management*, v. 30, p. 799-803, 2010.

SILVA, G. M., 2009. **Avaliação da remoção do glicerol livre do biodiesel por adsorção**. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VASQUES, E. C., **adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná – Curitiba. 2010.

AVALIAÇÃO DE $MP_{2,5}$ E MP_{10} EM SALAS DE AULA NA CIDADE DE SÃO CARLOS - SP

T.T.COMIN^{1*}, E.SCHORNOBAY², P.F.ROSA¹, M.L.AGUIAR¹

¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

² Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento

* e-mail: tati_comin@yahoo.com.br

RESUMO

A qualidade do ar em ambientes internos tornou-se um tema de pesquisa importante nos últimos quinze anos devido à descoberta que baixas taxas de troca de ar, entre ambientes externos e internos, aumentam consideravelmente as concentrações de poluentes no ar, destacando-se o material particulado, especialmente nas frações $MP_{2,5}$ e MP_{10} . Neste contexto, este trabalho objetivou monitorar as concentrações de $MP_{2,5}$ e MP_{10} em duas salas de aula de uma escola pública da cidade de São Carlos (SP) e realizar a caracterização química deste material amostrado. Entre os meses de maio e junho de 2011 utilizaram-se os equipamentos PEM-2,5 e PEM-10 (“Personal Environmental Monitor”), da marca SKC, acoplados a bombas de vácuo portáteis para impactar as partículas com diâmetro aerodinâmico médio de 2,5 e 10 micrômetros em membranas filtrantes de teflon. Posteriormente procedeu-se a análise por Fluorescência de Raios-X (FRX), que permitiu identificar simultaneamente e de modo não destrutivo os elementos químicos presentes, sendo eles: Ca, Cu, Fe, K, S, Si e Ti. Para critério de comparação, monitorou-se também o ambiente externo da escola e os resultados apontaram que as concentrações de particulados dentro das salas de aula foram superiores às externas e extrapolaram os limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

1 INTRODUÇÃO

A qualidade do ar em ambientes internos tornou-se um tema de pesquisa importante nos últimos 15 anos, principalmente na área de saúde pública. Este interesse foi decorrente da descoberta que baixas taxas de troca de ar, entre ambientes externos e internos, ocasionam um aumento considerável na concentração de poluentes químicos e biológicos no ar (TURIEL et al., 1983). Além disso, estima-se que as pessoas passem em média de 50 a 70% do seu tempo

em ambientes internos, seja em casa, no trabalho, no transporte, ou mesmo em locais de lazer (BRICKUS; AQUINO NETO, 1999).

Dentre a diversidade de ambientes internos que despertam interesse para pesquisas acadêmicas, destaca-se o ambiente escolar. Nele, crianças e jovens passam, em média, 6 horas diárias, constituindo uma faixa etária de risco, pois são muito suscetíveis a potenciais substâncias tóxicas. Além disso, as escolas, no geral, carecem de um eficiente programa de manutenção predial e apresentam deficientes taxas de ventilação

que somadas às altas taxas de ocupação das salas de aula, contribuem para a má qualidade do ar interior, afetando diretamente o desempenho e a atenção dos estudantes (MENDELL; HEATH, 2005).

Estudos diagnosticaram dezenas de poluentes em salas de aula e, devido a sua alta nocividade à saúde humana, o material particulado (MP, partículas sólidas suspensas na atmosfera) tornou-se um parâmetro muito importante no monitoramento ambiental e seus limites toleráveis são veiculados em normas internacionais e nacionais, destacando-se as frações $MP_{2,5}$ e MP_{10} , que referem-se, respectivamente, às partículas com diâmetro aerodinâmico médio de $2,5 \mu m$ e àquelas entre $2,5$ e $10 \mu m$.

Neste contexto, este trabalho objetivou monitorar as concentrações de $MP_{2,5}$ e MP_{10} em duas salas de aula da Escola Estadual Dr. Álvaro Guião, localizada no centro da cidade de São Carlos (SP), entre os meses de maio e junho de 2011, comparando com as concentrações externas e realizando a caracterização química deste material.

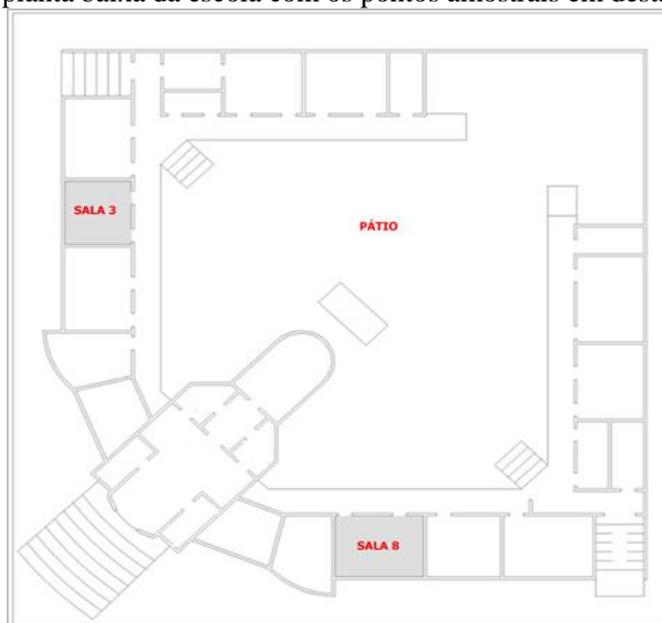
2 LOCAL DE ESTUDO

São Carlos é uma cidade situada no centro geográfico do Estado de São Paulo, possuindo 220 mil habitantes e destacando-se nos setores acadêmico, tecnológico e industrial. Abriga quatro universidades, sendo duas públicas e duas privadas, além de 28 escolas de ensino fundamental e médio, das quais 15 são públicas e 13 privadas.

Para este estudo, selecionou-se a Escola Estadual Dr. Álvaro Guião, uma das escolas públicas mais tradicionais de São Carlos, fundada em 22 de março de 1911, localizada na região central entre vias de intenso tráfego urbano, onde ocorre grande emissão de poluentes atmosféricos que podem influir na qualidade do ar desta escola.

Foram selecionadas duas salas de aula para o monitoramento das concentrações de $MP_{2,5}$ e MP_{10} , mostradas na Figura 1, e no ambiente externo os equipamentos eram colocados no pátio desta escola.

Figura 1 - Esquemas (a) da localização e (b) da planta baixa da escola com os pontos amostrais em destaque



Fonte: Comin (2012)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

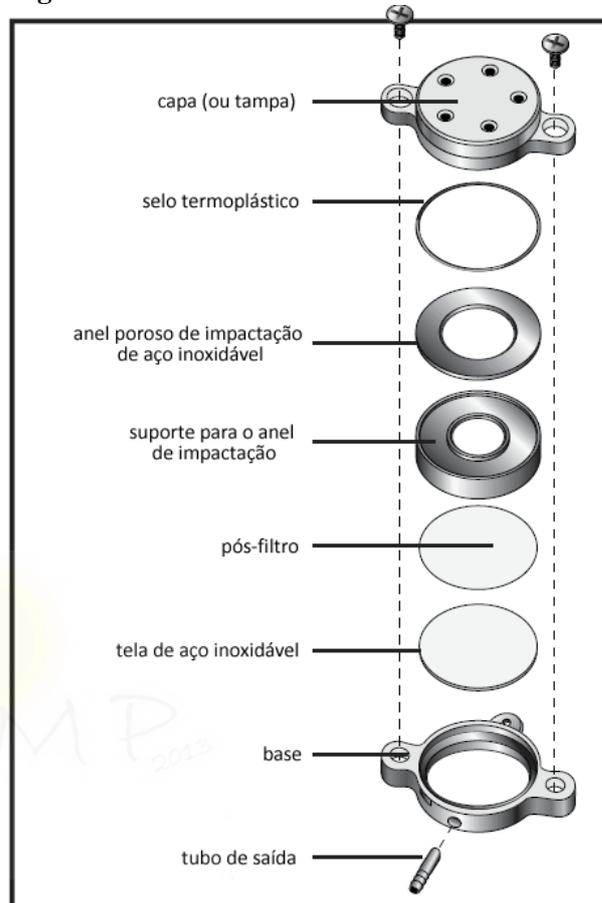
Para o monitoramento de particulados foi utilizada como base a Norma Técnica 004 da Resolução 09/2003 da ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003), intitulada “Qualidade do Ar Ambiental Interior. Método de Amostragem e Análise de Concentração de Aerodispersóides em Ambientes Interiores”. Esta norma orienta que quando a área construída é de até 1000 m² apenas 1 ponto amostral é necessário. Como as salas monitoradas possuíam 32 m² de área, fixou-se apenas um ponto amostral.

As frações MP_{2,5} e MP₁₀ foram monitoradas com um equipamento portátil denominado *Personal Environmental Monitor* (PEM), da marca SKC, que é um leve e pequeno dispositivo, composto por um impactador de fase única e um pós-filtro.

Este equipamento opera sobre o princípio da separação inercial de partículas no ar, assim, elas são recolhidas através do impactador removendo aquelas acima de 50% do ponto de corte de 2,5 ou 10 µm de diâmetro aerodinâmico, dependendo da fração amostrada. As partículas grandes ficam retidas em um anel untado com óleo para serem descartadas, enquanto as partículas menores (abaixo dos 50% do ponto de corte) são coletadas em membranas de teflon de 37 mm de diâmetro e 2 µm de diâmetro de poro.

O PEM consiste em três partes principais: capa, conjunto do anel de impactação e base com pós-filtro, conforme ilustrado na Figura 2. Na capa (ou tampa) há “bicos” arredondados por onde o ar entra no amostrador que funciona acoplado a uma bomba Leland Legacy, marca SKC, que succiona o ar com vazão de 10 L/min e o passa através do PEM, retendo o material particulado de diâmetro desejado na membrana de teflon.

Figura 2 - Partes constituintes do PEM



Fonte: Comin (2012)

Este equipamento possui aproximadamente 40 mm de diâmetro e é indicado para monitoramento pessoal, devendo ser acoplado na lapela do profissional e a bomba de sucção deve circular com ele durante o período de amostragem. Porém a bomba de vácuo era muito ruidosa impossibilitando solicitar que os professores ou alunos da escola monitorada utilizassem o equipamento.

Assim, optou-se por construir caixas de madeira com espuma para isolamento acústico para acomodar as bombas de sucção que se conectavam através de mangueiras de silicone com os PEMs eram mantidos fixados a um suporte de metal de 1,5 m de altura. Este

suporte era mantido dentro da sala de aula monitorada entre a lousa e as carteiras dos alunos, próximo a mesa do professor.

O volume de ar amostrado era exibido no visor da bomba SKC e as membranas filtrantes eram pesadas antes e após a amostragem para o cálculo da massa retida. Posteriormente, elas eram analisadas através da técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX) para a caracterização química, identificando os elementos presentes.

O FRX é um método quali/quantitativo, baseado na medida do comprimento de onda ou nas energias e intensidades dos raios-X característicos emitidos por elementos químicos que constituem a amostra. Permite a avaliação da concentração de vários elementos químicos, de modo simultâneo e não destrutivo, com sensibilidade de detecção muito elevada, quantificando na ordem de ppb (partes por bilhão).

Para este trabalho, as análises químicas por FRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X por

energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca Shimadzu, com limite de detecção elevado para os elementos de número atômico entre sódio ($Z = 11$, 23 g/mol) e urânio ($Z = 92$, 238 g/mol).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o monitoramento dos locais selecionados havia disponíveis dois PEM-10 e um PEM-2,5, então foi possível coletar simultaneamente as concentrações de MP_{10} interna e externamente em todas as amostragens, enquanto as concentrações de $MP_{2,5}$ durante os dias 25 e 31 de maio foram coletadas apenas no interior da sala de aula e nos dias 2 e 6 de junho apenas no pátio. Cabe destacar que alternava-se entre as duas salas selecionadas.

As Tabelas 1 e 2 apresentam as concentrações para $MP_{2,5}$ monitoradas interna e externamente, respectivamente, enquanto as Tabelas 3 e 4 trazem as concentrações de MP_{10} . Na Tabela 4 foi apresentado também o índice I/E que é resultante da divisão entre concentrações interna e externa para o MP_{10} , monitoradas simultaneamente nas coletas.

Tabela 1 - Concentrações de $MP_{2,5}$ monitoradas internamente com o PEM-2,5

Data	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	$\Delta m = m_f - m_i$ (mg)	Volume de ar (m ³)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
25/05/2011	96,595	97,002	0,407	2,02	201,48
31/05/2011	103,791	103,842	0,051	2,00	25,50

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 2 - Concentrações de $MP_{2,5}$ monitoradas externamente com o PEM-2,5

Data	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	$\Delta m = m_f - m_i$ (mg)	Volume de ar (m ³)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
02/06/2011	107,706	107,765	0,059	2,00	29,50
06/06/2011	102,118	102,288	0,170	1,90	89,47

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 3 - Concentrações de MP_{10} monitoradas internamente com o PEM-10

Data	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	$\Delta m = m_f - m_i$ (mg)	Volume de ar (m ³)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
25/05/2011	92,973	95,029	2,056	2,02	1017,82
31/05/2011	97,794	97,907	0,113	2,00	56,50
02/06/2011	97,567	97,718	0,151	2,05	73,66
06/06/2011	103,432	103,629	0,197	2,08	94,71

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 4 - Concentrações de MP_{10} monitoradas externamente com o PEM-10

Data	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	$\Delta m = m_f - m_i$ (mg)	Volume de ar (m ³)	Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Índice I/E
25/05/2011	106,188	106,662	0,474	2,00	237,00	4,29
31/05/2011	95,893	95,982	0,089	2,00	44,50	1,27
02/06/2011	96,510	96,611	0,101	2,00	50,50	1,46
06/06/2011	99,330	99,441	0,111	1,90	58,42	1,62

Fonte: Elaboração própria.

Os meses de maio e junho pertencem à estação seca da cidade de São Carlos (correspondente aos meses entre abril e setembro), logo, devido ao baixo índice de chuvas, seriam esperadas altas concentrações de particulados. Porém, as variações observadas nas Tabelas de 1 a 4 não podem ser correlacionadas com a precipitação pluviométrica, pois segundo dados meteorológicos da EMBRAPA (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2013) em nenhuma das datas de coletas registraram-se ocorrência de chuvas. Além disso, acredita-se que a ocorrência de uma forte ventania contribuiu para os incrementos nas concentrações de particulados do dia 25 de maio, que destoou das demais amostragens.

As concentrações internas obtidas foram superiores as concentrações externas em todas as amostragens simultâneas (todos os índices I/E na Tabela 4 foram maiores que 1), indicando que incrementos dentro das salas de aula contribuíram para elevar a concentração de partículas no ambiente, cujos níveis

também sofrem influência da ventilação, temperatura, umidade, entre outros fatores.

A OMS (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE, 2006) estabelece 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ como limite para a concentração média de $MP_{2,5}$ e 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para MP_{10} em amostragens de 24 horas em ambientes externos. Neste trabalho, as amostragens mais longas duraram pouco mais de 4 horas, mas infelizmente não há normas brasileiras para tempos de amostragem inferiores, nem específicas para ambientes internos. Ao comparar as médias obtidas com estas padronizadas, verificou-se que, excetuando a concentração de MP_{10} no dia 31/05/2011, em todas as demais amostragens os valores obtidos extrapolaram os limites.

A análise por FRX dos elementos presentes nestas membranas de teflon utilizadas nos PEM-2,5 e PEM-10 detectaram os seguintes elementos:

- $MP_{2,5}$ interno: Ca, Cu, Fe, K, S
- $MP_{2,5}$ externo: Ca, Cu, Fe, S
- MP_{10} interno: Ca, Cu, Fe, K, S, Si, Ti
- MP_{10} externo: Ca, Cu, Fe, K, S, Si, Ti

Na Tabela 5 encontram-se os percentuais médios dos elementos nas amostras e os índices I/E para a fração MP₁₀ cujos dados internos (Int.) e externos (Ext.) foram obtidos concomitantemente.

Tabela 5 - Médias das porcentagens elementares identificadas no MP_{2,5} e no MP₁₀ por FRX

%	MP _{2,5}		MP ₁₀		I/E
	Int.	Ext.	Int.	Ext.	
Ca	27,04	13,42	25,88	12,46	2,08
Cu	1,64	3,07	0,29	0,61	0,48
Fe	4,14	11,06	3,31	6,62	0,50
K	16,72	0,00	13,20	21,87	0,60
S	50,47	72,45	37,48	22,88	1,64
Si	0,00	0,00	18,62	33,80	0,55
Ti	0,00	0,00	1,21	1,76	0,69

Fonte: Elaboração própria.

Verificou-se que todos os sete elementos detectados no MP₁₀ interno também foram identificados nas amostras externas, enquanto para o MP_{2,5} não foi constatada a presença de silício e titânio em ambos ambientes e de potássio no ambiente externo, sendo importante destacar que as amostragens internas e externas de MP_{2,5} não foram realizadas nas mesmas datas.

Através dos índices I/E calculados para o MP₁₀ é possível notar que apenas cálcio e enxofre apresentaram níveis internos superiores aos externos (índice I/E > 1,0), indicando a presença de fontes emissoras destes dois elementos nas salas de aula.

Para discutir a possível origem dos elementos identificados nas amostras, pode-se recorrer aos inventários de fontes de material particulado obtidos no trabalho de Pozza (2005) para a cidade de São Carlos, em ambientes abertos. Naquele estudo, elencaram-se fontes poluentes para traçar o perfil de cada uma, ou seja, avaliar quais eram os elementos químicos presentes e suas concentrações. Os principais elementos para

os cinco perfis de fontes traçados estão apresentados a seguir.

1. Perfil de emissão veicular: Al, Ca, Fe, K, P, S, Si, Ti, Zn;

2. Perfil de ressuspensão de solo em vias pavimentadas: Al, Ca, Fe, K, P, S, Si, Ti;

3. Perfil de solo: Al, Ca, Fe, P, Si, Ti;

4. Perfil de queima de vegetação rasteira: Ca, Cl, K, S, Si;

5. Perfil de queima de cana-de-açúcar: Ca, Cl, Cu, Fe, K, Si, Zn;

O Quadro 1 resume as possíveis fontes emissoras de material particulado externas às salas de aula, considerando os perfis acima e a numeração dada a eles como legenda.

Quadro 1 - Possíveis fontes externas emissoras dos elementos identificados por FRX

Elemento identificado	Fontes externas
Cálcio (Ca)	1, 2, 3, 4, 5
Cobre (Cu)	5
Ferro (Fe)	1, 2, 3, 5
Potássio (K)	1, 2, 4, 5
Enxofre (S)	1, 4
Silício (Si)	1, 2, 3, 4, 5
Titânio (Ti)	1, 2, 3

Fonte: Elaboração própria.

Com relação às fontes internas, na literatura consultada não foram encontrados perfis de fontes em ambientes escolares para a cidade de São Carlos ou da região. Algumas especulações podem ser feitas, por exemplo, o cálcio que foi o 2º elemento de maior porcentagem obtida, além de poder ser proveniente de várias fontes externas, também está presente na composição do giz utilizado pelos professores nestas salas de aula.

Outra informação relevante foi obtida pela análise de membranas de teflon limpas que identificou enxofre (em porcentagens superiores a 96%) na composição das mesmas, e este fato pode justificar os altos níveis deste elemento obtidos para todas as frações de MP. Além disto, no quarteirão

onde se localiza a escola em estudo há dois pontos de ônibus e sendo o enxofre um relevante componente do diesel, a emissão destes veículos nos arredores pode influir significativamente na qualidade do ar.

5 CONCLUSÃO

As concentrações médias obtidas para as frações $MP_{2,5}$ e MP_{10} superaram os limites previstos pela OMS ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente) em 11 das 12 membranas utilizadas no trabalho, obtendo-se em todos os monitoramentos realizados simultaneamente dentro e fora das salas de aula índices I/E superiores à 1,0, indicando que o ambiente interno está mais contaminado por particulados do que o externo.

A análise química por FRX do MP coletado identificou sete elementos: Ca, Cu, Fe, K, S, Si e Ti, que provavelmente são provenientes de emissão veicular (destacando-se os veículos a diesel), ressuspensão de solo, queimas de vegetação rasteira e de cana-de-açúcar, além de fontes internas como o giz que é composto por cálcio, elemento cuja porcentagem obtida foi bastante elevada.

NOMENCLATURA

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

FRX: Fluorescência de raios-X.

MP: Material particulado.

$MP_{2,5}$: Fração do material particulado total em suspensão correspondente às partículas de diâmetro aerodinâmico médio de $2,5 \mu\text{m}$.

MP_{10} : Fração do material particulado total em suspensão correspondente às partículas de diâmetro aerodinâmico médio entre $2,5$ e $10 \mu\text{m}$.

OMS: Organização Mundial de Saúde.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **RE 9**: qualidade do ar ambiental interior. Brasília, 2003. 10 p.

BRICKUS, L. S. R.; AQUINO NETO, F. R. A qualidade do ar de interiores e a química. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 65-74, 1999.

COMIN, T. T. **Monitoramento ambiental em uma escola da cidade de São Carlos-SP: ênfase em qualidade do ar interior**. 2012. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Dados meteorológicos da cidade de São Carlos**. Disponível em: <<http://www.cppse.embrapa.br/dados-meteorologicos>>. Acesso em: 09 mai. 2013.

MENDELL, M. J.; HEATH, G. A. Do indoor pollutants and thermal conditions in schools influence student performance? A critical review of the literature. **Indoor Air**, Dinamarca, v. 15, p. 27-52, 2005.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**: Global update 2005. Copenhagen, 2006. 22 p.

POZZA, S. A. **Identificação das fontes de poluição atmosférica na cidade de São Carlos-SP**. 2005. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

TURIEL, I.; HOLLOWELL, C. D.;
MIKSCH, R. R.; RUDY, J. V.; YOUNG, R.
A. The effects of reduced ventilation on
indoor air quality in an office building.
Atmospheric Environment, v. 17, p. 51-64,
1983.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP e ao CNPq pelo aporte
financeiro para a realização deste trabalho.



ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO MENOR QUE 2,5 μm EM AMBIENTES INTERNO E EXTERNO DE BIBLIOTECAS

G.M. DA SILVA¹, R.A.L. SANTOS¹, M. A. M. COSTA¹, J.A.C. JUNIOR², M. P. FELIZZARDO³, A. J. D. SOUZA¹, M. L. AGUIAR³

¹Universidade Estadual Paulista, UNESP de Itapeva

²Universidade Estadual Paulista, UNESP de Guaratinguetá

³Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

**e-mail: gmacedo93@gmail.com*

RESUMO

Em bibliotecas é importante a boa qualidade do ar interno, devido principalmente à conservação do acervo e o conforto e segurança dos usuários (BRANDL, 2011). O estudo da qualidade do ar em ambientes internos é de suma importância para se medir e controlar o bem estar e conforto ambiental de seus ocupantes. Um dos parâmetros essenciais de análise da QAI é avaliar a concentração de material particulado dispersos no ar com atenção às partículas finas menores que 2,5 μm , essas apresentam maior incidência de riscos à saúde humana, uma vez que podem se alojar nos pulmões, dentre outros efeitos prejudiciais ao homem. Este trabalho objetivou avaliar a qualidade do ar em bibliotecas públicas como: Biblioteca Municipal Prof^ª Josina Vasques Ferrari e na biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), ambas em Itapeva; além da biblioteca comunitária da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) entre os meses de março e maio de 2012. Foram coletados dados para verificar se a concentração de material particulado naqueles ambientes oferecia riscos aos usuários. O equipamento utilizado para amostragem de partículas em tempo real foi o DataRam 4 (Modelo DR 4000). As médias obtidas daquelas concentrações nos ambientes internos e externos apresentaram valores dentro do limite proposto pela OMS (Organização Mundial de Saúde), fixado em 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com exceção do quinto piso da biblioteca comunitária da UFSCar, onde a concentração média de partículas ficou em 25,30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

1 INTRODUÇÃO

O ar que inalamos contém partículas de diversos tamanhos e composições, incluindo poeiras minerais, metais, sais, nitratos, compostos orgânicos, carbono elementar, bem como poluentes orgânicos e inorgânicos; a abundância destes componentes atmosféricos são espacialmente

variáveis, alguns componentes são emitidos diretamente para a atmosfera por fontes naturais enquanto outros são resultados de nucleação heterogênea e condensação de precursores gasosos (DONGARRÀ *et al.*, 2010). Atualmente estudos sobre qualidade do ar estão recebendo maior atenção mundial, pois as partículas aerossóis PM_{2,5}, ou seja, material particulado de tamanho 2,5 μm

possuem maior potencial de efeito adverso sobre a saúde dos seres humanos, especialmente sobre a população que vive em áreas urbanas afetadas pela poluição veicular e industrial.

Quando nos referimos a partículas estamos tratando de material sólido de diâmetros variados, sendo que quanto menor for o diâmetro da partícula maior é o cuidado que devemos ter em relação à devida coleta deste material para evitar riscos ao sistema respiratório humano em geral e ao meio ambiente.

Uma recente linha de pesquisa neste ramo trata sobre o tema qualidade do ar interno (QAI), uma vez que uma pessoa em média gasta mais de 80% do seu dia em um ambiente interno seja em casa ou no local de trabalho, um edifício público, um veículo, uma biblioteca (SARAGA et al, 2011). Na literatura, encontramos estudos relacionados à qualidade do ar interior em casas, museus, teatros, salas de aula, escritórios, edifícios e bibliotecas a qual é o tema central deste trabalho.

Em bibliotecas é de suma importância a boa qualidade do ar interno, devido principalmente à conservação do acervo (obras de arte, livros, documentos especiais) além do conforto e segurança dos usuários (BRANDL, 2011). As obras armazenadas em uma biblioteca estão expostas e ameaçadas por um número de diferentes fatores físicos e biológicos, o material particulado é particularmente prejudicial para documentos de papel, pois pode alterar sua composição química, ocasionando lentamente a degradação deste material.

Estudos sobre qualidade do ar interno em bibliotecas são recentes no mundo acadêmico, em geral a bibliografia encontrada trata sobre concentração de compostos orgânicos voláteis, pesquisas sobre concentração de particulados são escassas.

Um fator primordial para análise da qualidade do ar interno é a presença de pessoas no recinto; atividades como espirro, fala, tosse e circular pelo ambiente podem gerar material particulado. Outros fatores fundamentais compreendem a existência de flores, plantas, produtos alimentícios, animais, poeira doméstica, tecidos, tapetes, móveis de madeira, fotocopiadoras, computadores; variáveis correspondentes ao clima do ambiente, estação do ano, temperatura, localização geográfica do prédio e características do ambiente externo também são consideradas no estudo da QAI.

2OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi realizar a amostragem de material particulado em ambientes externos e internos de bibliotecas, com o propósito de verificar a qualidade do ar nos ambientes amostrados. Os dados foram analisados de acordo com a concentração e diâmetro das partículas.

2.2 Objetivos Específicos

- Amostrar a Biblioteca Pública Municipal Prof^a. Josina Vasques Ferrari, em Itapeva;
- Amostrar a Biblioteca Comunitária da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar);
- Amostrar a Biblioteca do campus UNESP, em Itapeva.

3MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

Para as medições de material particulado, neste trabalho foi utilizado o equipamento DataRam 4. Esse equipamento permite medir a concentração de material particulado em aspensão no ar e avaliar as

seguintes variáveis: tamanho de partícula, temperatura do ar e umidade. Tais dados podem ser observados em seu visor frontal em tempo real de coleta, permitindo o seu respectivo acompanhamento. Os limites de abrangência que esse equipamento mede são: faixa diametral da partícula de 0 a 4 μm , temperatura de 0 a 600, umidade relativa de 0 a 100% (não condensado a 250 $^{\circ}\text{C}$), permitindo o usuário selecionar o intervalo de tempo desejado de coleta de partículas. Neste estudo, foi utilizado um intervalo de tempo igual a 15 segundos para a coleta das partículas.

Para amostragens em ambientes fechados como salas, escritórios, casas, bibliotecas, escolas, entre outros, recomenda-se que a entrada do bocal de amostragem se encontre a uma distância mínima da parede de 20 à 30 cm. É indicado que o equipamento realize monitoramento do ar no centro do ambiente, longe de correntes de ar (exaustores, ventiladores) de modo que os dados sejam representativos.

Neste trabalho foi utilizado dois acessórios acoplados ao DataRam 4 (Figura 1): um seletor de partículas $\text{PM}_{2,5}$ (Figura 1a) e uma entrada de amostragem omnidirecional (Figura 1b).

Figura 1 -DataRam 4 e os seus acessórios: (a) Seletor de partículas, (b) Entrada de Amostragem Omnidirecional



3.2 Amostragens

As amostragens foram realizadas em ambientes internos e externos das diferentes bibliotecas propostas neste trabalho. As amostras foram coletadas com o bocal de entrada de particulados (sonda omnidirecional) estando acima de 1m da superfície conforme manual do equipamento DataRam 4. Para amostragem deve-se evitar dias de precipitação, pois com a umidade as partículas tendem a ter seu diâmetro alterado pela presença de gotículas de água.

3.2.1 Biblioteca Pública Municipal Prof^a Josina Vasques Ferrari

Localizada no município de Itapeva-SP, a biblioteca está instalada na Estação Cultura Newton de Moura Müzel, sua entrada pode ser observada na figura 2. Possui uma área total de 548 m^2 , divididos entre o piso e dois mezaninos, recebe em média 120 pessoas por dia.

A biblioteca conta com cerca de 20.000 títulos em seu acervo e, em 2011, registrou 27.774 atendimentos.

A biblioteca se situa entre duas vias de intenso tráfego de veículos. Com o objetivo de verificar o efeito desta movimentação intensa realizaram-se duas medições, sendo uma no ambiente interno e uma no externo, compreendendo os dias 14 e 20 de março de 2012.

Figura 2 - Vista da biblioteca municipal de Itapeva



3.2.2 Biblioteca Comunitária da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

A biblioteca, representada na Figura 4, localiza-se no campus da UFSCar na cidade de São Carlos-SP, Rodovia Washington Luiz, km 235. Possui uma área total de 9000 m², divididos entre 5 pisos, recebe em média 2000 pessoas por dia.

Figura 3 - Vista da biblioteca comunitária da UFSCar



De acordo com a divisão da biblioteca, tem-se que o primeiro piso é direcionado à administração e recepção da mesma. Enquanto os demais são responsáveis pela alocação do acervo e disponibilização de mesas para estudo.

De acordo com as normativas para essa área, foram realizadas oito medições internas (duas amostragens no piso 1, três no piso 2 e uma para os restantes) e uma externa respectivamente no período de 30 à 31 de março e 02 à 03 de abril de 2012, devido o fato da biblioteca ser dividida entre pisos consideramos a área para cálculo do número de amostras de 4500 m².

3.2.2 Biblioteca do Campus UNESP em Itapeva

A biblioteca, representada na Figura 5, localiza-se no campus da UNESP em Itapeva-SP, Rua Geraldo Alckmin, 519. Possui uma área total de 268,74 m², divididos entre 2 pisos, recebe em média 170 pessoas por dia.

Figura 4 - Vista da biblioteca do campus UNESP em Itapeva



A biblioteca da universidade é dividida em dois pisos. Mas somente um é direcionado ao uso dos alunos, o segundo é responsável pela administração.

Para essa medida de área, a norma recomenda uma medição para cada ambiente, assim foi realizada uma medição interna e uma externa no dia 10 e 11 de maio de 2012. Em média as amostras ocorreram das 15:00 às 18:00 horas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são divididos para cada dia de amostragem e expressos por meio de gráficos.

4.1 Biblioteca Pública Municipal Prof^a Josina Vasques Ferrari

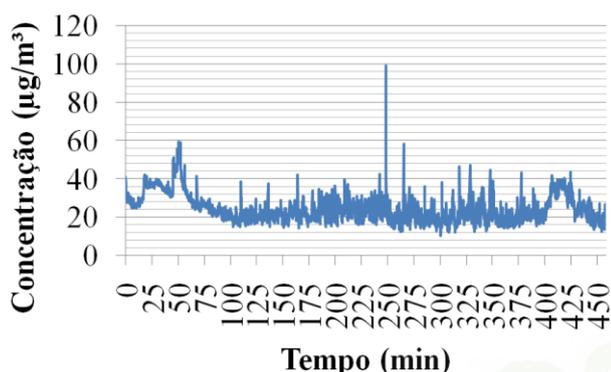
A biblioteca localiza-se numa área de intensa emissão de particulados, ao lado de duas rodoviárias, e cercada por ruas movimentadas. Em seu interior há cerca de 15 computadores e três impressoras, grandes fontes emissoras de material particulado.

4.1.1 Ambiente Interno

No dia 14 de março de 2012 foram coletados dados de material particulado pelo DataRam 4 no ambiente interno da biblioteca

no período de 10:26 e 18:04 horas, os valores de concentração durante o tempo total de coleta se encontram na figura 5.

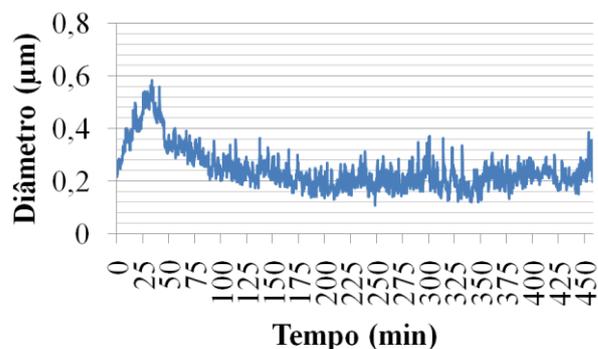
Figura 5 - Concentração de material particulado obtido no ambiente interno da biblioteca municipal de Itapeva



Os resultados foram abaixo dos padrões da Organização Mundial de Saúde (OMS) de 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de concentração média diária, a média obtida foi de 24,31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Em 64 % do tempo total a amostragem concentrou-se na faixa de 0 a 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. O valor máximo emitido foi de 99,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, esse pico foi atingido no período de retorno dos funcionários do horário de almoço, bem como há maior movimentação dos usuários no setor de acesso à internet. Nota-se que há um padrão constante de emissão.

A figura 6 mostra a variação do diâmetro das partículas no intervalo de tempo amostrado. A maior faixa concentrou-se entre 0,1 a 0,3 μm . O diâmetro médio foi de 0,24 μm e o diâmetro mínimo foi de 0,11 μm . Percebe-se números diametrais exclusivamente na faixa compreendida a partículas ultrafinas as quais são as mais danosas a saúde humana, podendo atingir os alvéolos pulmonares, principalmente se as emissões forem acima dos padrões permitidos para essa faixa.

Figura 6 - Variação diametral do material particulado obtido no ambiente interno da biblioteca municipal de Itapeva

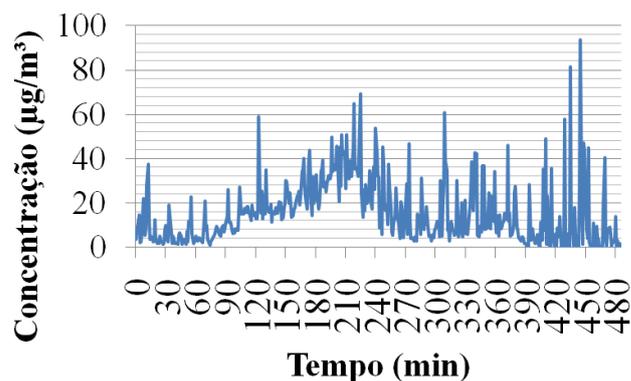


4.1.2 Ambiente Externo

No dia 20 de março de 2012 o ambiente externo da biblioteca municipal de Itapeva foi amostrado, entre 09:53 e 17:58 horas. Os resultados de concentração de particulados pelo tempo total amostrado são expressos na figura 7.

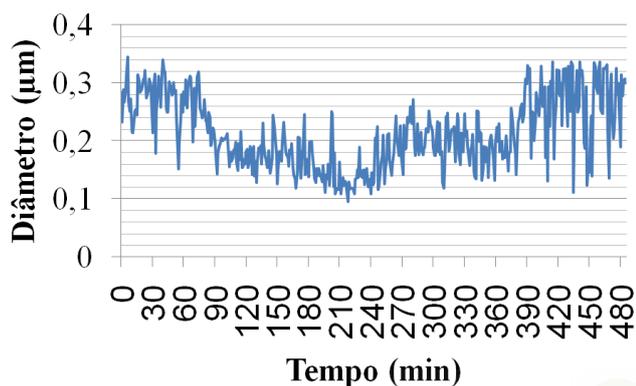
Há dois picos de concentração de particulados, situados entre o meio dia e ao final da tarde (fim do horário comercial) devido à maior circulação de veículos, coincidindo entre os períodos de pico do ambiente interno. A concentração máxima registrada foi de 93,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a média do ambiente externo foi de 15,66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Os valores estão de acordo com os limites de emissão.

Figura 7 - Concentração de material particulado obtido no ambiente externo da biblioteca municipal de Itapeva



A figura 8 mostra a variação diametral das partículas pelo tempo de amostragem.

Figura 8 - Variação diametral do material particulado obtido no ambiente externo da biblioteca municipal de Itapeva



Em geral, no ambiente externo o comportamento das partículas apresentou uma frequência quase absoluta entre a faixa diametral de 0,1 a 0,35 µm. O diâmetro mínimo foi de 0,09 µm e o máximo de 0,34 µm. A média obtida foi de 0,21 µm. Os maiores valores foram para os períodos da manhã e final da tarde. Cabe lembrar que para essa faixa de tamanho encontrado, classificam-se as partículas danosas a saúde humana.

4.2 Biblioteca Comunitária da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

A descrição dos componentes principais de emissão de particulados é citada no trabalho de Ito (2007), segundo o autor a biblioteca conta com 128 computadores, 14 impressoras e 2 máquinas fotocopiadoras. A biblioteca localiza-se em frente à avenida principal (Av. Biblioteca Comunitária) onde há intensa circulação de veículos e ônibus, ao redor da biblioteca há uma arborização favorável, vale ressaltar que o campus da UFSCar compreende a uma área cercada por

árvores, onde a natureza sobressai no aspecto visual.

De forma de melhor visualização dos resultados apresentados pela Biblioteca Comunitária da UFSCar, as figuras 9 e 10 representam os valores de concentração e diâmetro de partículas provenientes de cada ambiente amostrado da biblioteca, já que a mesma é composta por cinco pisos. Além desses cinco pisos, também foi efetuada uma amostragem no ambiente externo da biblioteca.

Através das amostragens realizadas no Piso 1, observa-se que as maiores concentrações ocorrem no período da manhã, durante o intervalo de aula dos alunos da UFSCar, neste período há maior movimentação da biblioteca devido à constante entrada e saída dos alunos. Existem muitos computadores e fotocopiadoras na seção de Administração neste piso, o que contribui na emissão de material particulado. A concentração máxima amostrada foi de 33,3 µg/m³ e a média de 16,04 µg/m³, estando este valor dentro do padrão da OMS. Neste mesmo piso, as partículas apresentam uma frequência de 83% entre diâmetros na faixa de 0,25 a 0,3 µm. O diâmetro máximo obtido foi de 0,33 µm e mínimo de 0,23 apresentando uma média de 0,27 µm.

Figura 9 - Comparação entre as concentrações de particulados emitidos para cada ambiente amostrado da Biblioteca Comunitária da UFSCar

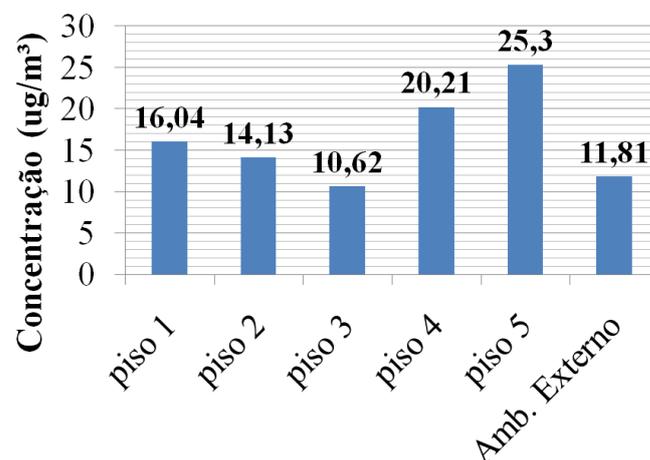
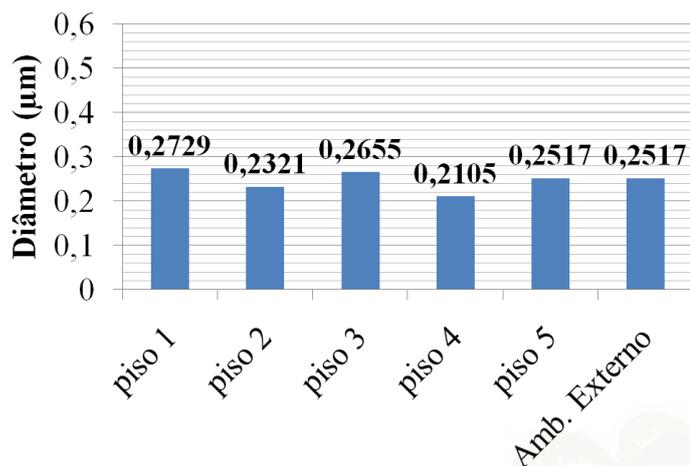


Figura 10 - Comparação entre as médias diametrais de particulados emitidos para cada ambiente amostrado da Biblioteca Comunitária da UFSCar



No Piso 2, houve variações da concentrações significativas em dois períodos, primeiramente no intervalo de aula dos alunos da universidade, e depois em um momento em que houve uma visita à biblioteca por crianças de escolas infantis da cidade de São Carlos. Durante o período da visita, as crianças se concentraram na Gibiteca, que é uma área designada a gibis/literatura infantil que está presente neste mesmo piso. A concentração máxima obtida foi de 65,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a média registrada foi de 14,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A maior frequência de diâmetros de partículas no intervalo de tempo amostrado foi na faixa de 0,2 a 0,3 μm . O diâmetro máximo coletado foi de 0,41 μm , mínimo de 0,13 μm , a média diametral foi de 0,23 μm .

Através das análises gráficas dos dados das amostragens, tem-se que o pico de concentração no Piso 3 ocorreu no final da tarde (término do período de aulas), considerando que a biblioteca fica aberta até as 22:00 horas, onde os alunos tendem a ir a biblioteca estudarem. É importante ressaltar que neste piso existem salas com fotocopiadoras (fontes de emissão de MP). A

concentração máxima registrada foi de 21,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e a média obtida neste piso foi de 10,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Os diâmetros de partículas deste piso se distribuem em maior frequência na faixa de 0,2 a 0,3 μm . O diâmetro máximo amostrado foi de 0,41 μm , mínimo de 0,20 μm , a média obtida foi de 0,27 μm . A média diametral encontrada no piso 3 é a mesma registrada no piso 1.

Devido a amostragem no Piso 4 ter início no fim da tarde, observa-se pelo gráfico que há um pico inicial devido à maior circulação de pessoas. A concentração máxima obtida foi de 33,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e média de 20,21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ressaltando que este piso apresentou maior média em relação aos anteriores provavelmente por ser uma área destinada em sua maior parte à arquivos, livros mais antigos e dicionários (obras retiradas com menor frequência da biblioteca). O diâmetro de partícula neste piso apresentou valores com maior frequência entre 0,15 a 0,25 μm . O diâmetro máximo obtido foi de 0,29 μm , mínimo de 0,15 μm e média de 0,21 μm . Como já discutido acima, o valor médio de diâmetro de partícula apresentou menor valor comparado aos pisos anteriores. As obras antigas contidas neste piso são responsáveis por maior parte do material particulado emitido ao ambiente.

Na amostragem realizada no Piso 5, tem-se que a maior frequência ocorreu na faixa de 20 a 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A concentração máxima registrada foi de 36,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e a média obtida de 25,30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Percebemos que este piso ultrapassou o padrão de emissão da Organização Mundial da Saúde (25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); sendo este piso composto exclusivamente por estantes de arquivos e documentos antigos seria um dos motivos de maior taxa de emissão de particulados.

Os diâmetros de partículas se concentraram quase que totalmente na faixa de 0,2 a 0,3 μm . O diâmetro máximo coletado foi de 0,3 μm , mínimo de 0,21 μm , a média

diametral foi de $0,25 \mu\text{m}$. Comparando com a Biblioteca Municipal de Itapeva, pode-se perceber que as partículas mantiveram uma faixa diametral semelhante. Ressaltando que, para esta faixa de tamanho de partícula (partículas ultrafinas), quando inaladas trazem danos prejudiciais aos ocupantes do ambiente.

Com relação às amostragens realizadas no ambiente externo ao da biblioteca a concentração máxima obtida foi de $28,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e média de $11,81 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tendo a mesma sendo realizada em um sábado. Na literatura de Nascimento (2008) a concentração média de material particulado $\text{PM}_{2,5}$ registrado no ambiente externo da Biblioteca Comunitária de São Carlos é de $7,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, assim como discutido no piso 5 (seção anterior) pouco pode-se discutir com um único valor a ser comparado.

As maiores frequências de diâmetros de partículas se concentraram na faixa de $0,2$ a $0,3 \mu\text{m}$. O diâmetro máximo registrado foi de $0,31 \mu\text{m}$, mínimo de $0,19 \mu\text{m}$ e média obtida de $0,25 \mu\text{m}$. Comparando ao ambiente externo amostrado na biblioteca municipal e biblioteca do campus UNESP em Itapeva, onde obtiveram as respectivas concentrações médias $\text{PM}_{2,5}$ de $0,21$ e $0,27 \mu\text{m}$, temos que o valor amostrado em São Carlos mostrou ter comportamento semelhante as demais instituições. As três bibliotecas estudadas neste trabalho apresentaram tamanho de partículas nocivas ao ser humano.

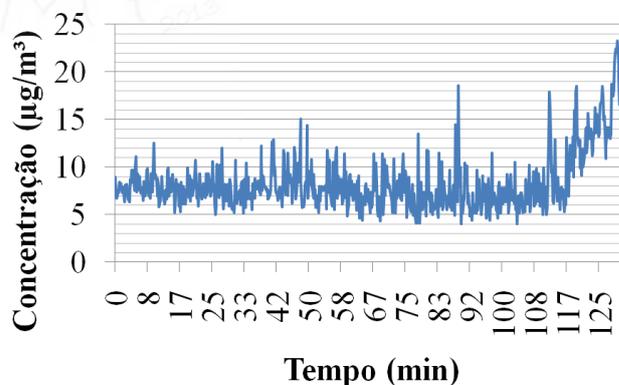
4.3 Biblioteca do Campus UNESP em Itapeva

A biblioteca da UNESP em Itapeva encontra-se em um terreno de superfície mais elevada em relação ao município, a biblioteca é cercada por árvores e encontra-se ao lado do estacionamento do campus, onde há intensa movimentação de carros. No interior da biblioteca há cerca de 10 computadores, fontes de emissão de material particulado.

4.3.1 Ambiente Interno

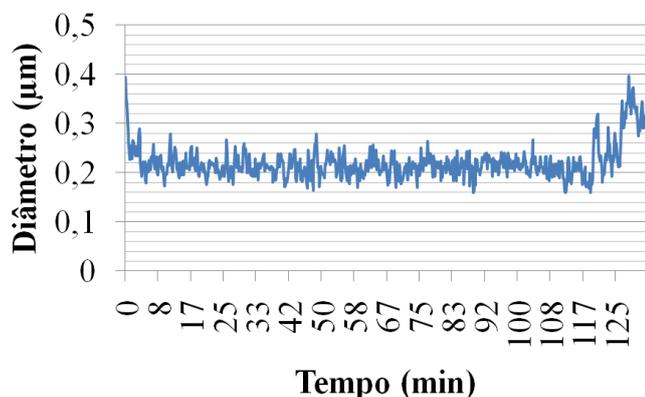
Através das análises dos dados, pela figura 11, pode-se perceber que os maiores valores de concentração no ambiente interno da biblioteca ocorreram no final da tarde (minutos antes do fechamento da biblioteca), onde há maior movimentação de alunos em relação à arrumação de material para saída da biblioteca. Em 78% do tempo de amostragem as partículas se concentraram na faixa de 5 a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. O valor máximo registrado de concentração de particulado foi de $23,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e média de $8,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Temos que nesta biblioteca os dados amostrados estão de acordo com o padrão OMS, de média diária de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para concentrações $\text{PM}_{2,5}$.

Figura 11 - Concentração de material particulado obtido no ambiente interno da biblioteca da UNESP em Itapeva



O diâmetro das partículas teve maior frequência na faixa diametral de $0,15$ a $0,25 \mu\text{m}$, como pode ser visto na figura 12. O diâmetro máximo coletado foi de $0,40 \mu\text{m}$, mínimo de $0,16 \mu\text{m}$ e média de $0,22 \mu\text{m}$. Realizada esta amostragem e comparando com a Biblioteca da UFSCar, tem-se que as duas tiveram comportamentos semelhantes. Tanto para dados de concentração quanto para dados da variação diametral das partículas.

Figura 12 - Variação diametral do material particulado obtido no ambiente interno da biblioteca da UNESP em Itapeva

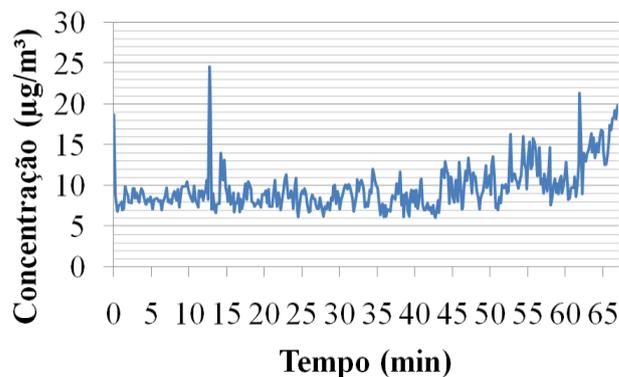


4.3.1 Ambiente Externo

A amostragem realizada no ambiente externo ao da biblioteca da UNESP Itapeva teve a maior concentração registrada de $24,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ocorreu as 16:16 horas, como pode ser analisado na figura 13. Provavelmente pelo fato de maior locomoção dos veículos devido ao término da primeira aula da tarde. A média obtida de concentração de particulados foi de $9,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Os valores obtidos no ambiente externo foram excelentes, uma vez que a maior concentração está dentro dos limites de emissão impostos pela OMS.

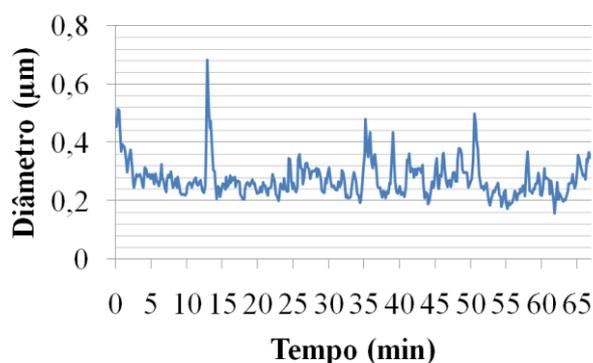
Comparando ao resultado de concentração média $\text{PM}_{2,5}$ registrado pelo ambiente externo da biblioteca municipal de Itapeva ($15,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$) temos que o valor obtido no ambiente externo da biblioteca da UNESP está bem abaixo, fatores como localização (nível mais elevado), menor tráfego veicular comparado a biblioteca municipal, arborização adequado do ambiente, são alguns fatores que contribuem para menores emissões de particulados.

Figura 13 - Concentração de material particulado obtido no ambiente externo da biblioteca da UNESP em Itapeva



A maior frequência de diâmetros de partículas concentrou-se na faixa de 0,2 a 0,4 μm , como pode-se perceber pela figura 14. O diâmetro máximo amostrado foi de 0,68 μm , mínimo de 0,16 μm e média de 0,27 μm . Os efeitos danosos causados pela inalação de partículas no ambiente externo da biblioteca da UNESP apresentam menores riscos comparados a biblioteca municipal, pois os tamanhos de partículas amostradas neste ambiente tem a possibilidade de serem expectoradas após inalação.

Figura 14 - Variação diametral do material particulado obtido no ambiente externo da biblioteca da UNESP em Itapeva



5 CONCLUSÃO

Com este trabalho avaliou-se a qualidade do ar em ambientes internos e

externos das bibliotecas, ressaltando que para faixa de diâmetro menor que 2,5 μm há poucos estudos encontrados na literatura para amostragem em tempo real. Com o propósito de quantificar as concentrações de material particulado nos ambientes, a partir disto conclui-se que:

- A biblioteca municipal de Itapeva está no limite de concentração de particulados segundo o recomendado pela OMS (25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), apresentando valor médio de 24,31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em seu ambiente interno. Para externo a concentração média foi de 15,66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A média dos diâmetros de partículas apresentou pouca variação entre os ambientes, sendo esses: 0,24 μm no interno e 0,21 μm para externo.

- O piso 5 da biblioteca comunitária da UFSCar ultrapassou o limite de emissão imposto pela OMS.

- A biblioteca da UNESP em Itapeva apresentou os melhores padrões de emissão de particulados, uma série de fatores implica nesse resultado tais como: localização, livros mais novos comparados as outras bibliotecas, menor número de variáveis externas de emissão de particulados em relação as demais bibliotecas amostradas, menor número de usuários.

NOMENCLATURA

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

PM_{2,5} – *Particulate Matter of size 2,5 μm*

QAI – Qualidade do Ar Interno

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UNESP – Universidade Estadual Paulista

OMS – Organização Mundial de Saúde

REFERÊNCIAS

BRANDL, J. M. A. H.. **Bioaerosols in Indoor Environment - A Review with Special Reference to Residential and Occupational Locations.** *The Open Environmental & Biological Monitoring Journal*, Switzerland, v. 4, p. 83-96, 2011.

DONGARRÀ G.; MANNO E.; VARRICA D.; LOMBARDO M.; VULTAGGIO M.. **Study on ambiente concentrations of PM₁₀, PM_{10-2,5}, PM_{2,5} and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates.** *Atmospheric Environment* 44, p. 5244-5257, 2010.

ITO, L. X.. **Monitoramento da qualidade do ar de ambientes internos - Bibliotecas.** 2007. 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Ufscar, São Carlos, 2007.

NASCIMENTO, G. C.. **Avaliação da qualidade do ar em ambientes internos: Salas de aulas.** 2008. 156 f. Trabalho de Conclusão (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SARAGA, D.; PATERAKI, S.; PAPADOPOULOS, A.; VASILAKOS, Ch.; MAGGOS, Th.. **Studying the indoor air quality in three non-residential environments of different use: A museum, a printery industry and an office.** *Building and Environment*, Greece, v. 46, p. 2333-2341, May 2011.

AGRADECIMENTOS

FAPESP, Brasil (Projeto Temático número 08/04490-4).

DESENVOLVIMENTO DE UM PROGRAMA EM EXCEL/VBA PARA DETERMINAÇÃO DO REGIME DE ESCOAMENTO EM COLUNA BOLHA ATRAVÉS DE MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA

P. C. STULP^{1*}, C. L. MARTINS¹, C. D. F. DE JESUS², M. F. P. MOREIRA¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química, Toledo-PR

²CNPEM | CTBE – Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol, Campinas-SP

*e-mail: pamelastulp@hotmail.com

RESUMO

As colunas bolha são equipamentos que utilizam o contato contínuo entre uma fase líquida e uma fase gasosa dispersa, promovendo uma dinâmica complexa do escoamento entre as fases. Conhecer a fluidodinâmica da operação, ou seja, saber o regime de escoamento em que se está operando é de fundamental importância para o controle da operação. O objetivo deste trabalho era desenvolver um programa computacional no software Excel/VBA[®] que, a partir da interface RS-232 do multímetro utilizado no trabalho, coletasse os dados de capacitância e informasse o regime de escoamento presente no equipamento de coluna bolha experimental. Foram utilizados o ar e a água como fluidos. Verificou-se que, para o caso do multímetro utilizado, o menor valor de intervalo de tempo de solicitação de uma nova medida de capacitância do sistema ao multímetro é de 0,25s. Para todas as condições testadas verificou-se que o programa informou corretamente o regime de escoamento presente na coluna bolha.

1 INTRODUÇÃO

Colunas bolha são equipamentos de contato em que um gás ou uma mistura de gases sob a forma de uma fase dispersa de bolhas se move numa fase líquida contínua (MENA, 2005). A identificação do regime de escoamento dentro da coluna bolha é fundamental para possibilitar que haja melhorias nos desempenhos dos equipamentos e previsão de resultados operacionais.

Há três tipos de regimes que podem ser encontrados no escoamento gás-líquido. O regime homogêneo é encontrado a baixas velocidades de gás quando o gás do aspersor é distribuído uniformemente. O regime heterogêneo, por outro lado é encontrado a

altas taxas do fluxo de gás. E, esses dois regimes são separados por um regime de transição caracterizado pelo o desenvolvimento de padrões locais de circulação do líquido (POTRICH, 2011).

O método de identificação de escoamento mais comum é o visual. A partir da observação visual é possível relacionar os regimes de escoamento à capacitância do sistema como indicam os trabalhos realizados por Moreira (2004), Potrich (2011) e Fornari (2012).

O objetivo deste trabalho é desenvolver um programa computacional no software Excel/VBA[®] que identifique o regime de escoamento em uma coluna bolha ar-água utilizando as informações de capacitância do sistema.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

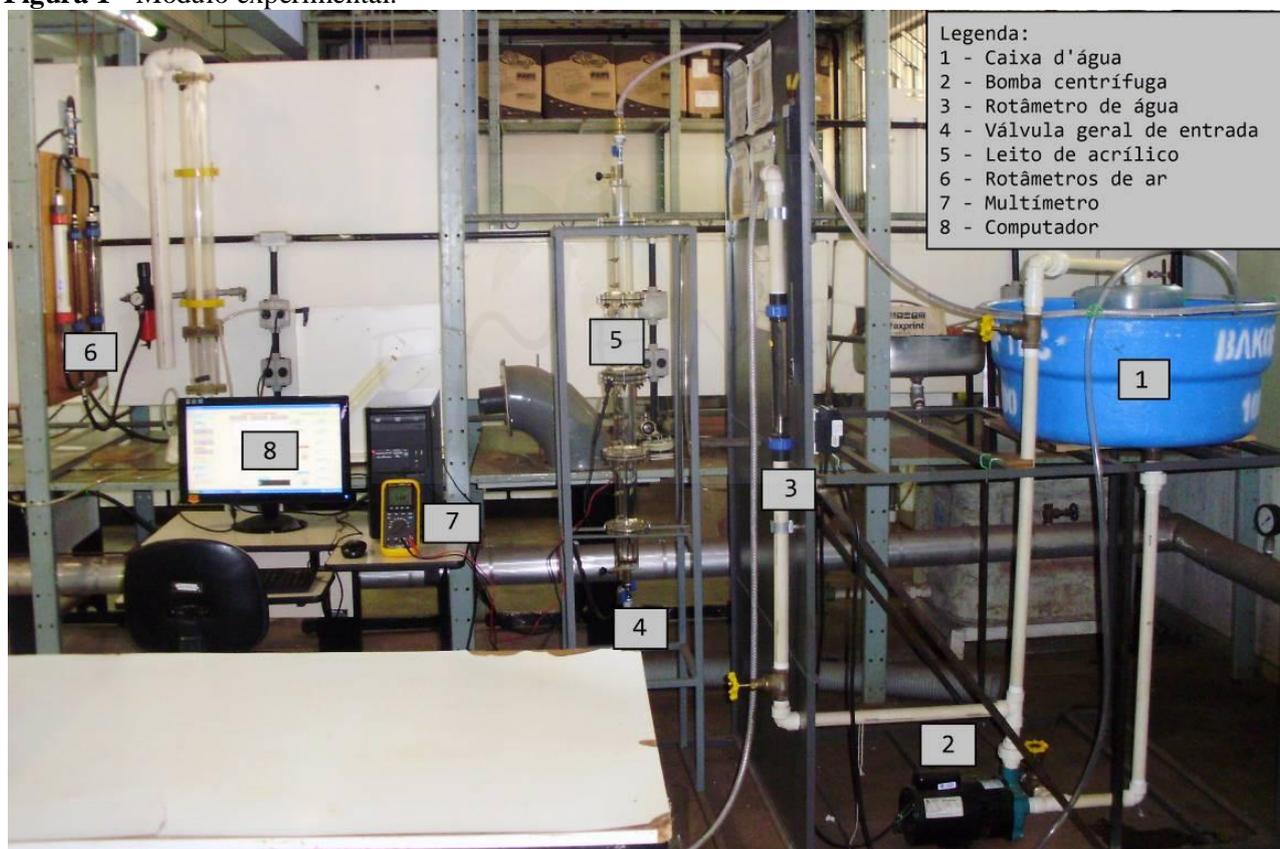
2.1 Materiais

O aparato experimental utilizado no estudo está apresentado a seguir na Figura 1.

Esse módulo consiste de uma caixa d'água para a armazenagem de água até a passagem pela bomba centrífuga monofásica de 1HP (Mod.: ECS-100M), passada pela bomba a água se encaminhava, através da

tubulação, até a medição da vazão pelo rotâmetro (Conaut, Mod. 440, para água, de 1 a 10 $L \times min^{-1}$). Antes de entrar na coluna de acrílico, de 1 m de altura e 5 cm de diâmetro, as linhas de água e ar eram misturadas. A linha de ar era proveniente do compressor, o ar passava pela válvula reguladora de pressão e por dois rotômetros Conaut Mod. 400 de 1 a 10 $NL \times min^{-1}$ e Mod. 440, de 10 a 100 $NL \times min^{-1}$.

Figura 1 - Módulo experimental.



Fonte: Fornari (2012).

O multímetro Minipa, de modelo ET-2800, era conectado ao computador através da interface RS-232 ao capacitor de placa circular dispostos dentro da coluna bolha, conforme pode ser visualizado pela Figura 2.

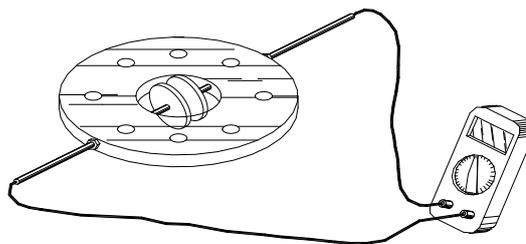


Figura 2 – Esquema do Capacitor.

Fonte: Fornari (2012).

2.2 Métodos

2.2.1 Procedimento experimental para operação da coluna e coleta de dados

Inicialmente a caixa d'água foi enchida, foram conectados os cabos do multímetro ao capacitor localizado dentro da coluna bolha (Figura 2). O multímetro foi ligado e conectado ao computador através da interface RS-232 e então o software foi inicializado. Ajustadas as vazões de ar e de água, foi solicitado através do software que os dados de capacitância fossem adquiridos.

2.2.2 Desenvolvimento do Programa

O desenvolvimento foi realizado partindo-se de uma pesquisa bibliográfica na internet e também com o uso dos conhecimentos de programação dos autores do trabalho. Além disso, realizaram-se análises do trabalho desenvolvido por Fornari (2012) e interpretou-se o protocolo do multímetro obtido na internet.

2.2.3 Determinação do menor intervalo de tempo para a coleta de dados

Para a determinação do intervalo de tempo ótimo entre a coleta de dados utilizou-se o módulo experimental demonstrado pela Figura 1 em que, fazendo alteração do intervalo de tempo de leitura no programa em Excel/VBA coletaram-se dados experimentais de capacitância em relação ao tempo, em duplicata, e foram gerados gráficos. A análise destes permitiu a obtenção do melhor intervalo de tempo e este passou a fazer parte da programação. Foram testados os intervalos de tempo 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30s para o envio de solicitação de novos dados ao multímetro por parte do programa computacional. Todos os experimentos foram realizados com réplicas.

2.2.4 Comparação da resposta do programa computacional com identificação visual do regime de escoamento

Foi verificada a eficácia do programa nas temperaturas de 27 e 31°C, para as vazões de água de 4, 5 e 6 L/min e para as vazões de ar de 1, 2 e 3 L/min, condições estas utilizadas por Fornari (2012). A eficácia do programa também foi testada frente a condições não utilizadas por Fornari (2012). Todos os experimentos foram realizados com réplicas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Comunicação multímetro- Excel/VBA®

Para a coleta dos dados de capacitância primeiramente foi necessária a obtenção do protocolo do multímetro na rede mundial de computadores (internet).

Com o auxílio do software Realterm® foi possível fazer testes preliminares de envio do código de solicitação, conforme descrito no protocolo, e verificar se alguma resposta seria dada pelo multímetro. Foram utilizados os seguintes parâmetros: Baud (=9600), Parity (=None), Data bits (=8 bits), Stop bits (=1 bit). Em "Send" foi enviado o seguinte código: (55H;55H;00H;00H;AAH). Cabe salientar que a porta utilizada foi a de número 4, mas que esse parâmetro pode ser alterado de acordo com a necessidade do programador. No caso deste trabalho utilizou-se um desktop, mas poderia ser empregado um laptop bastando apenas um cabo RS-232/USB e um programa de instalação para reconhecimento do cabo.

Um exemplo de resposta de uma solicitação ao multímetro de uma medida de capacitância está a seguir, em código hexadecimal:

```
5555003645543238303020203934323030323  
134302E30302E3036070000000C07001A00  
00040701000000000000000000000000FA0D  
00000000B2
```

São 59 bytes onde os cinco bytes que interessavam neste trabalho apresentam-se coloridos no exemplo. O byte vermelho (byte 35) é chamado de no protocolo de “Low byte”, que teria o valor de 26. O azul (byte 36) é o “High byte” que teria o valor de zero. Segundo o protocolo tem-se que:

$$\text{valor} = \text{lowbyte} + 256 * \text{highbyte}$$

Logo, tem-se um valor de 26 para o exemplo anterior. Como o byte cinza é zero (Polo byte), então, de acordo com o protocolo, o número é positivo. O amarelo indica a casa decimal. Como o byte amarelo é 04, então temos o valor multiplicado por 0,001, ou seja, 0,026. O byte verde dá a unidade e 07 significa nF. Assim o valor lido é de 0,026 nF.

A partir do protocolo, de pesquisas bibliográficas na internet e de conhecimentos de programação em Visual Basic foi possível realizar então a comunicação do multímetro com o software Excel/VBA®.

3.2 Teste para a determinação do menor intervalo de tempo para o envio de uma nova solicitação de dados

De acordo com o fabricante do multímetro Minipa ET-2800, o multímetro consegue fazer de 2 a 4 leituras por segundo.

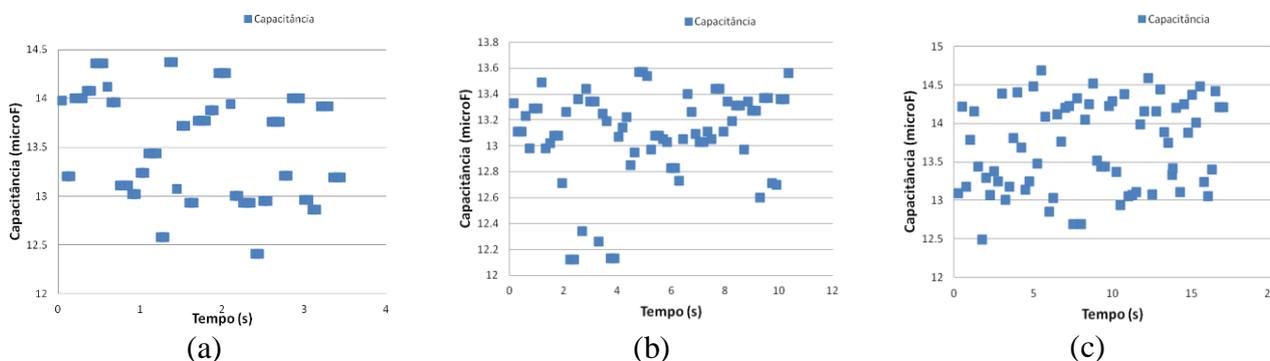
A fim de avaliar essa informação, e também de definir o menor intervalo de tempo para uma nova solicitação de envio de dados do programa ao multímetro, foram testados os seguintes intervalos de tempo: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30s.

A determinação do menor intervalo de tempo para uma nova solicitação do valor da capacitância do sistema ao multímetro é importante porque o programa computacional receberá várias vezes o mesmo valor de capacitância caso defina-se um intervalo de tempo muito pequeno, visto que a dinâmica de medição da capacitância do sistema é mais lenta do que a comunicação do programa com o multímetro.

A Figura 3 apresenta a capacitância do sistema em função do tempo para intervalos de tempo entre as solicitações de 0,05; 0,15 e 0,25s para uma temperatura de 27 °C e vazões de ar de 3L/min e de água de 4L/min.

Analisando a Figura 3, pode-se verificar que para o intervalo de tempo de 0,05s são obtidos muitos valores repetidos pelo programa. À medida que o intervalo de tempo é aumentado diminuem os valores repetidos de capacitância conforme pode ser verificado para o intervalo de 0,25s.

Figura 3 - Capacitância em função do tempo para intervalos de tempo entre as solicitações de: (a) 0,05; (b) 0,15 e (c) 0,25s para uma temperatura de 27°C e vazões de ar de 3L/min e de água de 4L/min.



Como a coleta de dados pode ser feita em temperaturas e vazões diferentes, é necessário saber se o menor intervalo de tempo pode ser utilizado em qualquer condição. Para isso, avaliaram-se outras condições de temperatura e vazão. Utilizando uma temperatura de 30°C, vazão de ar de 3L/min, vazão de água 4L/min, verificou-se um comportamento típico ao apresentado na Figura 3. Alterando a vazão de ar para 8L/min e mantendo as outras condições semelhantes às apresentadas na Figura 3, temperatura de 27°C e vazão de água 4L/min obteve-se, novamente, um comportamento típico ao apresentado na Figura 4. Dessa forma, considerou-se como sendo de 0,25s o menor intervalo para a solicitação de um novo valor de capacitância do sistema ao multímetro.

3.3 Menor Intervalo de tempo necessário para a coleta de um número de dados de capacitância para o cálculo correto do desvio-padrão

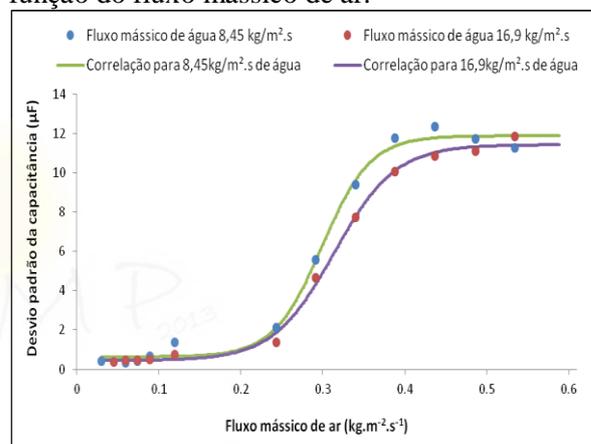
Neste trabalho, utilizou-se a correlação proposta por Fornari (2012) entre regime de escoamento e desvio-padrão da capacitância como correlação para que o programa computacional pudesse informar o regime de escoamento. A Figura 4 apresenta o comportamento típico entre desvio-padrão de capacitância e vazão de ar para diferentes regimes de escoamento determinado por Fornari (2012).

De acordo com a avaliação de Fornari (2012), o desvio-padrão da capacitância é obtido com mais segurança quando um número de dados maior é empregado, ou seja, quanto mais tempo o sistema é monitorado, considerando-se uma condição experimental fixa.

Fornari (2012) verificou que o tempo para que o desvio-padrão se torne constante depende do tipo de regime de escoamento na coluna bolha. Além disso, num regime de escoamento homogêneo esse tempo é menor

que para o escoamento heterogêneo. Segundo Fornari (2012), considerando um fluxo mássico de água de $16,9\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ e um escoamento de ar de $0,045\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (regime homogêneo) o tempo para se obter um desvio-padrão constante é de 8,5s, que é bem menor quando comparado a um escoamento de ar de $0,437\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (regime heterogêneo) que é de 26s. Neste trabalho, o intervalo de tempo mínimo foi determinado como sendo de 26s.

Figura 4 - Desvio padrão da capacitância em função do fluxo mássico de ar.



Fonte: Fornari (2012).

Para o programa desenvolvido em Excel/VBA[®] identificar os regimes de escoamento a partir do desvio padrão dos dados de capacitância interpretou-se a Figura 4 apresentada no trabalho de Fornari (2012). Nela estão contidas as faixas de caracterização dos regimes. Tem-se que de zero a $0,119\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ de ar o regime de escoamento é o homogêneo e nesse caso o desvio padrão das medidas de capacitância permanece entre 0 e $1\mu\text{F}$, entre $0,119$ e $0,388\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ de ar há a faixa de transição em que o desvio padrão das capacitâncias está entre 1 e $9\mu\text{F}$ e a partir de $0,388\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ de ar regime de escoamento heterogêneo, estando este com desvio padrão superior a $9\mu\text{F}$. Essas faixas são válidas para o fluxo de

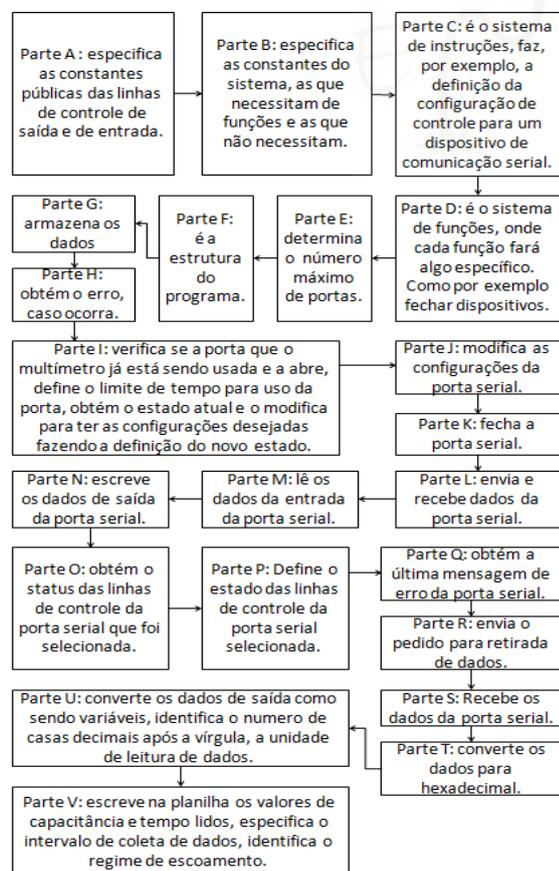
água de $16,9\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ e temperatura de 27°C . Para um fluxo de água de $8,45\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ a faixa de desvio padrão que faz a identificação do regime homogêneo, de transição e heterogêneo é a mesma que a anteriormente citada.

3.4 Estrutura e Interface do programa

A estrutura do programa é apresentada pela Figura 5.

Conforme explicado anteriormente, foi necessário obter o protocolo do multímetro para identificar nele o que cada bite representa no programa. A comunicação é do tipo RS-232C e o formato dos dados está em ASCII. Assim, analisou-se a tabela do código ASCII para hexadecimal, para que fosse possível trabalhar com o Excel.

Figura 5 – Estrutura do programa computacional desenvolvido em Excel/VBA[®].



O ASCII é uma sigla para “*American Standard Code for Information Interchange*” (Código Padrão Norte-americano para Intercâmbio de Informações). É uma codificação de caracteres de sete bits baseada no alfabeto inglês. Esse código foi proposto por Robert W. Bemer, visando padronizar os códigos para caracteres alfanuméricos (letras, sinais, números e acentos). Assim, seria possível que computadores de diferentes fabricantes conseguissem entender os códigos. O ASCII é um código numérico que representa os caracteres, usando uma escala decimal de 0 a 127 (KARASINSKI, 2009).

Além disso, cada 8 bits correspondem a um caractere e representam uma sequência de códigos que estão contidos na tabela ASCII, sendo que o oitavo bit (da direita para a esquerda) serve como um bit de paridade, utilizado para detecção de erro.

Contidos no protocolo do multímetro estavam 59 bits, sendo que apenas do bit 35 ao 39 havia um grau de importância para a elaboração do código, pois esses são os bits responsáveis pelas informações do display principal da rotina, como por exemplo pela unidade de medida da capacitância.

Uma vez que, para o programa ser desenvolvido é necessário conhecer o número da porta em que se conectaria o multímetro (porta de coleta de dados), pois o programa é feito de acordo com a porta de uso, faz-se necessário a solicitação de abertura e fechamento da porta. Essa identificação, abertura e fechamento de porta são dados a partir de comandos em Visual Basic que correlacionam a taxa de transmissão (bits/segundo), a paridade, o número de dados e o bits de parada. No caso desse programa, esse comando abre a porta 4, com uma taxa de transmissão de 9600, sem paridade, com 8 bits de dados e um bit de parada. Além disso, o número da porta COM é especificado pelo

valor atribuído à variável intPortID. A variável lngStatus conterà o valor retornado pela função CommOpen, e irá indicar se a porta foi aberta com sucesso ou se algum erro foi encontrado (BRUMBAR, 2009).

No entanto, para realizar a leitura dos dados foi preciso uma série de rotinas para executar a porta serial com o uso do componente Microsoft Comm Control que utiliza o Windows API elaborando uma rotina que conseguisse suportar até quatro portas seriais, que são identificadas na programação como Port ID, e todas as rotinas (com exceção aos comandos que fazem a leitura e a escrita dos dados, CommRead e CommWrite, respectivamente) retornam um erro código ou 0 se não acontecer erro algum ou a rotina CommGetError identifica quando o há erro, esse último comando recupera informações sobre um erro de comunicação e informa o status atual de um dispositivo de comunicação.

Segundo Brumbar (2009) este método de comunicação de porta serial tem algumas vantagens, como o fato de não haver necessidade de instalar nada no computador de uso, e, por vezes, os dados lidos a partir da porta de série se destinam a ser integrados em tabelas ou gráficos, o que é muito fácil de fazer em Excel.

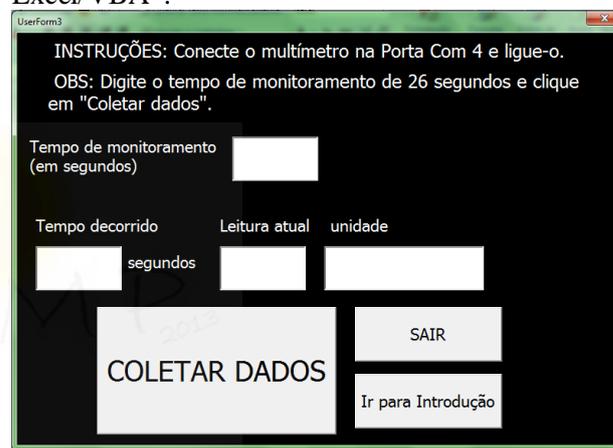
Cabe lembrar, que o programa desenvolvido faz a transformação/conversão dos dados lidos, pois estes chegam de acordo com o protocolo do multímetro e através do código ASCII faz-se a mudança de sinal para hexadecimal. Um resumo da funcionalidade do programa em VBA é dado pela Figura 5, sendo que o último passo da programação é a obtenção do desvio padrão da capacitância que possibilita a identificação do regime de escoamento.

O módulo experimental em funcionamento juntamente com a leitura simultânea de capacitância e a impressão desses valores, lidos pelo multímetro, na tela

do Excel pode ser visualizada pela Figura 7. Essa figura serve como base de comprovação que a rotina é realmente eficiente, uma vez que o valor da tela do multímetro corresponde ao da planilha do Excel e ao contido na Userform, sendo esse 13,87microF.

Quando o programa desenvolvido é iniciado há a opção de ler uma introdução breve. A Figura 6 apresenta a tela inicial do programa.

Figura 6 - Janela de instruções para a coleta de dados do programa desenvolvido em Excel/VBA®.

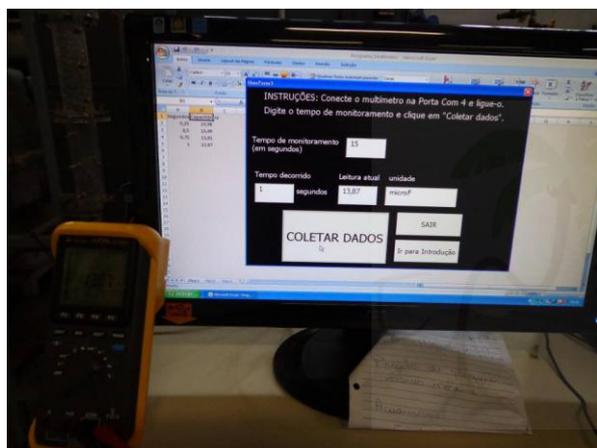


Caso o operador queira iniciar a coleta de dados basta clicar em iniciar e seguir as instruções da tela aberta, conforme demonstra a Figura 6. O tempo de monitoramento deve ser de 26 segundos para que se tenha uma precisão no valor do desvio padrão, logo, no escoamento informado. Assim que a coleta de dados terminar surge na tela uma mensagem que informa se o regime é homogêneo, heterogêneo ou de transição.

A rotina desenvolvida pode ser disponibilizada, para auxiliar eventuais pesquisas, ao se entrar em contato com os autores, e juntamente com essa rotina disponibilizar-se-á o protocolo do multímetro, para que seja compreensível a função de cada bite no programa.

Assim, o programa em Excel/VBA[®] desenvolvido é capaz de fazer as leituras de capacitância através do multímetro, fazendo uso do protocolo do multímetro, da rotina que converte ASCII pra hexadecimal, dos conhecimentos e das pesquisas em VBA. Por fim, faz o cálculo do desvio padrão e identifica e informa o regime de escoamento da coluna bolha. A Figura 7 apresenta o programa operando durante a realização deste trabalho.

Figura 7 – Verificação das leituras realizadas pelo multímetro durante a execução do programa.



3.5 Resposta do programa frente à realidade experimental

A fim de verificar a resposta do programa frente à realidade experimental foram avaliadas (com réplicas) as respostas do programa em diversas condições de vazão de ar, vazão de água e temperatura.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados dos testes nas temperaturas de 27 e 31°C respectivamente, condições essas utilizadas por Fornari (2012).

Verifica-se, analisando as Tabelas 1 e 2 que em todos os testes e também em suas réplicas, o programa conseguiu informar corretamente o regime de escoamento.

Tabela 1 – Resultados obtidos a respeito da eficácia do programa computacional na temperatura de 27°C . (●) - Informou corretamente, (X) Não informou corretamente o regime de escoamento.

Vazões de ar (L/min)	Vazões de água (L/min)		
	4	5	6
1	●	●	●
2	●	●	●
3	●	●	●

Tabela 2 – Resultados obtidos a respeito da eficácia do programa computacional na temperatura de 31°C . (●) - Informou corretamente, (X) Não informou corretamente o regime de escoamento.

Vazões de ar (L/min)	Vazões de água (L/min)		
	4	5	6
1	●	●	●
2	●	●	●
3	●	●	●

A fim de colocar o programa computacional sob uma avaliação mais rígida, testaram-se suas respostas em condições em que o desvio-padrão não foi avaliado por Fornari (2012). As Tabelas 3 e 4 apresentam as respostas obtidas.

Tabela 3 – Resultados obtidos a respeito da eficácia do programa computacional na temperatura de 20°C . (●) - Informou corretamente, (X) Não informou corretamente o regime de escoamento.

Vazões de ar (L/min)	Vazões de água (L/min)		
	1	2	3
4	●	●	●
5	●	●	●
6	●	●	●

De acordo com o que é apresentado nas Tabelas 3 e 4 pode-se verificar que o programa conseguir prever o regime de escoamento em outras condições de vazão de ar e de água que não haviam sido avaliadas por Fornari (2012).

Tabela 4 – Resultados obtidos a respeito da eficácia do programa computacional na temperatura de 31°C . (●) - Informou corretamente, (X) Não informou corretamente o regime de escoamento.

Vazões de ar (L/min)	Vazões de água (L/min)		
	1	2	3
4	●●	●●	●●
5	●●	●●	●●
6	●●	●●	●●

Assim, o programa desenvolvido é capaz de prever o regime de escoamento com distintas combinações de vazão de ar e de água.

4 CONCLUSÃO

O objetivo do presente trabalho era desenvolver um programa computacional no software Excel/VBA[®] que identificasse o regime de escoamento em uma coluna bolha ar-água utilizando as informações de capacitância do sistema.

Verificou-se que, para o caso do multímetro utilizado (multímetro Minipa ET-2800), o menor valor de intervalo de tempo de solicitação de uma nova medida de capacitância do sistema ao multímetro foi de 0,25s em média. Intervalos de tempo menores levaram à obtenção de medidas não renovadas. Verificou-se também um atraso entre o valor registrado pelo multímetro com o mesmo valor apresentado no software.

Cabe salientar que a informação por parte do programa a respeito do regime de escoamento presente na coluna não é instantânea, pois são necessários, no mínimo, 26s de monitoramento para que o programa informe corretamente o regime de escoamento, visto que a relação da capacitância do sistema com o regime de escoamento foi construída a partir do

cálculo do desvio-padrão, o qual se mostrou confiável para um número de medidas maior que 80, as quais por sua vez eram conseguidas para intervalos de tempo maiores que 26s. Dessa forma, a informação de regime de escoamento presente na coluna bolha está sempre atrasada em 26s.

Para todas as condições testadas verificou-se que o programa informou corretamente o regime de escoamento presente na coluna bolha.

REFERÊNCIAS

BRUMBAR, C. **Serial Port Communication in Excel - Introduction to Serial Port Communication in VBA**. mar. 2009.

Disponível em:

<<http://dev.emcelettronica.com/serial-port-communication-excel-vba>> Acesso em: 12 jun. 2013.

DANIWEB. **Ascii to hex conversion**. Ago. 2008. Disponível em:

<<http://www.daniweb.com/software-development/visual-basic-4-5-6/threads/149495/ascii-to-hex-conversion#>> Acesso em: jun. 2013.

FORNARI, A. C. **Caracterização do Escoamento Bifásico Líquido-Gás Ascendente através do Desvio Padrão da Capacitância**. Trabalho de conclusão de curso, Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 13p, 2012.

KARASINSKI, E. **O que é Código ASCII - O Código ASCII garante que seu computador entenda o que você escreve**. fev. 2009. Disponível em:

<<http://www.tecmundo.com.br/imagem/1518->

o-que-e-codigo-ascii.htm> Acesso em: 12 jun. 2013.

MENA, P. M. P. N. C. **Mass transfer and hydrodynamics in multiphase systems.** 2005. 218p. Tese (doutorado em Engenharia Química) - Universidade do Porto – FEUP Faculdade de Engenharia. Porto, 2005.

MOREIRA, M. F. P. **Avaliação de aspectos fluidodinâmicos e da transferência de calor em leito fixo com escoamento gás-líquido concorrente vertical.** 2004. 190 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2004.

POTRICH, L. B. **Utilização de Medidas de Capacitância para a Previsão dos Regimes de Escoamento em Coluna Bolha.** *In: Congresso Científico da Região Centro-Ocidental do Paraná (CONCCEPAR)*, Campo Mourão – PR, 2011.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a fundação Araucária pelo auxílio financeiro.

MONITORAMENTO AMBIENTAL: ESTUDO DE CASO EM UM BANHEIRO DE UNIVERSIDADE PÚBLICA

P.F.ROSA^{1*}, T.T.COMIN¹, M.L.AGUIAR¹

¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química,
e-mail: pdefreitasrosa@gmail.com

RESUMO

O aumento da expectativa de vida dos homens ampliou a preocupação da sociedade acerca dos problemas relacionados à qualidade de vida. Assim como a boa alimentação, a prática de exercícios, itens estes já consolidados na busca do bem estar pessoal, pode-se considerar a qualidade do ar como um fator igualmente necessário para a manutenção da saúde humana. Neste contexto, este trabalho objetivou monitorar os níveis de material particulado, temperatura, umidade e de bioaerossóis encontrados em um banheiro da Universidade Federal de São Carlos. Este local foi escolhido pela literatura científica indicar que em banheiros há uma grande concentração de bioaerossóis que podem estar associados com outros parâmetros ambientais. As concentrações de material particulado nas frações MP₁, MP_{2,5}, MP_{7,0}, MP₁₀ e MPT foram monitoradas com o equipamento AEROCET-531. A temperatura e umidade foram aferidas através de um termohigrômetro e o teor de bioaerossóis foi obtido através da coleta do material particulado por meio de um sistema de filtração e posterior plaqueamento do material amostrado. As placas de Petri foram armazenadas em estufas à temperatura de 37°C e após 48 horas foram contadas as UFCs presentes. Os resultados foram comparados com os limites estabelecidos pela ANVISA na Resolução 09/2003 e os ensaios preliminares apontaram qualitativamente que os níveis de bioaerossóis encontram-se acima dos estabelecidos.

1 INTRODUÇÃO

O estudo da qualidade de ar de interiores configura-se como algo de extrema relevância, uma vez que, há um aumento gradativo na construção de edificações absolutamente fechadas (desprovidas de ventilação natural) por motivos de ruídos, de climatização e até mesmo estéticos. Segundo Gioda (2003) este aumento no número de construções faz com que as pessoas fiquem, cada vez mais, grande parte dos seus dias nestes locais, o que ocasiona o aumento de

problemas relacionados à má qualidade do ar de ambientes internos.

A motivação para o desenvolvimento de estudos na área de QAI é proveniente da descoberta de que em ambientes fechados as trocas de ar são diminutas, o que acarreta um aumento na concentração de contaminantes biológicos nestes ambientes.

Estudos da EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) sugerem que a concentração de poluentes em ambientes internos pode ser até cinco vezes maior do que em ambientes externos e, um dos motivos

que pode levar a este fato é a não higienização dos aparelhos de ar condicionado e a falta de controle periódico das possíveis fontes de contaminação, segundo dados da OMS (Organização Mundial de Saúde).

Entre os ambientes internos de uso comum, o banheiro configura-se como um local importante a ser avaliado devido à presença de fungos e bactérias normalmente em altas concentrações.

Neste contexto, este trabalho objetivou o monitoramento de um banheiro de universidade pública, a fim de avaliar as concentrações de material particulado nas frações MP_1 , $MP_{2,5}$, $MP_{7,0}$ e MP_{10} e total, bem como, temperatura, umidade, e os teores de bioaerossóis.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o monitoramento do teor de material particulado presente no local de estudo foi utilizado um contador de partículas, modelo Aerocet-531 da marca Met One, como mostra a Figura 1.

Figura 1: Contador de partículas Aerocet-531.



Localizado: Laboratório de Controle Ambiental DEQ/UFSCAR (2013).

Este contador de partículas funciona através de um sensor óptico por meio da tecnologia de dispersão de luz fazendo o uso do diodo do laser para detectar partículas, operando com uma vazão fixa de 2,83L/min.

Para avaliação da temperatura e umidade adotou-se a Norma Técnica 003 da RE 09/2003 da ANVISA e foi utilizado um termohigrômetro digital, marca Rotronic, modelo Hygropalm-0, que possui uma sonda integrada ao equipamento e atua na faixa de 0-100% para umidade relativa e de 10 a 60°C para temperatura e o mesmo está ilustrado na Figura 2.

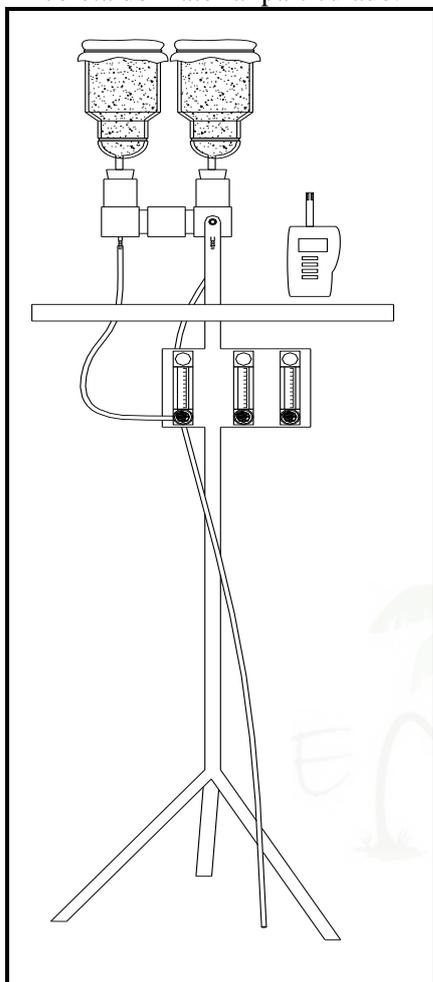
Figura 2: Termohigrômetro Hygropalm-0



Localizado: Laboratório de Controle Ambiental DEQ/UFSCAR (2013).

Já os bioaerossóis foram coletados através de um sistema de filtração. Para coletar e determinar o número de microorganismos existentes foi realizada uma filtração do ar do local escolhido utilizando um sistema de filtração especialmente construído para tal finalidade, de acordo com Catranis *et al.* (2006). O sistema utilizado está ilustrado na Figura 3. O sistema é composto por dois funis com garra, marca Nalgene, modelo 315-0047; três medidores de vazão tipo rotâmetro marca ASA, escala de 400 a 1600 L/h e uma bomba de vácuo, da marca Fisatom, modelo 820. O funil com a garra é fixado em uma haste, cuja altura em relação ao solo é 1,50 de acordo com a norma da ANVISA.

Figura 3: Equipamento utilizado para coleta do material particulado.



Localizado: Laboratório de Controle Ambiental DEQ/UFSCAR (2013).

Para o preparo das placas foi utilizado o meio de cultura do tipo Agar Nutriente, marca Merck, série Mikrobiologie tanto para o cultivo de bactérias quanto para fungos. A composição do meio de cultura está ilustrada na Tabela 1 e seu preparo foi efetuado de acordo com as recomendações indicadas no rótulo, o qual corresponde a uma quantidade de 20 g do produto para cada litro de água destilada. Este meio foi escolhido por apresentar pouca seletividade e possibilitar o crescimento de um vasto número de micro-organismos.

Tabela 1: Composição do meio de Cultura.

Componente	Concentração (g/L)
Peptona	5
Cloreto de Sódio	5
Extrato de Carne	1,5
Extrato de Levedura	1,5
Ágar	15

Fonte: Acervo Pessoal (2013).

Logo após, este meio foi armazenado em frascos apropriados e foi esterilizado em autoclave vertical a 120 °C e 15 minutos a fim de garantir que não há presença de micro-organismos no mesmo. Em seguida o meio foi estocado na geladeira.

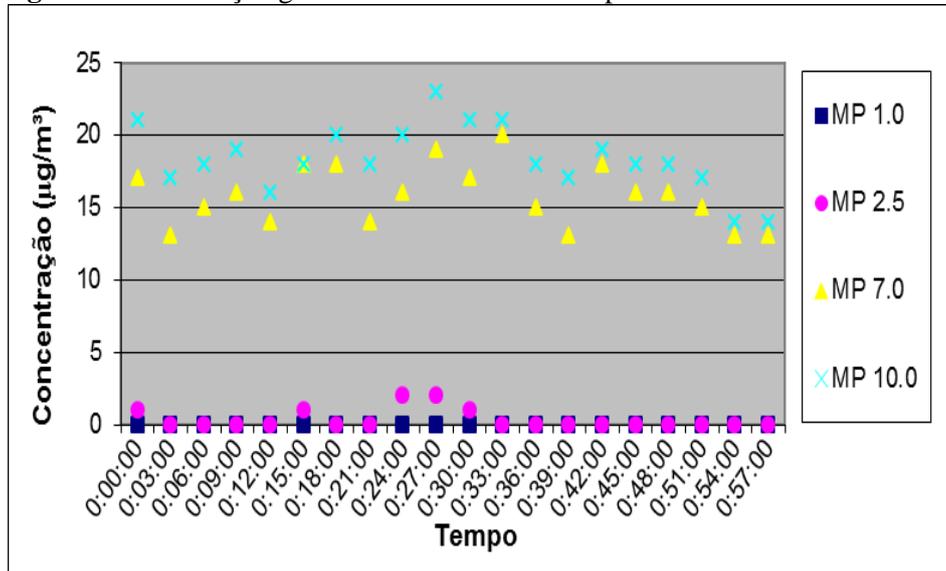
Para utilização do meio, o mesmo foi aquecido em forno micro-ondas e, cerca de 10 mL do meio foi aplicado em cada placa de Petri as quais foram adquiridas esterilizadas.

Um volume de 50mL de solução 0,9% de NaCl (cloreto de sódio) foi utilizado para a lavagem dos filtros. Esta solução foi agitada a fim de garantir que todo material particulado estivesse suspenso na solução. Em seguida um volume de 0,5mL foi transferido para a placa de Petri e com ajuda de uma alça de Drigalski este volume foi espalhado pela placa. As placas foram dispostas em estufa com temperatura de 37°C e acompanhadas até 48 horas de cultivo. Após este tempo, eram registradas fotografias das placas para posterior análise qualitativa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4 estão ilustrados os teores de material particulados encontrados nas diferentes faixas avaliadas. Esta distribuição granulométrica foi obtida através do equipamento Aerocet- 31.

Figura 4: Distribuição granulométrica do material particulado no local de estudo.



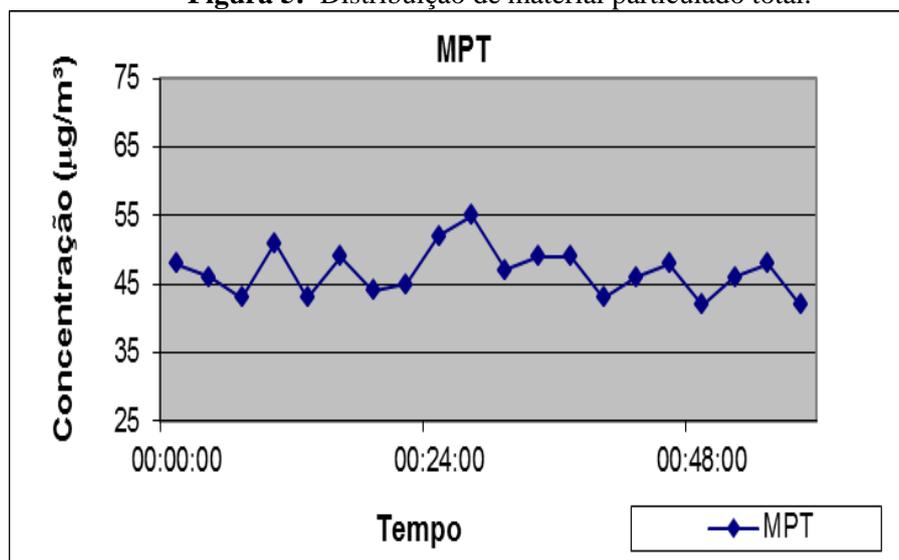
Fonte: Acervo Pessoal (2013).

Ao avaliar o gráfico ilustrado na Figura 4 nota-se que majoritariamente o material particulado encontrado no local de coleta possui diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 micrômetros e os valores encontrados estão abaixo dos previstos pela OMS (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE, 2005) e CETESB (2010). Os valores previstos

por estes órgãos são $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ para $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} respectivamente, já para os outros tamanhos de partículas estudados ($\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{7,0}$) estes órgãos não preveem valores.

Na Figura 5 estão ilustrados os teores de material particulado total.

Figura 5: Distribuição de material particulado total.



Fonte: Acervo Pessoal (2013).

Através da análise da Figura 5 é possível notar que os teores de material particulado obtidos encontram-se entre 42 e 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Os valores máximos previstos para este parâmetro é 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ANVISA) e 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ABRAVA), logo, os valores obtidos estão dentro dos previstos por estes órgãos.

Na Tabela 2 são ilustrados os dados de temperatura e umidade obtidos através do uso do equipamento termohigrômetro.

Tabela 2: Dados de Temperatura e Umidade

Tempo	Temperatura	Umidade
00:00:00	22	59,1
00:03:00	22	59,1
00:06:00	21,9	59,2
00:09:00	21,8	59,7
00:12:00	21,7	59,6
00:15:00	21,7	59,6
00:18:00	21,6	59,3
00:21:00	21,6	59,5
00:24:00	21,6	59,4
00:27:00	21,7	59,5
00:30:00	21,6	59,4
00:33:00	21,7	59,7
00:36:00	21,7	59,6
00:39:00	21,8	60,2
00:42:00	21,8	60,1
00:45:00	21,8	60,3
00:48:00	21,9	60,4
00:51:00	21,8	60,3
00:54:00	21,9	60,3

Fonte: Acervo Pessoal (2013).

Considerando os valores previstos para os parâmetros supracitados que segundo a ANVISA(RE 09/2003) correspondem a 23 a 26 °C (verão) e 20 a 22°C (inverno) e 40 a 65% de umidade (verão) e 35 a 65% (inverno) nota-se que os valores obtidos encontram-se dentro das faixas aceitáveis.

Nas Figuras 6 e 7 estão ilustradas as duplicatas das placas obtidas após o cultivo dos micro-organismos contidos no material

particulado no tempo de 48h. Estas placas possuem uma diluição de 50 vezes, ou seja, o teor de bioaerossóis deveria ser multiplicado por este valor, porém, estes valores não puderam ser avaliados quantitativamente, já que, nota-se um aglomerado de micro-organismos nas placas. Todavia, qualitativamente é visível que os teores encontram-se acima do estabelecido pela ANVISA que corresponde a 750 UFC/ m^3 .

Figura 6: Placa referente ao cultivo do bioaerossol no tempo de 48h (1).



Fonte: Acervo Pessoal (2013)

Figura 7: Placa referente ao cultivo do bioaerossol no tempo de 48h(2).



Fonte: Acervo Pessoal (2013)

CONCLUSÕES

Os resultados dos parâmetros estudados foram comparados com as legislações vigentes mais pertinentes, cabe à ressalva que os limites previstos pela OMS e CETESB são para amostragem de 24 horas em exteriores e os estipulados pela ANVISA E ABRAVA são para ambientes climatizados artificialmente. Porém, não há normas brasileiras para tempos de amostragem inferior e para ambientes internos com ventilação natural. Desta forma, é possível concluir que a temperatura, umidade, o teor de material particulado encontram-se dentro dos limites estabelecidos pelas legislações supracitadas, contudo, os teores de bioaerossóis, mesmo que não avaliados quantitativamente, mostraram-se visualmente acima dos limites estabelecidos pela ANVISA.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). PORTARIA n° 3523. Brasília, 1998.11p.

----- . RE 9: qualidade do ar ambiental interior. Brasília, 2003.10.p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE REFRIGERAÇÃO, AR CONDICIONADO, VENTILAÇÃO E AQUECIMENTO (ABRAVA). **RN 02:** Sistemas de condicionamento de ar e ventilação para conforto, qualidade do ar interior. São Paulo, 2003. 18p.

CATRANIS, C. M.; ANAGNOST, S. E.; ZHANG, L.; ZHOU, S.; FERNANDO, A.; MOREY, S.; WANG, C. J. K. A new sub-sampling method for analysis of air samples collected with the Andersen single-stage sampler. *Aerobiologia*, 22, 177-184, 2006.

GIODA, A.; AQUINO NETO, F.R. Considerações sobre estudos de ambientes industriais e não-industriais no Brasil: uma abordagem comparativa. *Cad. Saúde Pública*, 19;5: 1389-1397, 2003.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS). Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen, dioxide and sulfur dioxide: Global update 2005. Copenhagen, 2006. 22p.

SÃO PAULO (Estado). Companhia Ambiental de Estado de São Paulo (CETESB). Revisão dos padrões de qualidade do ar e aprimoramento da gestão integrada da qualidade do ar no estado de São Paulo. São Paulo, 2010. 17p.

NOMENCLATURA

ABRAVA: Associação Brasileira de Refrigeração, Ar condicionado, Ventilação e Aquecimento.

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

EPA: Environmental Protection Agency.

OMS: Organização Mundial da Saúde.

QAI: Qualidade do ar interior.

UFC: Unidade Formadora de Colônia.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

ESFORÇOS PARA MINIMIZAR PERDAS DE CIRCULAÇÃO EM MEIOS POROSOS FRATURADOS

A.T.A. WALDMANN,¹ E. A. DE SOUZA¹, S. MAGALHÃES², W.K.S. ALVES¹, C. M SCHEID²
e L.A.CALÇADA²

¹Petrobras, Centro de Pesquisas

²Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química

*e-mail: awaldmann@petrobras.com.br

RESUMO

A maior parte dos poços exploratórios marítimos perfurados atualmente pela Petrobras no Brasil são poços com profundidades médias em torno de 5.500 m, sendo que alguns poços alcançam até 7.000 m. Pelas características geológicas de algumas das formações perfuradas (falhas, fraturas, formações frágeis), em cerca de um terço dos poços ocorrem perdas de circulação do fluido de perfuração, que vem gerando elevados tempos improdutivos. Tais perdas necessitam ser combatidas e controladas para viabilizar a construção dos poços com custo compatível.

Esse estudo tem como objetivo investigar estratégias e tecnologias para minimizar os problemas de perda de circulação que vem ocorrendo nas perfurações de poços operados pela Petrobras. Nesse trabalho 3 metodologias experimentais serão abordadas: Ensaio de filtração estática em meio porosos com fraturas de até 2 mm, ensaios de filtração estática em meios porosos de altíssima permeabilidade e ensaios de escoamento em um sistema (loop) que simula o escoamento de fluidos em fraturas de 2 mm, 5 mm e 10 mm.

Os resultados mostram e comparam a eficiência de diferentes materiais particulados em reduzir ou estancar o escoamento de fluidos em meios porosos fraturados

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo de construção de um poço, quando um diferencial de pressão positivo do poço para as formações acontece, podem ocorrer perdas de fluido. Este fenômeno é intensificado quando estão presentes zonas fraturadas e o efeito pode ser ainda maior se durante as operações de perfuração são encontradas redes de fraturas interligadas o que dificulta ainda mais as possibilidades de tamponamento das mesmas.

As perdas de fluido ainda hoje são um dos problemas mais desafiadores da construção de poços, gerando custos líquidos adicionais e, em situações extremas, comprometendo e inviabilizando a conclusão da perfuração.

A maior parte dos poços exploratórios marítimos perfurados atualmente pela Petrobras no Brasil apresenta profundidades médias em torno de 5500 m, sendo que alguns alcançam 7000 m. Pelas características geológicas de algumas das formações perfuradas (falhas, fraturas, formações frágeis), em cerca de um terço dos poços ocorrem perdas de circulação do fluido de perfuração, que vem gerando elevados tempos improdutivos. Tais perdas necessitam ser combatidas e controladas para viabilizar a construção dos poços com custo compatível.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para avaliação experimental de fluidos para combate a perda de circulação foram

utilizadas diferentes metodologias conforme detalhadas abaixo:

- Avaliação experimental em leito de calcário de altíssima permeabilidade; Neste tipo de ensaio o leito poroso é posicionado dentro de uma coluna de acrílico. Em sua extremidade inferior é acoplada uma válvula para controle de fluxo e em sua extremidade superior é acoplado o sistema de pressurização com Nitrogênio. O sistema a ser testado é então posicionado sobre o meio poroso e submetido a um diferencial de pressão de no máximo 150 psi, limitado à resistência do acrílico. Todo o escoamento através do meio poroso pode ser visualizado. A figura 1 ilustra uma foto do aparato experimental.

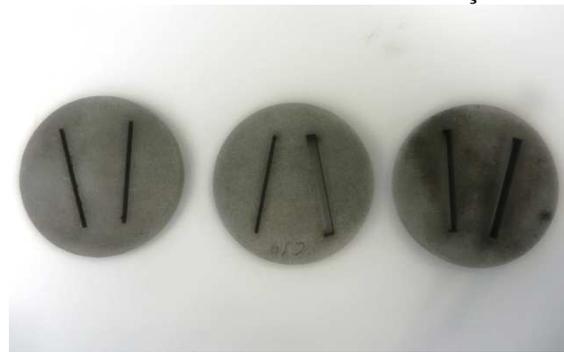
Figura 1 – Filtração em leito de calcário de altíssima permeabilidade



- Ensaios de filtração em meios porosos fraturados; Este tipo de ensaio é realizado na célula de filtração HPHT que possui na sua base inferior uma entrada para inserção de meios porosos. Nesse equipamento é possível aplicar um diferencial de pressão de até 1300 psi. Os meios porosos utilizados nesses estudos foram meios porosos contendo

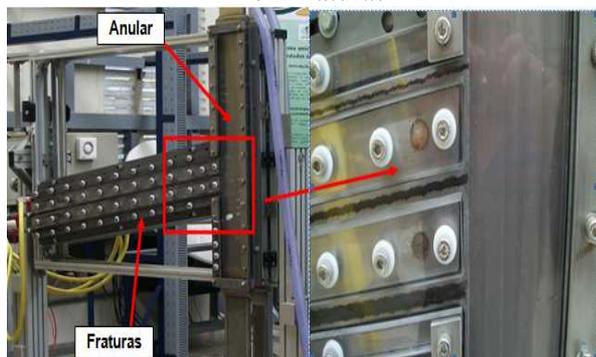
fraturas com aberturas de 1 mm e 2 mm, conforme ilustra a figura abaixo.

Figura 2 – Meios porosos utilizados nos ensaios com célula de filtração



- Ensaios no Simulador de Escoamento em Fraturas (SEF); Consiste em um loop que simula o escoamento numa região anular do poço e que possui transversalmente 3 canais fraturados. Os canais possuem aberturas de 2 mm, 5 mm e 10 mm, de 1,5 m de comprimento e com válvulas instaladas no final de cada fratura na qual é possível realizar ensaios considerando múltiplas fraturas ou simplesmente uma única fratura. O equipamento possui duas seções onde é possível simular números de Reynolds em anulares representados por um poço aberto de 12 ¼ polegadas (Geometria 1) e 8 ½ polegadas (Geometria 2) com coluna de 5 polegadas. Grande parte do equipamento foi fabricado em acrílico de modo a permitir a visualização do escoamento. Este material, contudo, limita a pressão máxima de operação (150 psi). A figura 3 ilustra a montagem experimental e um zoom nos canais fraturados.

Figura 3 – Simulador de escoamento em fraturas



• Fluidos utilizados nos testes:

1. Fluido A: É um fluido que se obtém através do cross link de seus produtos, sua formulação depende da temperatura e da densidade;
2. Fluido B: É um fluido que se obtém através da perda da fase líquida do fluido, o mesmo pode ser feito em base água ou parafina. A densidade pode ser ajustada com carbonato ou barita;
3. Fluido C: É um fluido que pode ser fabricado no próprio fluido ou em parafina é obtido através do aumento da reologia quando submetido a temperaturas superiores a 150 F. Pode ser adensado com barita ou calcitas para o peso desejado.
4. Fluido D: É um fluido que pode ser facilmente preparado em água. O material é composto basicamente por hidrogéis e uma “carga” composta por vários materiais particulados (fibras, celulose, etc). O material em contato com água expande formando hidrogéis com boa resistência ao cisalhamento

3. RESULTADOS

Uma dos objetivos desse trabalho é investigar e avaliar novas tecnologias empregadas na indústria do petróleo com o objetivo de reduzir e minimizar os tempos perdidos com perda de circulação nas operações de perfuração. Esse artigo relata os resultados dos ensaios realizados em laboratório seguindo pelo menos uma das três metodologias descritas anteriormente.

3.1 Fluido A

3.1.1 Ensaios em Meios Porosos Fraturados

Os ensaios realizados com o fluido A, devido à sua maneira de atuação, foram executados numa célula de filtração onde foi possível combinar um leito poroso com meios fraturados. Foi montado um leito de calcário grosso após o mesmo ter sido peneirado por uma tela de 8 mesh. Na extremidade inferior da célula de filtração foi acoplado um disco de metal poroso sinterizado e com fraturas da ordem de 2 mm. O fluido foi posicionado sobre o leito e o sistema submetido a um diferencial de pressão de 600 psi por 12 horas. O volume de filtrado observado foi muito pequeno, porém o fluido permeou por todo o meio de calcário e alcançou a válvula de saída do equipamento. Ao final do teste foi possível observar o leito de calcário todo envolvido pelo fluido formando um plugue bastante consistente selando definitivamente o meio poroso, conforme pode ser observado na Figura 4.

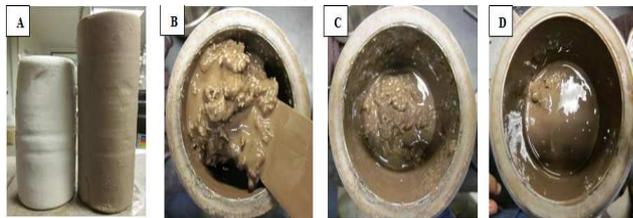
Figura 4 – Selamento do meio poroso pelo Fluido A



3.1.2 Ensaios de contaminação

Os ensaios de contaminação foram realizados adicionando-se frações de fluido de perfuração ao fluido A. Os resultados mostram que o sistema suporta até no máximo 10% em volume de contaminação com o fluido de perfuração, sem comprometer suas propriedades mecânicas. Com concentrações superiores a 10% o produto não adquire resistência. As figuras abaixo ilustram uma foto do sistema com diferentes níveis de contaminação.

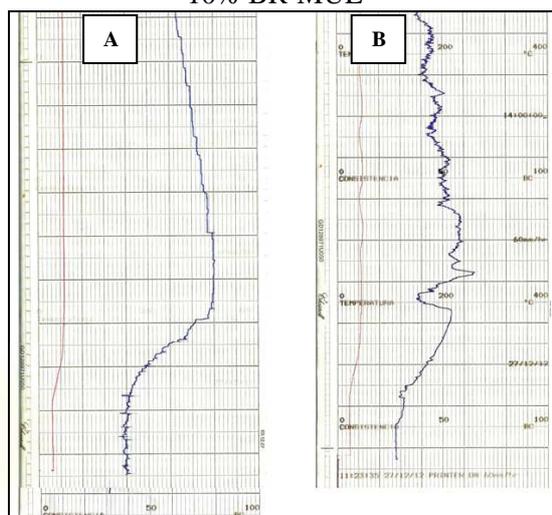
Figura 5 – (A):Produto puro e contaminado com 10%;(B):Contaminação de 25%, (C):Contaminação de 50% e (D):Contaminação de 75%.



Adicionalmente foram realizados ensaios de consistometria. Este tipo de ensaio avalia o tempo de espessamento da amostra, nesses ensaios especificamente, os fluidos foram submetidos à câmara de consistometria durante um período de aproximadamente 4 horas. Os ensaios foram realizados com o Fluido A, sem adição de contaminante (Fluido

de perfuração), e com adição de 13% em volume de fluido de perfuração. A figura 6 ilustra as cartas de consistometria obtida ao final do ensaio.

Figura 6 - Curva de consistometria:
(A):Produto puro e (B):Contaminado com 10% BR-MUL



Os ensaios apontam que a contaminação do produto é um fator crítico no desempenho. Embora não seja muito nítido, os gráficos se encontram na mesma escala e é possível perceber que os valores absolutos de UC (unidade de consistência) são bem diferentes. O fluido puro apresenta seu valor máximo em 80 UC enquanto que o fluido contaminado apresenta seu máximo valor entre 50 e 60 UC. Tanto na Figura 6 (A) quanto na (B) pode-se notar uma diminuição da consistência após o seu valor máximo.

Esse comportamento pode ser explicado devido a uma característica de lubrificidade que acontece na superfície externa do plugue formado, representando o deslizamento entre o plugue e a parede do recipiente onde foi feito o teste. A figura abaixo ilustra respectivamente uma foto do plugue puro e do plugue contaminado, obtidos após os testes no consistômetro.

3.2 Fluido B

3.2.1 Ensaios em leito de calcário de alta permeabilidade

Foi montado um leito de calcário grosso, molhado em parafina, em um tubo de acrílico para que toda a percolação do fluido no leito poroso e a formação da torta de filtração pudessem ser visualizados, peneirado com tela de 8 mesh.

O produto foi posicionado sobre o meio poroso e submetido a um diferencial de pressão de 100 psi. Foi observada a desidratação do fluido e a formação de uma torta de filtração espessa e impermeável (Figura 7), que não penetrou no leito de calcário. Esse comportamento levantou uma dúvida sobre a eficiência do produto frente a uma fratura, pois caso o torta de filtração fosse apenas externo, qualquer manobra de broca poderia removê-lo e dar início novamente à perda.

Figura 7 – Torta de filtração formada após os ensaios de filtração



3.2.2 Ensaios em meios porosos fraturados

Os ensaios foram realizados nas células de filtração com meios porosos de aço sinterizados, conforme mostra a Figura 2, com fraturas de aberturas de 2 mm. O fluido foi posicionado frente ao meio poroso e submetido ao um diferencial de pressão de

200 psi. Para que não ficasse dúvidas quanto ao plugueamento ou não da fratura, a válvula do equipamento de filtração que fica posicionada após o meio poroso fraturado e que possui uma restrição considerável foi retirada. Foi observado um filtrado inicial de aproximadamente 12 ml e após aproximadamente 4 minutos as fraturas foram tamponadas. O diferencial de pressão foi ainda elevado até 800 psi sem que fosse observada perda de filtrado.

3.2.3 Ensaios no simulador de escoamento em fraturas

Adicionalmente foram realizados ensaios no equipamento que simula o escoamento em fraturas. Neste equipamento é possível realizar ensaios em fraturas de 2 mm, 5 mm e 10 mm e ele conta ainda com áreas de fluxo simulando anulares de 12 ¼ polegadas x 5 polegadas (Geometria 1) e 8 ½ polegadas x 5 polegadas (Geometria 2). Os testes foram realizados nas seis configurações.

Nos ensaios iniciais em leito de calcário de alta permeabilidade foi levantada uma dúvida se o fluido seria capaz de penetrar em regiões fraturadas. Através desses ensaios foi possível verificar que o fluido consegue penetrar nas fraturas de diversos tamanhos.

Nas fraturas de 2 mm, em ambos os anulares, houve o plugueamento com formação de pequena quantidade de torta de filtração na parte externa e interna. Os ensaios realizados nas fraturas de 5 mm na geometria 1 apresentaram resultados efetivos, porém nas fraturas de 10 mm testadas em ambos anulares não houve tamponamento, conforme pode ser observado na Figura 8 abaixo.

As Figuras 9 e 10 ilustram, respectivamente, os dados de pressão e vazão aquisitados durante o escoamento do fluido pelas fraturas nas geometrias 1 e 2. A curva preta ilustra a vazão de retorno do anular e a curva vermelha representa a pressão de bombeio. Inicialmente

estabilizou-se a vazão em torno de 2 m³/h e na medida em que o fluido é perdido pela fratura é possível verificar um redução abrupta na vazão de retorno. A estabilização da vazão ao patamar inicial (2 m³/h) representa o exato momento em que as fraturas de 2 mm e 5 mm são tamponadas nas geometria 1. A Figura 13 mostra o plugueamento da fratura de 2 mm na geometria 2. Os resultados mostram uma curva um pouco mais errática, devido às altas velocidades obtidas nessa geometria, mas é possível perceber a diminuição da vazão de retorno e o restabelecimento da vazão após alguns segundos.

Figura 8 – Plugueamento das fraturas de 2 mm e 5 mm – Anular 12 ¼” x 5”



Figura 9 – Curvas de Pressão e Vazão retorno x tempo – Geometria 1

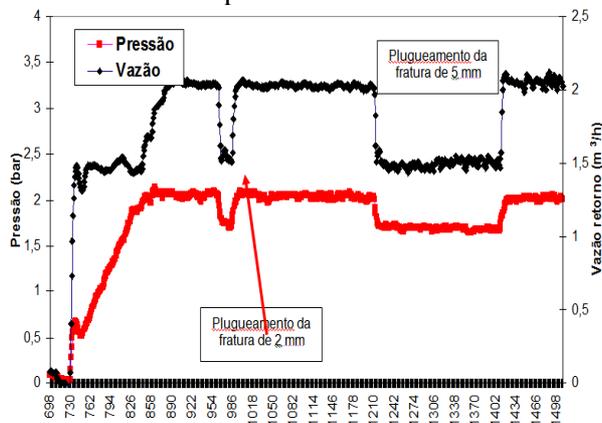
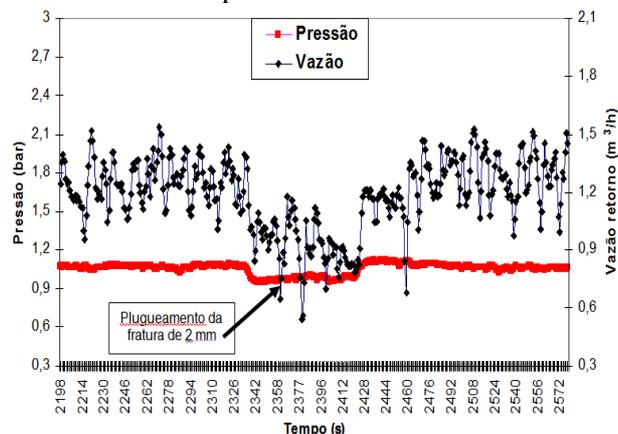


Figura 10 – Curvas de Pressão e Vazão retorno x tempo – Geometria 2



Em resumo, nas fraturas de 10 mm não foi observado plugueamento, havendo fluxo do produto pelo interior da fratura. Foram ainda realizados 2 diferentes procedimentos, porém sem sucesso: uma simulação de squeeze, obrigando todo o fluxo a escoar através da fratura de 10 mm e adição de 30 lb/bbl de calcário fino, o que também não melhorou o desempenho frente à fratura de 10 mm.

3.3 Fluido C

3.3.1 Ensaio em meios porosos fraturados

Os ensaios realizados com o Fluido C, devido a sua maneira de atuação, foram executados numa célula de filtração onde foi possível combinar um leito poroso com meios fraturados. Foram realizados 2 diferentes formulações de fluido: uma preparada no próprio fluido de perfuração e o outra preparada em parafina.

Foi montado um leito de calcário grosso após o mesmo ter sido peneirado por uma tela de 8 mesh, na extremidade inferior da célula de filtração foi acoplado um disco de metal poroso sinterizado e com fraturas da ordem de 2 mm. O fluido foi posicionado sobre o leito e o sistema foi submetido a um

diferencial de pressão de 100 psi, aquecimento de 150 F e deixado em repouso por 4 horas.

Adicionado ao próprio fluido de perfuração

Os resultados obtidos com o Fluido C utilizando como base o próprio fluido de perfuração foram efetivos. Os resultados mostraram uma perda inicial de filtrado da ordem de 20 ml que após alguns minutos foi estabilizada. O fluido conseguiu pluguear o leito e o disco fraturado, mesmo após o diferencial de pressão ter sido aumentado para 800 psi. A Figura 11 ilustra uma foto do plugue formado após os ensaios de filtração.

Figura 11 – Plugue formado após os ensaios.



Adicionado em Parafina

Neste cenário o fluido foi preparado tomando como base somente a parafina, que é um dos componentes usados na preparação de fluidos de perfuração.

Os resultados obtidos com o Fluido C em Parafina não tiveram sucesso, uma vez que o fluido atravessou todo o meio poroso e os discos fraturados sem conseguir pluguear os mesmos.

3.4 Fluido D

3.4.1 Ensaios em leito de calcário de alta permeabilidade

O produto foi posicionado sobre o meio poroso e submetido a um diferencial de pressão de 100 psi. Foi observada uma perda de filtrado muito pequena através do meio poroso e a formação de uma torta de filtração espessa e de baixíssima permeabilidade, conforme ilustra a Figura 12, fazendo com que o fluido penetrasse parcialmente no leito de calcário.

Figura 12 – Ensaios de filtração com o Fluido D em leito de calcário



3.4.2 Ensaios em meios porosos fraturados

O fluido foi posicionado frente ao meio poroso e submetido a um diferencial de pressão de 200 psi. Para que não ficassem dúvidas quanto ao plugueamento ou não da fratura, a válvula do equipamento de filtração que fica posicionada após o meio poroso fraturado e que possui uma restrição considerável foi retirada. Foi observada uma perda inicial de aproximadamente 33 ml e após aproximadamente 5 minutos as fraturas foram tamponadas. O diferencial de pressão foi ainda elevado até 400 psi sem que fosse

observada perda de filtrado. A Figura 13 ilustra uma imagem das fraturas tamponadas após o ensaio de filtração.

Figura 13 – Ensaio de filtração com o fluido D em meios fraturados

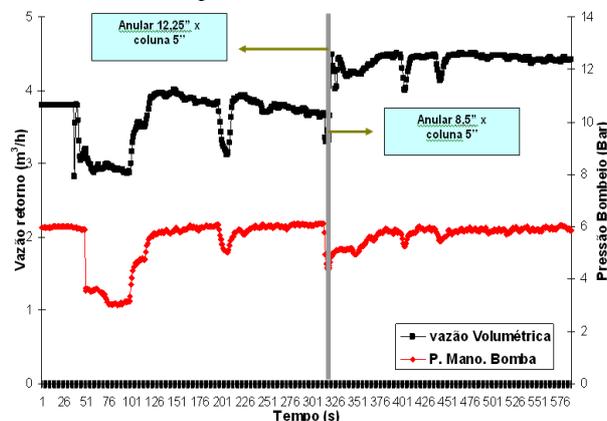


3.4.3 Ensaio no simulador de escoamento em fraturas

Os testes foram realizados nas geometrias 1 e 2 e nas fraturas que possuem maiores aberturas (5 mm e 10 mm).

A Figura 14 ilustra os dados de pressão e vazão adquiridos durante o escoamento do fluido pelas fraturas nas geometrias 1 e 2. A curva preta ilustra a vazão de retorno do anular e a curva vermelha representa a pressão de bombeio. À esquerda da linha cinza (vertical) estão os dados adquiridos referentes à geometria que simula o escoamento em um anular 12,25 polegadas x coluna de 5 polegadas e a direita da linha vertical os dados levantados na geometria que simula o escoamento um anular 8,5 polegadas x coluna de 5 polegadas.

Figura 14 – Curvas de Pressão e Vazão retorno x tempo – Geometria 1 e 2



Inicialmente estabilizou-se a vazão em torno de $3,8 \text{ m}^3/\text{h}$ e logo após a estabilização da vazão a fratura de 10 mm é aberta e é possível verificar uma redução abrupta na vazão de retorno ($2,8 \text{ m}^3/\text{h}$). A estabilização da vazão ao patamar inicial ($3,8 \text{ m}^3/\text{h}$) representa o exato momento em que a fratura de 10 mm é tamponada nas geometria 1. Em seguida foi realizado o teste na fratura de 5 mm e o mesmo comportamento foi observado, ou seja, o fluido foi eficiente nessa abertura de fratura tamponando-a, porém a única diferença é que o tempo para tamponar essa fratura foi muito menor.

Na geometria 2 os resultados obtidos também foram positivos e é possível observar através dos 2 picos negativos de vazão o exato momento em que as fraturas de 5 mm e 10 mm são tamponadas.

3.5 Consolidação dos Resultados

A Tabela 1 abaixo tem como objetivo consolidar os resultados apresentados nesse trabalho, mostrando a eficiência de cada sistema de fluido estudado em cada uma das 3 metodologias apresentadas.

Tabela 1 – Consolidação dos resultados.

SISTEMAS DE COMBATE A PERDA					
	Fluido A	Fluido B	Fluido C	Fluido Parafina C	Fluido D
Coluna de Acrílico	■	■	.	.	■
Filtração meios Fraturados	■	■	■	■	■
Simulador Escoamento de Fraturas					
2 mm	■
5 mm	■	.	.	.	■
10 mm	■	.	.	.	■

4. COMENTÁRIOS FINAIS

- As metodologias experimentais apresentadas neste trabalho mostraram-se úteis para avaliar a eficiência de tampões de perda para cenário de fraturas.
- O simulador de escoamento em fraturas apresentou-se como uma metodologia experimental diferenciada, na qual é possível solucionar dúvidas levantadas através dos ensaios de filtração estática em meios porosos fraturados. Esse tipo de metodologia permite nos aproximar um pouco mais da realidade uma vez que, as fraturas possuem 1,5 m profundidade.
- Os resultados dos testes apontaram produtos extremamente promissores para utilização em campo.
- Em relação ao Fluido A os resultados mostram uma tolerância de contaminação de no máximo 10% em volume.
- O Fluido C é uma opção extremamente interessante para ambientes com fluido de perfuração. O produto é indicado para perdas severas.
- Os resultados obtidos com o Fluido B e com o Fluido C foram muito bons. Porém o Fluido C apresentou uma

eficiência maior nos testes obtidos no loop que simula o escoamento em fraturas, sendo capaz de tamponar as fraturas com as maiores aberturas nos ensaios realizados na geometria 1 e 2.

REFERÊNCIAS

- SANTOS, E. A. ; WALDMANN, A. T. A. ; JOSINO, F. S. ; MARTINS, A. L. .** Alteração das propriedades reológicas de fluidos de perfuração devido a incorporação de argila. In: 34 ENEMP - 2009, 2009, Campinas, SP. Congresso Brasileiro De Sistemas Particulados.
- WALDMANN, A. T. A. ; DANNENHAUER, C. ; MARTINS, A. L. .** Modelagem compressível da invasão radial de filtrado de fluido de perfuração no reservatório. In: 34 ENEMP - 2009, 2009, Campinas, SP. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2009.
- WALDMANN, A. T. A. ; SANTOS, E. A. ; BRANCO, M. A. ; JOSINO, F. S. ; MARTINS, A. L. ;** Avaliação experimental da compressibilidade de tortas de filtração de fluidos de perfuração. In: 34 ENEMP - 2009, 2009, Campinas, SP. Congresso brasileiro de sistemas particulados, 2009.
- WALDMANN, A. T. A. ; ANDRADE, A. R. ; JUNIOR, I. ; LOMBA, R. F. T. ; ARAGAO, A. F. L. ; MARTINS, A. L. ;** Otimização de agentes obturantes para operações de perfuração. In: Encontro Nacional de Hidráulica de poços de Petróleo - ENAHPE 2009, 2009, Campos do Jordão, SP.
- WALDMANN, A. T. A., MARTINS, A. L., SOUZA, E. A., LOUREIRO, S. A., ANDRADE, A. R., SCHEID, C. M., CALÇADA, L. A., MORENO, R. Z. E DANNENHAUER, C. E. ;** R&D Efforts to

Control, Monitor and Identify Drilling Fluid
Invasion Into Reservoir Rocks. In: 1st
International Conference on Upstream
Engineering and Flow Assurance, a part of
the 2012 AIChE Spring Meeting, Houston,
Texas, USA, 1-5 April 2012.



TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA CONTAMINADOS COM METAIS PESADOS ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

C. C. Coppi, K. Tannous

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
email: katia@feq.unicamp.br

RESUMO

O monitoramento no efluente de alguns metais pesados, como o cromo hexavalente e o níquel, deve ser realizado devido sua alta toxicidade. A preocupação ambiental é fundamental para um mercado competitivo, além de evitar punições para as empresas por parte dos órgãos fiscalizadores. O objetivo deste trabalho é analisar e tratar o efluente bruto de uma indústria de galvanoplastia, no interior do estado de São Paulo, com elevado teor de metais pesados como cromo e níquel, a fim de atender as legislações ambientais e adequação de seu descarte. Os metais pesados foram precipitados na sua forma de hidróxidos e foram recolhidos na forma de lodo. O resíduo foi considerado perigoso de acordo com a NBR específica. Um planejamento estatístico 2^3 foi realizado correlacionando pH (2 - 8), temperatura (20 - 40°C) e agentes redutores (metabissulfito de sódio - hipossulfito de sódio) para obtenção do menor teor de metais pesados. Os resultados mostraram que, para o menor pH, maior temperatura e o agente hipossulfito de sódio, apresentou o melhor eficiência no tratamento dos metais (>99%), tornando o efluente adequado aos padrões da legislação para despejo em corpo hídrico.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com Penkaitis (2012), quase 3 milhões de toneladas de resíduos perigosos, de origem industrial, são gerados anualmente no país, onde menos de um terço recebem tratamento adequado. O restante desses resíduos é depositado em lixões ou descartado em cursos d'água sem nenhum pré-tratamento. Estes materiais são considerados como contaminantes ambientais. Citam-se como exemplo os metais pesados (ex.: cromo, níquel, ferro, manganês), lançados pelas indústrias siderúrgicas, metalúrgicas, químicas, têxtil, galvanoplastia, e curtume (SUKSABYE, 2008). Além destas indústrias, têm-se as que realizam controle de corrosão, pintura e pigmentação de peças metálicas.

Alguns desses metais podem atingir os lençóis freáticos, reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. O mais crítico é quando esses contaminantes, na forma de íons, são disseminados através da cadeia alimentar, por serem acumulativos nos organismos dos seres vivos. Estes podem causar doenças e problemas fisiológicos.

Em nível nacional, a legislação que rege a disposição sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes é estabelecida pelo CONAMA, através da Resolução 430 de 13 de maio de 2011, Artigo 16. Em nível estadual, encontra-se o Decreto Estadual nº 8.468 de 08 de setembro de 1976, Artigo 18 e 19, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. A agência ambiental fiscalizadora do Estado de São

Paulo é a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), a qual cobra o cumprimento das legislações citadas.

Existem diversos tratamentos que podem auxiliar na minimização ou eliminação total dos riscos potenciais oferecidos à saúde pública e ao meio ambiente, sendo estes: tratamento físico, químico, físico-químico e biológico.

Com relação aos tratamentos físico-químicos realizados em estações de tratamento de efluentes, a diminuição do teor de metais pesados, pode ser realizada mediante os processos de precipitação, oxidação química, neutralização, troca iônica, redução iônica, adsorção e extração por solventes. Segundo Jimenez *et al.* (2003), esses processos tradicionais são inadequados para a descontaminação de grandes volumes de efluentes com baixa concentração de metais pesados, devido a pouca eficiência operacional e aos elevados custos de remoção.

O método mais utilizado atualmente é o da precipitação química, que é realizada pela adição de uma base ao efluente líquido, para que haja a formação de insolúveis sob a forma de óxidos e hidróxidos. Estas misturas serão separadas pela operação unitária de sedimentação ou filtração e tratadas posteriormente.

Quando o tratamento físico-químico não for suficiente, encontram-se na literatura (HDR ENGINEERING INC, 2001) tratamentos mediante oxidação química e oxidativos avançados. Estes apresentam alta eficiência de redução de metais, até mesmo em solos contaminados. Os processos de redução têm sido muito utilizados para o tratamento de cromo hexavalente em cromo trivalente, que podem ser absorvido pela natureza.

Visto isso, o objetivo deste trabalho é avaliar as condições operacionais, mediante planejamento experimental, de uma estação de tratamento de efluentes contaminados de

uma indústria de galvanoplastia considerando os teores de metais pesados, a fim de atender as legislações ambientais e adequação de seu descarte.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização do Efluente Líquido Bruto

O estudo de caso deste trabalho, efluente bruto líquido, tem procedência de uma indústria de galvanoplastia, no interior do estado de São Paulo, o qual possui elevado teor de metais pesados.

Inicialmente coletou-se o efluente bruto para análise e caracterização antes mesmo de aplicar qualquer tipo de tratamento, para conhecimento da real situação. O efluente apresentava aspecto homogêneo e de coloração amarela, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 01 – Efluente Líquido Bruto



Oos metais pesados quantificados foram o cromo total, trivalente e hexavalente, o ferro, o manganês, e o níquel através da metodologias apresentadas no item 2.2.

A Tabela 1 mostra os limites das legislações vigente, Resolução CONAMA nº 430 e o Decreto Estadual nº 8.468 (artigo 18 e 19), bem como os dados experimentais

obtidos neste trabalho. Os limites mostrados estão vinculados a região em que a indústria está localizada. De acordo com as legislações

vigentes, tanto em nível nacional quanto estadual, todos os parâmetros apresentaram resultados fora das especificações.

Tabela 1 – Limites das Legislações e Resultados dos Metais Pesados do Efluente Bruto

Parâmetros	Conama nº 430	D.E. Art. 18	D.E. Art 19	Amostra
pH	5 < pH < 9	6 < pH < 9	6 < pH < 10	1,73
Teor de Cromo total (mg/L)	-	< 5	< 5	249,50
Teor de Cromo Hexavalente (mg/L)	< 0,1	< 0,1	< 1,5	132,70
Teor de Cromo Trivalente (mg/L)	< 1	-	-	116,80
Teor de Ferro (mg/L)	< 15	< 15	< 15	23,20
Teor de Manganês (mg/L)	< 1	< 1	-	1,38
Teor de Níquel (mg/L)	< 2	< 2	< 2	186,05

2.2 Metodologia Experimental

2.2.1 Determinação de Cromo Total, Ferro, Níquel e Manganês

As metodologias utilizadas para a quantificação dos teores de cromo total, ferro, níquel e manganês foram através da norma SMEWW 3111B, utilizando-se a técnica de absorção atômica com chama de gases (ar-acetileno).

Para a realização destas análises foi necessário inicialmente digerir as amostras para minimizar sua turbidez (<1 NTU). Para isso, utilizou-se a norma SMEWW 3030F na qual se adicionou 5 mL de ácido clorídrico concentrado P.A. (FMaia Gold, pureza 36-38%) e 2 mL de ácido nítrico P.A. concentrado (FMaia Gold, pureza 68-70%) em 100 mL da amostra. Após a mistura, levou-se ao aquecimento em placa elétrica até a redução do volume para aproximadamente 20 mL. Em seguida, o líquido restante foi filtrado (papel filtro de porosidade de 0,3 µm) e completou-se o volume de filtrado até 100 mL de água destilada. A alíquota utilizada no equipamento foi de 6 mL/min.

O equipamento empregado foi um espectrofotômetro de absorção atômica da Agilent (modelo 55B, Austrália). Este

equipamento consiste em uma lâmpada de cátodo oco, que emite um espectro linear atômico de um elemento através da chama, na qual a amostra é vaporizada. Além disso, um monocromador e detector fotoelétrico fazem a quantificação do resultado.

O procedimento operacional foi o mesmo para todos os metais, variando apenas o comprimento de onda conforme descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Comprimento de onda

Metais pesados	Comprimento de onda (nm)
Cromo total	357,9
Níquel	232,0
Ferro	248,3
Manganês	279,5

2.2.2 Determinação do Teor de Cromo Hexavalente

Para o ensaio do cromo hexavalente, seguiu-se a metodologia padrão do SMEWW 3500-Cr B. O procedimento consistiu em adicionar 0,25 mL de ácido fosfórico P.A. (Vetec, pureza 85%) em uma alíquota de 50 mL de amostra e elevou-se à 100 mL com água destilada. Em seguida, adicionou-se 2 mL de um indicador redox diluído [250 mg de 1,5-difenilcarbazida (Vetec, pureza 98%) em

50 mL de acetona (Vetec, pureza de 99,5%), aguardando 5 minutos. Após este tempo, mediu a absorbância por meio de um espectrofotômetro UV-Visível da marca HACH (modelo DR 2010, Loveland, Colorado). A quantificação do teor de cromo hexavalente foi no comprimento de onda de 540 nm. Quanto mais intenso for a tonalidade rosa, maior será o teor de cromo.

2.2.3 Determinação do Teor de Cromo Trivalente

O teor de cromo trivalente foi determinado por cálculo da diferença do cromo total e do cromo hexavalente.

2.2.4 Determinação da Eficiência do tratamento dos metais

Com os dados obtidos das metodologias acima citadas (item 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.3), foi possível determinar a eficiência do tratamento (η) para a redução do teor de metal mediante a Equação (1):

$$\eta = \frac{T_B - T_T}{T_B} \cdot 100\% \quad (1)$$

onde:

T_B : Teor de metal no efluente bruto (mg/L)

T_T : Teor de metal no efluente tratado (mg/L)

Com relação aos efeitos comparativos entre as eficiências (ξ), aplicou-se a Equação 2:

$$\xi = \frac{\eta_{+1} - \eta_{-1}}{\eta_{+1}} \cdot 100\% \quad (2)$$

sendo:

η_{+1} : Eficiência da redução do teor de metal no nível +1 (-)

η_{-1} : Eficiência da redução do teor de metal no nível -1 (-).

2.2.5 Planejamento Experimental

A fim de obter as melhores condições operacionais no tratamento do efluente líquido bruto, bem como atender as exigências legais, optou-se em elaborar um planejamento fatorial completo 2^3 , com um ponto central e uma repetição, correspondente a 18 ensaios (BARROS NETO et al., 2010). A resposta deste planejamento foi à quantificação da eficiência no tratamento dos teores de metais pesados, ferro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni) e manganês (Mn). A Tabela 3 apresenta as variáveis independentes (pH, temperatura e agente redutor) e os níveis atribuídos para cada fator do planejamento.

Os limites do pH foram associados a condição inicial do efluente (Tabela 1) e desempenho do agente redutor. O pH 2 é característico da amostra bruta (por aproximação), e para obtenção de pH 8, utilizou-se hidróxido de sódio (aprox. 0,5g) (Nuclear, pureza 95%). O equipamento utilizado para esta quantificação foi um pHmetro da marca Hanna (modelo HI98127, Brasil).

Tabela 3: Fatores e níveis para o planejamento experimental

Variáveis	Níveis		
	(-1)	0	(+1)
pH	2	5	8
T (°C)	20	30	40
Agente redutor	MBS	50m-% MBS + 50m-% HSS	HSS
Resposta	Teor de metais pesados (Cr, Cr ⁺³ , Cr ⁺⁶ , Fe, Ni, Mn) no efluente tratado		

As temperaturas foram baseadas nas variações do processo de geração do efluente (ex.: resíduo de caldeira), que podem atuar como um catalisador. As amostras, que deveriam receber aquecimento, foram levadas a uma chapa elétrica a fim de atingir a

temperatura adequada, monitoradas por um termômetro de líquido em vidro (Incoterm, 5022) e mantidas constante durante todo o procedimento.

Com relação ao agente redutor, buscou-se referência na literatura recomendável (NUNES, 1996) e por apresentarem baixo custo, sendo estes: Metabissulfito de sódio-MBS (Synth, pureza 97%), Hipossulfito de sódio-HSS (Synth, pureza 99,5%). A massa utilizada foi de 0,5 g de cada agente redutor e para o ponto central, utilizou-se 0,25 g de cada um dos reagentes.

Para cada ensaio do planejamento, após aplicar as condições estabelecidas houve a necessidade de realização de precipitação dos metais. Para isso, adicionou-se aproximadamente 1g de hidróxido de sódio (Nuclear, pureza 95%), tornando as amostras alcalinas (pH=8,8). Isso foi necessário, para que pudessem ser realizados os procedimentos adotados nas normas (itens 2.2.2, 2.2.3). Na sequência, filtraram-se as amostras (algodão hidrófilo), separando o sobrenadante, o qual se quantificou os teores de metais pesados.

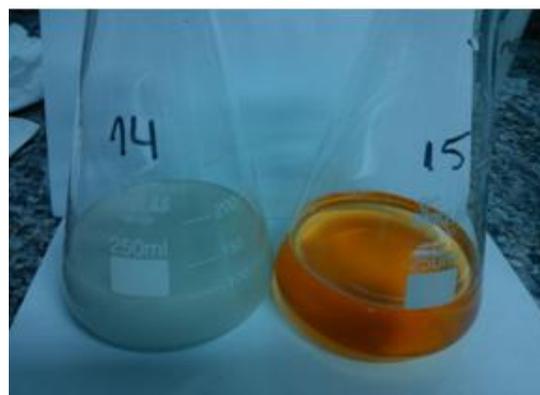
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Preliminar

Primeiramente, ao elevar o pH do efluente de 2 para 8, algumas amostras precipitaram e adquiriram cores características. Na Figura 2, apresentam-se dois exemplos dessas amostras, sendo uma delas referente ao cromo total (Figura 2a) com coloração azul-esverdeado e outra (Figura 2b) de coloração marrom referente aos íons de ferro.

Isso foi positivo para o tratamento, pois há a possibilidade de alguns metais pesados serem tratados já nesta etapa do processo.

Figura 2 – Amostras do efluente bruto com precipitação



(a) Cromo total

(b) Ferro

3.2. Resultados das Eficiências de Tratamento

Os resultados obtidos do planejamento fatorial adotado (efluente tratado), referente a quantificação da eficiência no tratamento dos teores dos metais pesados (cromo total, ferro, níquel, manganês) estão apresentados na Tabela 4.

Os resultados obtidos para o cromo total, nos ensaios 5 e 7, foram de 1,0 mg/L e 0,1 mg/L, respectivamente, sendo estes teores menores que os limites (<5 mg/L) estabelecidos pelo decreto estadual N° 8.468 (art 18 e 19). A Resolução CONAMA n° 430 não apresenta um valor máximo para este parâmetro (Tabela 1).

Com relação ao cromo hexavalente (Cr^{+6}), o resultado obtido do cromo total (0,1 mg/L) foi inferior aos limites das legislações citadas na Tabela 1. Lembrando que a soma dos cromos trivalente (Cr^{+3}) e hexavalente é referente ao cromo total. Com isso, as análises dos cromos tri- e hexavalente não foram realizadas.

Com auxílio do software STATISTICA®, verificaram-se os efeitos que as variáveis isoladas e combinadas (com duas e três interações) tiveram sobre cada uma das eficiências, a partir de um modelo de 1ª ordem. Ressalta-se que a interação entre as variáveis escolhidas (pH, T e agente redutor)

não mostrou efeito significativo e por isso foi excluído do modelo.

As significâncias dos efeitos individuais e das interações das variáveis independentes foram confirmadas pelo gráfico de Pareto, (Figura 3) referente às eficiências de tratamento dos metais: cromo total, níquel, ferro e manganês, respectivamente. Considerou-se à direita da linha tracejada (vermelha), o limite de 95% de confiança ($p=0,05$).

Dentre as variáveis estudadas, somente o teor de ferro não teve influência com nenhum dos efeitos pois nenhuma das variáveis ultrapassou a linha vertical demarcada no gráfico (Figura 3c).

Efeito pH: mantendo a temperatura e o agente redutor constante (ensaios 1- 2; 3-4; 5-6; 7-8), o aumento do pH de 2 para 8 (Tabela 4), reduziu a eficácia do tratamento. Isso acontece, pois os agentes são mais eficientes em pHs extremamente ácidos (menor que 2,5), levando a uma reação espontânea (NUNES, 1996). Ressaltam-se os ensaios 5-6 e 1-2 como sendo o melhor (4,4%) para o manganês e pior desempenho (-3788,2%) para o cromo. Na Tabela 5 é possível visualizar as variações obtidas para todos os metais estudados. Dentre os quatro metais analisados (Figura 3a), o metal pesado que apresentou maior significância para este efeito foi no tratamento do cromo total para o pH 2 (menor nível).

Efeito da Temperatura: mantendo o pH e o agente redutor constante (1-3; 2-4; 5-7; 6-8), com o aumento da temperatura de 20°C a 40°, a eficácia do tratamento foi maior, ressaltando os ensaios 2-4 com 72% para o cromo total. Na Tabela 5, visualizam-se as outras variações obtidas para os metais estudados. No entanto, através dos gráficos de Pareto (Figura 3) o tratamento dos metais estudados não teve efeito significativo com a temperatura. Para

temperaturas mais elevadas o processo da precipitação é favorecido, facilitando a separação dos metais. Novos testes devem ser feitos com temperaturas maiores que 40°C. Ressalta-se que este aumento desta poderia tornar o tratamento inviável para a empresa devido ao aumento de custo.

Efeito Agente Redutor: Mantendo o pH e a temperatura constante (1-5; 2-6; 3-7; 4-8), o efeito desta variável apresentou melhor eficiência em relação ao tratamento na utilização do hipossulfito de sódio (HSS) (Tabela 4). Observa-se que o melhor resultado foi para os ensaios 2-6 com 89,4%. Na Tabela 5, visualizam-se as outras variações obtidas para os metais estudados.

Com relação ao gráfico de Pareto (Figura 3a, b, d), esta variável foi significativa nos ensaios do cromo total, níquel e manganês aplicando hipossulfito de sódio (efeito estimado de valor positivo) no tratamento. Para os ensaios de cromo total e manganês, este efeito é o de maior significância de resposta.

Sabendo que o agente redutor que melhor atendeu as expectativas de tratamento, o próximo passo será realizar o planejamento com diferentes níveis de concentração.

Interações entre as variáveis: em todas as situações estudadas, somente para o caso do manganês, a interação das variáveis, agente redutor e pH foi a que apresentou significância.

Efeitos sobre a Média do Tratamento: observa-se na Figura 3e que os efeitos de pH (nível -1) e do agente redutor (nível +1) foram os que apresentaram significância. Isso era esperado já que essas variáveis foram os que apresentaram efeito sobre a resposta das comparações isoladas dos tratamentos dos metais.

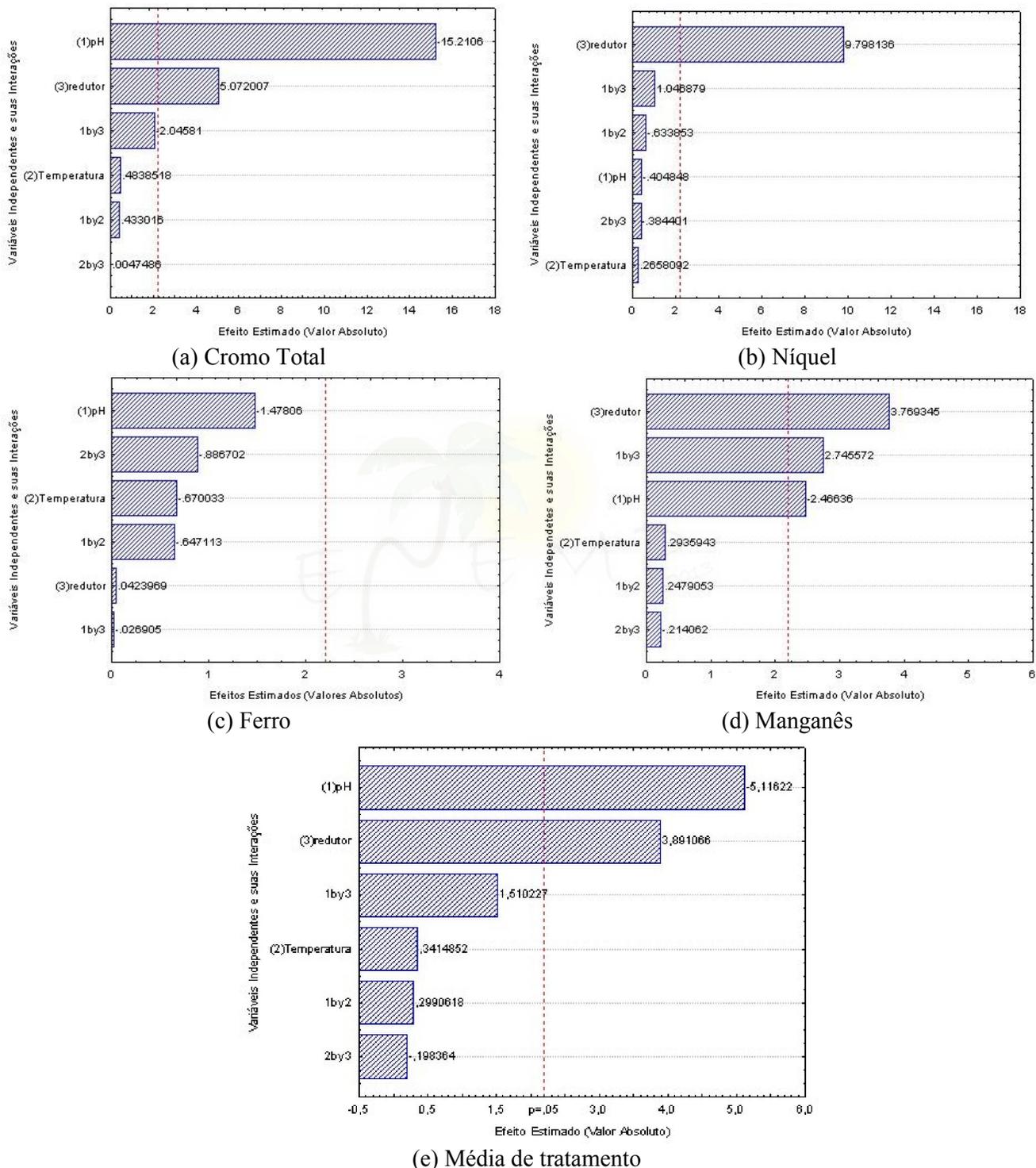
Tabela 4 – Matriz do planejamento fatorial com a porcentagem da redução dos metais do efluente tratado em relação ao efluente bruto

Série de Ensaio	Fatores/Níveis			Resultados: Eficiência do tratamento nos teores de metais pesados no efluente (mg/L)				
	pH	T (°C)	Agente Redutor	Cromo Total	Níquel	Ferro	Manganês	Média de tratamento
1 e 10	2	20	MBS	66,1	93,6	98,3	85,5	85,9
2 e 11	8	20	MBS	1,7	93,2	70,6	23,2	47,2
3 e 12	2	40	MBS	66,2	94,5	97,3	84,1	85,5
4 e 13	8	40	MBS	6,1	93,1	78,5	34,8	53,1
5 e 14	2	20	HSS	99,6	99,3	98,8	94,9	98,1
6 e 15	8	20	HSS	16,1	100,0	99,9	99,3	78,8
7 e 16	2	40	HSS	100,0	99,5	99,0	97,1	98,9
8 e 17	8	40	HSS	20,3	99,6	99,6	98,6	79,5
9 e 18 (C)	5	30	MBS/HS S	26,9	95,3	95,3	29,0	61,2

Tabela 5 – Comparação entre os efeitos estudados sobre a eficiência de tratamento

Ensaio		Influência do Efeito do pH			
-1	+1	Cromo Total	Níquel	Ferro	Manganês
1	2	-3788,2%	-0,4%	-39,2%	-2,7%
3	4	-985,2%	-1,5%	-23,9%	-141,7%
5	6	-518,6%	0,7%	1,1%	4,4%
7	8	-392,6%	0,1%	0,6%	1,5%
Influência do Efeito da Temperatura					
1	3	0,2%	1,0%	-1,0%	-1,6%
2	4	72%	-0,1%	10,1%	33,3%
5	7	0,4%	0,2%	0,2%	2,3%
6	8	20,7%	-0,4%	-0,3%	-0,7%
Influência do Efeito do Agente Redutor					
1	5	33,6%	5,7%	0,5%	9,9%
2	6	89,4%	6,8%	29,3%	76,6%
3	7	33,8%	5,0%	1,7%	13,4%
4	8	69,9%	6,5%	21,2%	64,2%

Figura 3 – Gráficos de Pareto com duas Interações para a Eficiência no Tratamento dos Metais Pesados



6. CONCLUSÃO

Após análise dos resultados obtidos experimentalmente, foi possível concluir que:

- A metodologia selecionada para as análises dos metais foram para a quantificação de teores mais baixos que os encontrados no efluente bruto, isto é: cromo total e ferro menor 1,00 mg/L; níquel menor que 5,00 mg/L, e manganês menor que 0,10 mg/L. Desta forma, houve a necessidade de diluir para que conseguisse a determinação dos valores pelo equipamento, mas esta diluição é uma possível fonte de erro.
- Os elevados índices de metais encontrados no efluente bruto caracteriza o resíduo industrial, sem análise prévia, como perigoso (NBR 10.004);
- Através ravés do planejamento estatístico experimental, a eficiência do tratamento do efluente bruto atendeu aos limites máximos estabelecidos pela legislação somente em um ensaio, sendo nas seguintes condições: pH 2,0, tratamento com hipossulfito de sódio em 40°C. Isso pode ser confirmado através do gráfico de Pareto;
- Para que as outras amostras atendessem as legislações, seria necessário implementar algum tratamento adicional. No caso da amostra 5, um tratamento de adsorção com zeólita poderia ser eficaz, uma vez que os teores a serem reduzidos seriam baixos. Para as outras amostras, ainda sim seria recomendado processos de precipitação química, pois os altos teores de metais químicos iriam sobrecarregar o material adsorvente com muita rapidez;
- Ao analisar os resultados pelo gráfico de Pareto, foi possível verificar que a variável temperatura não teve efeito sobre nenhum tratamento, isso aconteceu pois houve apenas o tratamento químico. A faixa de temperatura escolhida é utilizada em estações de

tratamento biológico, como por exemplo, reatores anaeróbicos de fluxo ascendentes.

NOMENCLATURA

HSS	Hipossulfito de sódio	(-)
MSB	Metabissulfito de sódio	(-)
T _B	Teor de metal no efluente bruto	(mg/L)
T _T	Teor de metal no efluente tratado	(mg/L)
ξ:	Comparação dos efeitos em relação as eficiências	(%)
η	Eficiência da redução do teor do metal pesado	(%)
η ₊₁	Eficiência da redução do teor de metal no nível +1.	(-)
η ₋₁ :	Eficiência da redução do teor de metal no nível -1	(-)

REFERÊNCIAS

- ABNT - NBR 10004. Resíduos sólidos – Classificação. 2º edição, Rio Janeiro, 31.05.2004. Disponível em: <<http://www.aslaa.com.br/legislacoes/NBR%20n%201004-2004.pdf>>. Acesso em: 05/10/2013.
- SMEWW 3030F (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*). **Nitric Acid – Hydrochloric Acid Digestion**, 22º Edição, Ed. American Public Health Association, Washington D.C., 2012.
- SMEWW 3111B (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*). Direct Air-Acetylene flame Method, 22º Edição, Ed. American Public Health Association, Washington D.C, 2012.
- SMEWW 3500-Cr B. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*), **Method Calorimetric**, 22º Edição, Ed. American Public Health Association, Washington D.C., 2012.

D.E.-DECRETO ESTADUAL nº 8.468, de 8 de setembro de 1976 - Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>>. Acesso em: 5 out. 2013.

HDR ENGINEERING INC. Handbook of Public Water Systems, 2ª edição, Ed. **John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque. 2001.** Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/37141354/Handbook-of-Public-Water-Systems>>. Acesso em: 05 out. 2013.

JIMENEZ, R. S., DAL BOSCO, S. M., CARVALHO, W. A. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escocita – Influência da Temperatura e do PH na Adsorção em Sistemas Monoelementares. **Química Nova**, v. 27(5), p.734-738, 2004.

NUNES, J. A.; **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais.** 2ª edição, Ed. J. Andrade, 1996.

PENKAITIS, G. **Impacto Ambiental Gerado pela Disposição de Areias de Fundição: Estudo de Caso.** 1993. 90p. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf> Acesso em: 05 out. 2013.

SUKSABYE, P; THIRAVETYAN P.; NAKBANPOTE W. Column Study of Chromium (VI) Adsorption from Electroplating Industry by Coconut Coir Pit. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160(1), p.56-62, 2008:

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS R.E. Como Fazer Experimentos, 4ª edição, Artmed Editora Ltda, Porto Alegre, 2010.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao Laboratório Quimi Quali pelo apoio técnico e financeiro. Agradecemos ao apoio técnico da Ana Clara Proteti e Suellen Rosa Lima. Agradeço também a minha mãe pelo apoio e incentivo.

CARACTERIZAÇÃO PARCIAL DA INULINASE OBTIDA DE *Aspergillus niger* IMOBILIZADA EM ALGINATO DE SÓDIO E CARVÃO ATIVADO

M.F.SILVA^{1*}, J. STEFFENS¹, J.V. OLIVEIRA², M.V. TRES¹, D. OLIVEIRA², H. TREICHEL³.

¹URI-Campus Erechim - Departamento de Engenharia de Alimentos

²UFSC-Universidade Federal de Santa Catarina

³UFFS- Campus de Erechim

*e-mail: marceli_f@hotmail.com

RESUMO

A inulinase é uma enzima importante na produção de frutose através da hidrólise enzimática da inulina ou sacarose e também na produção de fruto-oligossacarídeos (FOS), produto utilizado como ingrediente funcional em alimentos, sendo considerado prebiótico. A estabilidade e a atividade enzimática podem depender da espécie de enzima, das características do solvente, do conteúdo de água da enzima/suporte/meio reacional e das variáveis de processo envolvidas, significando que diferentes efeitos podem ser obtidos dependendo das características do sistema sob investigação. Este trabalho tem por objetivo, caracterizar parcialmente a inulinase comercial obtida de *Aspergillus niger* immobilizada em alginato de sódio e carvão ativado. Para os ensaios a altas e baixas temperaturas com a enzima de *Aspergillus niger*, immobilizada em carvão ativo e alginato de sódio, as perdas foram de 10% em todas as condições investigadas. Os melhores valores para energia de ativação (E_a) foram obtidos nos pHs 3,5 e 4,5 (10,83; 7,15 Kcal/mol, respectivamente) em meio com sacarose e pHs 3,8; 4,5 e 5,2 (6,6; 9,74 e 10,66 Kcal/mol, respectivamente) em meio com inulina.

1 INTRODUÇÃO

As inulinasas podem ser obtidas a partir de leveduras, fungos, bactérias e de plantas (MANZONI e CAVAZZONI, 1992). As mais estudadas são as enzimas produzidas por *Kluyveromyces marxianus* e *Aspergillus niger*, que possuem boa atividade sobre os

substratos sacarose e inulina (KUSHI et al., 1996).

As inulinasas podem ser utilizadas em processos de hidrólise da inulina para obtenção de xarope de frutose e de fruto-oligossacarídeos (FOS), e também na síntese de oligossacarídeos a partir da sacarose (RISSO et al., 2010).

A caracterização bioquímica das enzimas ganha destaque por fornecer dados para compreender a atuação e as alterações ocorridas, além de fornecerem dados que devem ser considerados no momento da aplicação da enzima em um processo. Temperatura e pH ótimos, a variação da estabilidade em função do pH, os efeitos da utilização de diferentes fontes de carbono e nitrogênio na obtenção da enzima, e outros parâmetros são decisivos no dimensionamento de um processo enzimático (CHEN et al., 2012; JURADO et al., 2004).

Alguns autores determinaram a temperatura ótima, pH ótimo, os parâmetros cinéticos (k_m e $v_{máx}$) e estabilidade térmica da inulinase obtida para diferentes micro-organismos. A enzima demonstrou ser estável em valores baixos de pH e a altas temperaturas, condições muito atrativas para a indústria, pois diminuem o risco de contaminação microbiana (MUTANDA et al., 2008; SANDANA e HENLEY, 1986; SHENG et al., 2008).

A viabilidade de aplicação industrial de catalisadores está diretamente ligada a dois fatores principais: potencial catalítico frente à reação em estudo e estabilidade a variáveis de processos como pH e temperatura (HELEY e SALDANA, 1984; ROBB e CLARK, 1999).

Este trabalho tem por objetivo, caracterizar parcialmente a inulinase comercial obtida de *Aspergillus niger* imobilizada em alginato de sódio e carvão ativado.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Enzima

A inulinase comercial foi obtida a partir do micro-organismo *Aspergillus niger* (Fructozyme, mistura de exo-inulinase (EC

3.2.1.80) e endo-inulinase (EC 3.2.1.7)) adquirida da Sigma-Aldrich.

2.2 Imobilização com alginato de sódio e carvão ativado

Para o preparo da solução de gel adicionou-se 16,5 g de água destilada e 0,75 g de alginato de sódio, os quais foram aquecidos para a dissolução total do alginato. Em seguida, adicionou-se 12,5 g de sacarose. Após a dissolução do alginato de sódio e do resfriamento da solução de gel, adicionou-se a solução composta por 5 mL de solução enzimática com a atividade pré-estabelecida, 3,5 mL de glutaraldeído e 0,75 g de carvão ativado (ASTOLFI et al., 2011). Para a formação das esferas, utilizou-se bomba peristáltica para fazer o bombeamento do gel sobre uma solução de cloreto de cálcio 0,2 M em tampão acetato 0,1 M a pH 5,5 com 3,5% de glutaraldeído a 10 °C, sob agitação.

As enzimas imobilizadas foram deixadas em repouso em geladeira por 24 horas. A seguir, foram lavadas com água destilada, e a sua última lavagem foi realizada em tampão acetato de sódio. Em seguida, foram imersas em solução de cloreto de cálcio 0,05 M em tampão acetato de sódio, com o objetivo de manter a estrutura das enzimas.

2.3 Estabilidade térmica em diferentes pHs

Para avaliar o efeito da estabilidade térmica versus pH utilizou-se a enzima de *Aspergillus niger* na forma livre e imobilizada com alginato de sódio e carvão ativado.

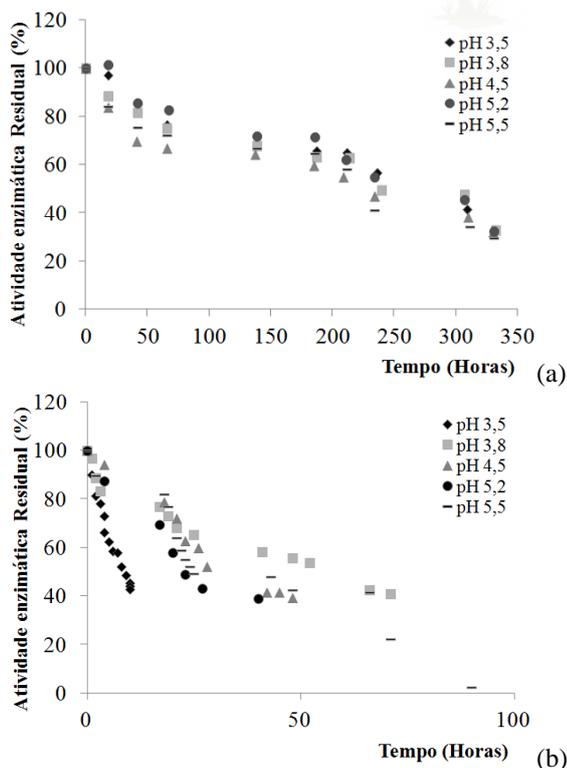
A estabilidade térmica da inulinase foi testada incubando a enzima em tampão acetato 0,1 M a pH 3,5; 3,8; 4,5; 5,2 e 5,5 na temperatura de 70 °C. As amostras foram retiradas em determinados intervalos de tempo, para as medidas de atividade. O estudo

foi interrompido quando foi verificada a perda de mais de 50% da sua atividade enzimática inicial. A partir dos valores obtidos pode-se calcular as constantes de desativação térmica (K_d), a meia-vida ($t_{1/2}$), energia de ativação (E_a) e a energia de desnaturação térmica (E_d) para as diferentes temperaturas nos diferentes pH.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela Figura 1a verifica-se que ao utilizar inulina como substrato a inulinase de *Aspergillus niger*, após 200 horas de armazenamento, consegue manter sua atividade inicial entre 40 e 60% em todos os pHs estudados. Porém, ao ser mantida em meio contendo sacarose (Figura 1b), nota-se que em 70 horas as melhores atividades (45%) são obtidas em pH 3,8 e 5,5.

Figura 1 - Perfis de atividade da inulinase a temperatura de 70 °C versus pH utilizando (a) inulina e (b) sacarose como substrato.



As Tabelas 1 e 2 mostram os valores para K_d , $t_{1/2}$, energia de ativação (E_a) e energia de desativação (E_d) para as temperaturas e pHs estudados, utilizando sacarose e inulina como substrato, respectivamente.

Tabela 1 – Valores experimentais para constante de desnaturação térmica (K_d), $t_{1/2}$, energia de ativação (E_a) e energia de desativação (E_d) para a inulinase de *Aspergillus niger*, em meio contendo sacarose como substrato.

Sacarose				
pH 3,5				
T (°C)	K_d exp (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	E_a (Kcal/mol)	E_d (Kcal/mol)
70	0,082	8,5	10,83	23,38
pH 3,8				
70	0,0126	55,0	22,77	28,14
pH 4,5				
70	0,0218	31,8	7,15	3,09
pH 5,2				
70	0,0249	27,8	17,39	24,29
pH 5,5				
70	0,0201	34,5	33,48	30,01

De acordo com Whitaker (1994), as energias de ativação (E_a) para transformação de reagentes em produtos em reações enzimáticas estão compreendidas entre 6,0 e 15,0 Kcal/mol. Comparando estes valores com os dados encontrados nesse trabalho, pode ser observado que a E_a para as reações que utilizaram sacarose como substrato somente os valores nos pHs 3,5 e 4,5 (10,83 e 7,15 Kcal/mol, respectivamente) estão compreendidas na faixa citada. Para os ensaios que utilizaram inulina como substrato os valores que compreendem essa faixa são encontrados nos pHs 3,8; 4,5 e 5,2 (6,64; 9,74 e 10,66 Kcal/mol, respectivamente). Segundo Yu e Li (2006), quanto menor a energia de

ativação menor será a barreira de energia para a catálise.

Tabela 2 – Valores experimentais para constante de desnaturação térmica (K_d), $t_{1/2}$, energia de ativação (E_a) e energia de desativação (E_d) para a inulinase de *Aspergillus niger*, em meio contendo inulina como substrato.

Inulina				
pH 3,5				
T (°C)	K_d exp (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	E_a (Kcal/mol)	E_d (Kcal/mol)
70	0,0026	266,6	4,51	11,26
70	0,0031	223,6	6,64	32,05
70	0,0033	210,0	9,74	17,33
70	0,0024	288,8	10,66	30,03
70	0,0033	210,0	2,05	31,32

4 CONCLUSÃO

O estudo da estabilidade enzimática é um aspecto importante a ser considerado em processos biotecnológicos, pois pode promover informações sobre a estrutura das enzimas e facilitar o seu manuseio em reatores, além da possibilidade de contribuir com a viabilidade econômica de processos e de fácil utilização industrialmente.

REFERÊNCIAS

- CHEN, X-M.; XU, X-M.; JIN, Z-Y.; CHEN, H-Q.; Expression of an endoinulinase from *Aspergillus ficuum* JNSP5-06 in *Escherichia coli* and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, v.88, p.748, 2012.
- HENLEY, J.P.; SANDANA, A.; A mathematical analysis of enzyme stabilization by a series-type mechanism: influence of chemical modifiers. *Biotech. Bioeng.*, v.26, p. 959–969, 1984.
- JURADO, E.; CAMACHO, F.; LUZÓN, G.; VICARIA, J.M.; Kinetic models of activity for β -galactosidases: influence of pH, ionic concentration and temperature. *Enzyme and Microb. Tech.*, v.34, p.33-40, 2004.
- MUTANDA, T.; WILHELMI, B.S.; WHITELEY, C.G.; Response surface methodology: Synthesis of inulooligosaccharides with an endoinulinase from *Aspergillus niger*. *Enzyme and Microb. Tech.*, v.43, p. 362-368, 2008.
- ROBB, F.T.; CLARK, D.S.; Adaptation of proteins from hyperthermophiles to high pressure and high temperature. *J. Molec. Microbiol. Biotech.*, v.1, p. 101, 1999.
- SANDANA, A.; HENLEY, J.P.; Effect of chemical modification on enzymatic activities and stabilities. *Biotech. Bioeng.*, v.28, p. 256–68, 1986.
- SHENG, J.; CHI, Z-M.; GONG, F.; LI J.; Purification and characterization of extracellular inulinase from a marine yeast *Cryptococcus aureus* G7a and inulin hydrolysis by the purified inulinase. *Appl. Biochem. Biotech.*, v.144, p.111–121, 2008.
- WHITAKER, J.R.; Principles of enzymology for the food sciences. 2. ed. *New York: Marcel Dekker Inc.*, 1994.
- YU, X.W.; LI, Y.Q.; Kinetics and thermodynamics of synthesis of propyl gallate by mycelium-bound tannase from

Aspergillus niger in organic solvent. *J. of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v.40, p.44, 2006.

AGRADECIMENTOS



EFEITO DO CONTEÚDO DE COMPOSTOS INORGÂNICOS NA MICRO PIRÓLISE DE RESÍDUO DE TABACO

C. R. CARDOSO¹, T. J. P. OLIVEIRA², C. H. ATAÍDE^{3*}

¹Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia de Alimentos

^{2,3}Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

* e-mail: chataide@ufu.br

RESUMO

Combustíveis originados de fontes renováveis, como a biomassa, são alternativas energéticas que apresentam potencialidades. No processamento do tabaco para fabricação de cigarros, a geração de resíduos é de aproximadamente 20% em massa e a pirólise rápida é uma opção para se converter essa biomassa em combustíveis, no caso o bio-óleo, que pode ser também fonte de compostos químicos com maior valor agregado. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência do conteúdo de aditivos inorgânicos, $ZnCl_2$ e $MgCl_2$, na micro pirólise dessa biomassa. Análises de pirólise analítica foram realizadas para o resíduo de tabaco adicionado de 5, 10 e 20% de $ZnCl_2$ e de 5, 10 e 20% de $MgCl_2$; a 500 °C, taxa de aquecimento de 20 °C/ms e atmosfera inerte de hélio. Foram observadas reduções nos conteúdos de nicotina e compostos fenólicos com o incremento da concentração de $ZnCl_2$; o acréscimo da concentração de $MgCl_2$ ocasionou redução nos teores de ácido acético, nicotina e compostos fenólicos, e incrementos nos teores de furfural; os teores de compostos oxigenados e ácidos carboxílicos foram reduzidos e os de cetonas e aldeídos foram incrementados com o aumento da concentração de $MgCl_2$. Os resultados indicaram que a pirólise de resíduo de tabaco adicionado de $MgCl_2$ gerou um bio-óleo a ser considerado como fonte de alguns compostos químicos, e a reação pirolítica do resíduo acrescido de 10% de $ZnCl_2$ produziu um combustível com boa qualidade de ignição.

1 INTRODUÇÃO

Tecnologias de energia à base de biomassa são alternativas para a geração de combustíveis renováveis (ATAÍDE; CARDOSO; BORGES et al., 2010). A pirólise rápida é um processo térmico utilizado para converter biomassa em combustíveis, como o bio-óleo; esse processo utiliza temperaturas entre 400 e 600 °C e tempos de residência de 0,1-2 s (KLASS, 1998). O bio-óleo é uma mistura complexa

de compostos orgânicos e água e pode ser uma fonte de produtos químicos de alto valor agregado (LU et al., 2011a). O bio-óleo é um líquido reativo e instável e necessita-se melhorar sua qualidade antes do uso como combustível, especialmente em relação ao teor de oxigênio e à acidez (MIHALCIK; MULLEN; BOATENG, 2011).

Cerca de 20% em peso do tabaco utilizado para produção de cigarros e charutos se tornam resíduos ao fim do processo (AGNIESZKA et al., 2009). Este resíduo

pode ser aplicado na fabricação de cigarros, depois de um processo de extrusão (máximo de 15 % de resíduo, em massa); pode também ser empregado como fertilizante, mas a sua utilização é limitada devido às grandes quantidades de nicotina, um composto tóxico. A maior parte do resíduo de tabaco gerado representa uma quantidade significativa de biomassa, que deve ser tratada (CARDOSO; ATAÍDE, 2013).

A pirólise analítica é uma técnica que permite a avaliação rápida e eficiente dos vapores gerados na pirólise da biomassa. (CARDOSO et al., 2011). A pirólise de biomassa é um processo complexo e depende das condições de operação: temperatura de pirólise, taxa de aquecimento, atmosfera e aditivos (LOU et al., 2010). Vários autores relataram que a natureza dos íons metálicos é importante na catálise de reações de pirólise (KLEEN; GELLERSTEDT, 1995; LU et al., 2011b).

A pirólise analítica de madeira de álamo e sabugo de milho foi estudada por Kleen e Gellerstedt (1995), que relataram que quanto maiores as concentrações de $ZnCl_2$ mais elevados os teores de furfural no vapores gerados a partir de ambas as biomassas estudadas.

O presente trabalho objetivou estudar a influência da concentração dos aditivos $ZnCl_2$ e $MgCl_2$ sobre a distribuição dos produtos gerados a partir da reação de pirólise de resíduo de tabaco, buscando avaliar se as mudanças nos conteúdos dos produtos é gradual com o aumento da concentração de aditivos e identificar as melhores condições (dentre as estudadas) para a produção de determinados compostos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O resíduo utilizado neste estudo é proveniente dos talos de tabaco e é um dos

rejeitos de uma fábrica de processamento de tabaco na Souza Cruz (Uberlândia, Brasil). A Tabela 1 apresenta os conteúdos de alguns componentes do material estudado, assim como os resultados para análise elementar e imediata. Os detalhes da caracterização da biomassa estão disponíveis em trabalho anterior (CARDOSO et al., 2011). O poder calorífico superior determinado para o resíduo de tabaco foi 12,28 MJ/kg.

Tabela 1 – Análises de composição, elementar e imediata para o resíduo de tabaco.

Análise de composição [%]		Análise elementar [%]		Análise imediata [%]	
Celulose	30,30	C	40,91	Voláteis	65,4
Hemicelulose	13,03	H	6,38	Cinzas	17,0
Lignina	20,37	N	2,49	Umidade*	10,7
Extrativos	36,30	O	49,96	Carbono fixo	6,9
		S	0,26		

*Base seca

A biomassa estudada foi classificada com peneira de 100 *mesh* e o material passante foi analisado. A classificação visou minimizar os problemas de transferência de calor e massa, e reduzir os gradientes de temperatura no interior da amostra. Detalhes das distribuições de tamanho e forma do resíduo de tabaco estudado estão disponíveis (CARDOSO; ATAÍDE, 2012).

Os aditivos usados no estudo da pirólise catalítica de resíduo de tabaco foram cloreto de zinco e cloreto de magnésio. Os sais inorgânicos foram adquiridos junto à Sigma Aldrich: $ZnCl_2$ anidro, pureza $\geq 98,0\%$, e $MgCl_2$ hexa-hidrato, pureza $\geq 99,0\%$.

2.2 Preparo das amostras

Para preparar as amostras com aditivos inorgânicos, a umidade da biomassa foi considerada. O material foi seco a 60 °C até peso constante (foram realizadas três medidas) a fim de se calcular o teor de umidade do resíduo do tabaco. Uma

temperatura de secagem branda foi utilizada para evitar a volatilização de compostos distintos à água. O teor de umidade foi determinado como sendo de $8,9 \pm 1,4\%$ (base seca). Cloretos de zinco e magnésio foram adicionados à biomassa em concentrações mássicas de 5, 10 e 20%, concentrações também utilizadas por (LOU; WU; LV, 2010).

Os sais inorgânicos foram pesados em um béquer, em seguida 30 ml de água destilada e deionizada a $80\text{ }^\circ\text{C}$ foram adicionados. A solução foi então transferida para outro béquer contendo a biomassa previamente pesada. A mistura foi agitada constantemente com uma espátula para garantir a distribuição uniforme dos sais inorgânicos.

O béquer contendo a mistura de biomassa, aditivos inorgânicos e água foi levado a uma estufa a $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h, depois a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante mais 24 h e, finalmente a $105\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Um processo de secagem lenta, utilizando temperaturas baixas durante longos períodos, foi utilizado para minimizar a degradação da biomassa. Considera-se que há possibilidade de degradação da biomassa durante o processo de mistura dos sais e secagem. Assim, as alterações na composição dos vapores gerados a partir da pirólise do resíduo de tabaco são principalmente atribuídas à ação de aditivos, e é razoável supor que as alterações decorrentes da preparação de amostras e da secagem são menos significativas (CARDOSO; ATAÍDE, 2013).

2.3 Pirólise analítica

As pirólises rápidas das amostras de resíduo de tabaco, em estado puro ou adicionado de sais inorgânicos, foram realizadas no micro pirolisador Pyroprobe 5200, CDS. Uma pequena quantidade (μg) de biomassa foi posicionado em um tubo de quartzo capilar (2 mm de diâmetro interno de

25 mm de comprimento) com lã de vidro (inerte).

O gás de purga utilizado no pirolisador foi hélio (pureza de 99,999), e a taxa de aquecimento foi de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{ms}$. A temperatura de pirólise adotado foi de $500\text{ }^\circ\text{C}$, um valor intermediário para a reação pirolítica, conforme relatado por Klass (1998).

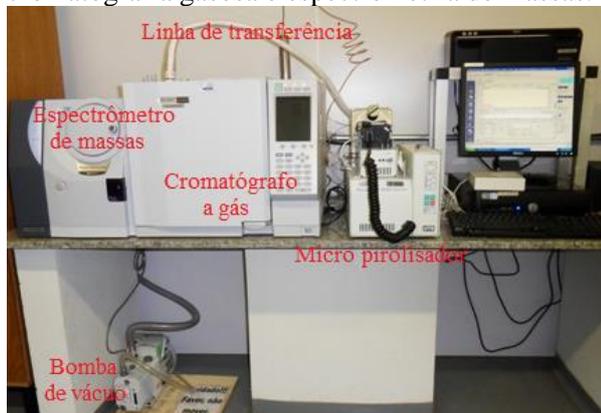
Depois de atingir a temperatura de reação, a resistência permaneceu aquecida durante 10 s. A temperatura efetiva das amostras de biomassa pode ser até $100\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo da definida no micro pirolisador devido à baixa condutividade dos materiais lignocelulósicos (PATTIYA; TITLOYE; BRIDGWATER, 2008).

Os produtos pirolíticos foram analisados em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS QP 2010 plus, Shimadzu). Detalhes da interface do pirolisador e as temperaturas adotadas na linha de transferência e no injetor estão disponíveis (CARDOSO; ATAÍDE, 2013), assim como a programação de temperatura do forno do cromatógrafo. O processamento dos dados foi realizado utilizando a biblioteca de espectros de massa NIST versão 05. Foram identificados compostos com índices de similaridade acima de 80%. Para cada amostra, as análises foram realizadas ao menos três vezes para assegurar a reprodutibilidade dos resultados. A Figura 1 apresenta os equipamentos utilizados para a realização da pirólise analítica.

2.4 Tratamento de dados

A área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear em relação à sua quantidade e as áreas relativas dos picos se relacionam linearmente com o conteúdo. Assim, as porcentagens de área de pico dos compostos podem ser comparadas para se avaliar as mudanças dos teores relativos nos vapores de pirólise (LU et al., 2011b).

Figura 1 – Sistema de micro pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas.



A variação no conteúdo de alguns compostos com a adição de sais inorgânicos foi analisada utilizando as porcentagens dos respectivos picos de área.

Geralmente, existe um aumento na viscosidade e no peso molecular do bio-óleo com o tempo. Os compostos que parecem ser responsáveis por estas alterações são as cetonas e aldeído. Os ácidos carboxílicos são responsáveis pelo baixo pH do bio-óleo, o que pode causar problemas de corrosão (PATTIYA; TITILLOYE; BRIDGWATER et al., 2008).

Na avaliação da qualidade do óleo diesel, o hexadecano ($C_{16}H_{34}$), também conhecido como cetano, caracteriza a propensão do líquido para a combustão durante a ignição por compressão (OUTCALT; LAESECKE; FORTIN, 2010). Quanto maior o teor de hexadecano, maior será a qualidade da ignição.

Deste modo, foram comparadas as somas das áreas dos picos relativos aos compostos oxigenados, cetonas e aldeídos, ácidos carboxílicos e hexadecano (o hidrocarboneto de cadeia longa com conteúdo mais expressivo nos vapores de pirólise de resíduo de tabaco).

Para os grupos de compostos, tais como os de compostos oxigenados, os produtos de pirólise foram classificados e a soma das

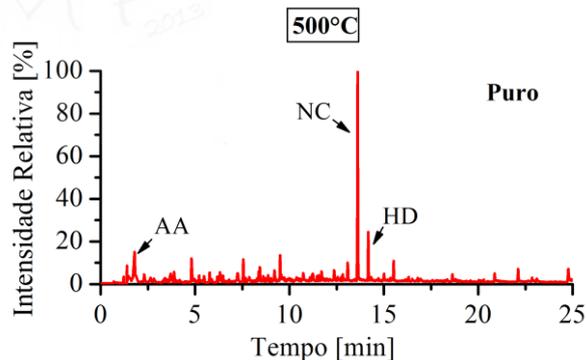
porcentagens da área do pico relacionadas com cada grupo foi calculada. Foram calculados os valores médios e os desvios padrão para as réplicas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Cromatogramas

Conforme mostrado no cromatograma da pirólise analítica de tabaco em pó puro a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 2), o teor de nicotina (NC) é o mais elevado. Os outros compostos identificados foram: ácido acético (AA) e hexadecano (HD). Outros hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, aldeídos e os derivados aromáticos de nicotina, tais como pirrol e piridina, também foram detectados.

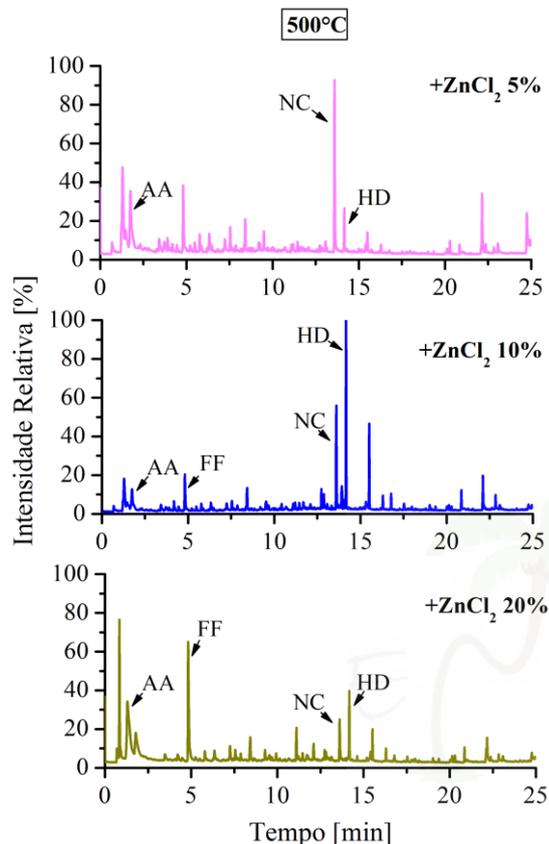
Figura 2 – Cromatograma para pirólise de resíduo de tabaco puro a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (AA-ácido acético, FF-furfural, NC-nicotina, HD-hexadecano).



Como o resíduo de tabaco naturalmente contém níveis elevados de nicotina, a causa mais provável para nicotina detectada nos vapores de pirólise é a volatilização desse composto e não a sua geração através de reação térmica.

Os cromatogramas para a pirólise analítica de resíduo de tabaco adicionado de 5, 10 e 20% de $ZnCl_2$ são apresentados na Figura 3.

Figura 3 – Cromatogramas para pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 5, 10 ou 20% de $ZnCl_2$ a $500^\circ C$ (AA-ácido acético, FF-furfural, NC-nicotina, HD-hexadecano).

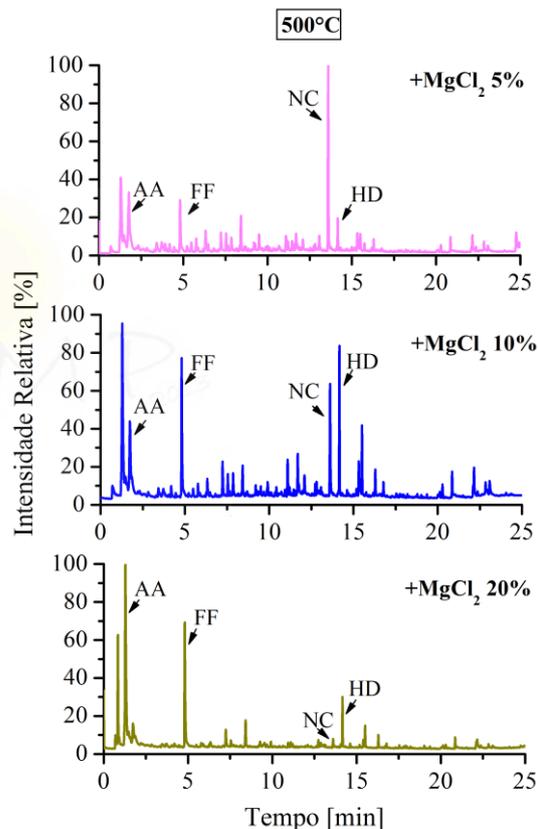


Para os vapores gerados a partir de resíduo de tabaco contendo cloreto de zinco, detectou-se a presença de furfural (que não foi detectado para o resíduo puro). Comparando-se os vapores gerados a partir do resíduo puro e os gerados a partir de resíduo de tabaco com 5, 10 e 20% $ZnCl_2$; houve um acréscimo nas porcentagens de área dos picos de ácido acético; as porcentagens de área de pico de nicotina diminuíram e as de hexadecano aumentaram (especialmente para o material com 10% de $ZnCl_2$).

A Figura 4 mostra os cromatogramas para a pirólise analítica do resíduo de tabaco acrescido de 5, 10 e 20% de $MgCl_2$. Também para o resíduo adicionado desse aditivo, furfural foi detectado. Observa-se aumentos

consideráveis nas porcentagens de área dos picos de ácido acético, reduções nas porcentagens de área de pico de nicotina e acréscimos nas porcentagens de área de pico de hexadecano para os vapores do resíduo de tabaco acrescido de 5, 10 e 20% de $MgCl_2$ em relação àqueles do resíduo puro.

Figura 4 – Cromatogramas para pirólise de resíduo de tabaco adicionado de 5, 10 ou 20% de $ZnCl_2$ a $500^\circ C$ (AA-ácido acético, FF-furfural, NC-nicotina, HD-hexadecano).



Para a maioria das condições de pirólise exploradas neste trabalho, foram detectados compostos fenólicos e limoneno. No entanto, estes compostos apresentaram picos cromatográficos menos significativos do que aqueles marcados nos cromatogramas das Figuras 1, 2 e 3.

3.2 Compostos importantes

A separação dos compostos presentes no bio-óleo é viável apenas para os compostos ou grupos funcionais valiosos ou predominantes, já que as técnicas de separação são complexas e onerosas (BRIDGWATER, 2004). Assim, foram selecionados alguns compostos para se avaliar as mudanças de conteúdo com a adição de diferentes teores de sais inorgânicos: ácido acético, furfural, nicotina, limoneno e compostos fenólicos.

O ácido acético é um ácido carboxílico, utilizado na produção de polietileno. O polietileno é utilizado para fabricação de garrafas e fibras, entre outros produtos (RASRENDRA et al., 2011). O furfural é um produto comum na pirólise de biomassa, é um reagente orgânico utilizado na produção de medicamentos, alimentos, resinas e aditivos para combustíveis (LU et al., 2011a).

A nicotina pode ser utilizada como um reagente laboratorial; como um precursor para o ácido nicotínico, a vitamina B3; ou como um pesticida orgânico (BOOKER et al., 2010). O limoneno é utilizado na produção de alimentos e produtos de limpeza para proporcionar aromas de limão e de laranja (HAKIM et al., 2000).

Os compostos fenólicos são amplamente utilizados na produção de resinas e na indústria alimentícia como aromatizantes (McGRATH et al., 2009).

3.3 Influência de aditivos metálicos nos conteúdos de compostos de interesse e na qualidade do bio-óleo

A Tabela 2 mostra os efeitos da concentração de $ZnCl_2$ na produção de ácido acético, furfural, nicotina, limoneno e compostos fenólicos.

O hexadecano foi o hidrocarboneto de cadeia longa, com o mais alto teor nos vapores da pirólise de resíduo de tabaco. A influência da concentração de $ZnCl_2$ no

conteúdo de compostos relacionados com a qualidade do bio-óleo também é apresentada na Tabela 2.

A Tabela 2 mostra que a adição de $ZnCl_2$ aumentou o conteúdo de ácido acético, furfural e compostos fenólicos. A presença desse sal inorgânico diminuiu o teor de nicotina. As porcentagens da área de pico de ácido acético mais significativas foram detectadas para a adição de 5% do aditivo. Para o furfural, maiores porcentagens de área de pico foram obtidas para 20% de $ZnCl_2$.

Como mencionado anteriormente, Lu et al. (2011a) investigaram as reações do micro pirólise de sabugo de milho e de madeira de álamo com cloreto de zinco adicionado, aumentos significativos nos teores de furfural com o acréscimo da concentração de aditivo foram relatados.

As porcentagens de área de pico de compostos fenólicos diminuíram com o aumento da concentração mássica de $ZnCl_2$. Reduções nos teores de compostos fenólicos nos vapores de pirólise de sabugo de milho e de madeira de álamo com acréscimos na concentração mássica de $ZnCl_2$ também foram observadas por Lu et al. (2011a).

Os teores de nicotina apresentaram uma diminuição gradual com o aumento da concentração de $ZnCl_2$; as porcentagens de área do pico para o resíduo puro foram aproximadamente nove vezes maior que para o resíduo com 20% de aditivo.

Os maiores percentuais de área de pico de limoneno foram identificados para o material contendo 10% de $ZnCl_2$, foram observadas pequenas alterações nos conteúdos de limoneno para as diferentes concentrações de $ZnCl_2$.

Para as reações de pirólise (500 °C), a adição de $ZnCl_2$ ao resíduo do tabaco gerou vapores com maiores conteúdos de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos e ácidos carboxílicos. O teor de compostos oxigenados

Tabela 2 – Porcentagens de área e desvios padrão para picos cromatográficos de produtos pirolíticos de resíduo de tabaco puro e adicionado 5, 10 ou 20% de $ZnCl_2$ a $500^\circ C$: compostos de interesse e compostos relacionados com a qualidade do bio-óleo.

Área de pico dos produtos [%]	Concentração de $ZnCl_2$ [%]			
	0	5	10	20
Ácido acético	3,07±1,62	11,06±1,82	4,25±1,16	5,61±2,31
Furfural	0,00±0,00	6,43±0,49	5,70±0,56	14,78±1,07
Nicotina	36,41±2,98	14,61±0,26	12,06±0,01	3,93±0,42
Limoneno	3,50±0,69	3,40±0,04	3,72±1,27	1,95±1,95
Fenólicos	1,00±0,07	4,52±0,38	1,67±0,30	1,05±0,20
Compostos oxigenados	21,43±3,82	50,54±0,68	36,03±1,42	55,10±5,01
Cetonas e aldeídos	5,38±0,26	12,59±0,49	10,64±1,23	22,72±0,84
Ácidos carboxílicos	3,78±1,60	13,75±2,85	11,08±1,40	7,89±2,34
Hexadecano	5,27±0,78	4,17±1,43	21,76±2,45	6,98±1,13

nos bio-óleos provenientes de biomassa, sem a adição de sais inorgânicos é geralmente significativo, entre 40 e 45% (PENG et al., 2008).

Comportamento semelhante foi observado para cetonas e aldeídos. As porcentagens de área de pico de ácidos carboxílicos nos vapores de resíduo de tabaco com $ZnCl_2$ apresentaram tendência de decaimento com o aumento da concentração de aditivo e os menores valores foram observados para o resíduo puro. Pattiya; Titiloye; Bridgwater (2008) também relataram o aumento do teor de ácidos carboxílicos e cetonas e aldeídos nos vapores de pirólise de rizoma de mandioca com catalisadores adicionados (uma zeólita e quatro silicatos de alumínio).

Foram observadas mudanças consideráveis nos conteúdos de hexadecano. As porcentagens de área de pico de hexadecano mais elevadas foram detectadas para o resíduo com 10% de $ZnCl_2$, aproximadamente 4 vezes maior do que para o resíduo puro.

Portanto, considerando o efeito da concentração de $ZnCl_2$ na pirólise de resíduo de tabaco a $500^\circ C$, os resultados mostraram que a utilização deste aditivo promoveu a formação de vapores com teores mais

elevados de ácido acético, compostos fenólicos e furfural, em comparação com resíduo puro. Os conteúdos de nicotina diminuíram gradualmente com o aumento da concentração de aditivo.

Em relação à qualidade do bio-óleo como combustível, espera-se que líquidos menos oxigenados, menos viscosos e menos ácidos sejam obtidos para a pirólise de resíduo puro. O bio-óleo com maior capacidade de combustão será obtido na pirólise de resíduo de tabaco com 10% de $ZnCl_2$.

A Tabela 3 apresenta os efeitos da concentração da massa de $MgCl_2$ na produção de ácido acético, furfural, nicotina, limoneno e compostos fenólicos a $500^\circ C$. As porcentagens de área de pico de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos, ácidos carboxílicos e hexadecano também são apresentadas.

A Tabela 3 mostra decaimentos graduais nos teores de nicotina com a utilização deste aditivo. Os teores de ácido acético, nicotina e compostos fenólicos diminuíram com o acréscimo da concentração mássica de $MgCl_2$. Furfural não foi detectado para o resíduo puro e as porcentagens da área do pico de furfural aumentaram gradualmente com o acréscimo da concentração de $MgCl_2$.

Tabela 3 – Porcentagens de área e desvios padrão para picos cromatográficos de produtos pirolíticos de resíduo de tabaco puro e adicionado 5, 10 ou 20% de $MgCl_2$ a $500^\circ C$: compostos de interesse e compostos relacionados com a qualidade do bio-óleo.

Área de pico dos produtos [%]	Concentração de $MgCl_2$ [%]			
	0	5	10	20
Ácido acético	3,07±1,62	14,66±0,87	8,79±0,67	4,32±0,18
Furfural	0,00±0,00	5,80±0,11	10,00±1,09	17,39±1,77
Nicotina	36,41±2,98	15,35±0,60	6,13±0,38	0,86±0,08
Limoneno	3,50±0,69	2,54±0,31	1,22±0,06	2,38±0,14
Fenólicos	1,00±0,07	6,05±0,07	1,46±0,24	0,97±0,26
Compostos oxigenados	21,43±3,82	57,39±1,29	51,65±5,79	45,53±4,25
Cetonas e aldeídos	5,38±0,26	14,62±1,36	17,39±0,80	22,85±2,35
Ácidos carboxílicos	3,78±1,60	16,13±0,33	11,30±0,01	5,41±0,20
Hexadecano	5,27±0,78	2,41±0,18	10,92±0,65	6,36±0,47

Tal como para o ácido acético, as porcentagens de área de pico de compostos fenólicos diminuíram com o aumento da concentração de aditivo.

Para as reações de pirólise a $500^\circ C$, a adição de $MgCl_2$ promoveu o acréscimo nos conteúdos de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos e ácidos carboxílicos. Os níveis de compostos oxigenados e ácidos carboxílicos nos vapores pirolíticos de resíduo de tabaco diminuíram com o aumento da concentração de $MgCl_2$.

As porcentagens de área de pico de cetonas e aldeídos apresentaram tendência de acréscimo com o aumento da concentração mássica de $MgCl_2$; comparando-se o resíduo com 20% do sal inorgânico e o material puro, foi observada uma diferença de aproximadamente 5 vezes. Dentre as concentrações de $MgCl_2$ utilizadas, as maiores porcentagens de área de pico de hexadecano foram identificadas para o resíduo de tabaco com 10% desse aditivo.

Em relação à qualidade do bio-óleo como combustível (pirólise a $500^\circ C$; resíduo puro e resíduo com 5, 10 e 20% de $MgCl_2$), os resultados indicaram que um óleo menos oxigenado, menos viscoso e menos ácido será produzido a partir do resíduo de tabaco puro. O combustível com maior qualidade da

ignição provavelmente será obtido a partir da pirólise de resíduo de tabaco com 10% de $MgCl_2$.

A adição dos sais metálicos estudados ($ZnCl_2$ e $MgCl_2$) para os resíduos de tabaco promoveu a formação de vapores com maiores teores de ácido acético e furfural e quanto maior a concentração menor o teor de nicotina. No entanto, algumas perdas foram observadas em relação à qualidade de bio-óleo, tais como teores mais elevados de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos e ácidos carboxílicos. Foram observados teores elevados de hexadecano para o resíduo com 10% de $ZnCl_2$, indicando que um bio-óleo com uma melhor qualidade de ignição não será obtido para uma maior concentração de aditivos.

Os resultados mostraram que a adição de cloreto de zinco ou magnésio ao resíduo de tabaco modifica de forma eficaz a formação e os rendimentos dos produtos de pirólise, e que pode favorecer a formação de compostos de valor agregado, além de afetar os rendimentos de produtos relacionados com a qualidade do bio-óleo como combustível. No entanto, não existem dados suficientes para se propor um mecanismo de pirólise para o resíduo de tabaco, na presença de cloretos de zinco ou de magnésio.

Observou-se também que, para alguns compostos, houve um acréscimo ou diminuição gradual no conteúdo com a utilização de uma maior concentração de sais. Para outros compostos, as mudanças graduais não foram observadas.

O aumento na concentração de $MgCl_2$ e $ZnCl_2$ reduziu os rendimentos de nicotina nos produtos de pirólise de resíduo de tabaco, o aumento no conteúdo de $MgCl_2$ resultou em acréscimos no rendimento de furfural e no rendimento do grupo de compostos formado por cetonas e aldeídos. O efeito catalítico desses aditivos para os outros compostos de interesse não é tão claro, pois a tendência (acréscimo ou decréscimo) observada para os rendimentos não foi gradual.

4 CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos com a análise da pirólise de resíduo de tabaco, observou-se que os diferentes sais inorgânicos apresentaram efeito seletivo distinto, incrementando ou reduzindo o rendimento de alguns compostos. A adição de $ZnCl_2$ e de $MgCl_2$ ao resíduo de tabaco promoveu a formação de vapores com maiores teores de ácido acético e furfural e quanto maior a concentração, menor o teor de nicotina. No entanto, algumas perdas foram observadas em relação à qualidade de bio-óleo, tais como teores mais elevados de compostos oxigenados, cetonas e aldeídos e ácidos carboxílicos. A concentração de aditivo se mostrou uma variável importante de processo, uma vez que nem todos os compostos estudados apresentaram uma tendência gradual com o aumento da concentração de aditivo.

NOMENCLATURA

AA – Ácido acético
FF – Furfural

HD – Hexadecano

NC – Nicotina

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNIESZKA, P. C.; ANNA, O.; PAWEŁ, C.; JACEK, D.; ZBIGNIEW, C. The kinetics of nicotine degradation, enzyme activities and genotoxic potential in the characterization of tobacco waste composting. **Bioresour. Technol.**, v. 100, p. 5037-5044, 2009.

ATAÍDE, C. H.; CARDOSO, C. R.; BORGES, L. R. Physical characterization and biomass fluidization (fume powder). **Mater. Sci. Forum**, v. 660-661, p. 1105-1111, 2010.

BOOKER, C. J.; BEDMUTHA, R.; VOGEL, T.; GLOOR, A.; XU, R.; FERRANTE, L.; YEUNG, K. K. C.; SCOTT, I. M.; CONN, K. L.; BERRUTI, F.; BRIENS, C. Experimental investigations into the insecticidal, fungicidal, and bactericidal properties of pyrolysis bio-oil from tobacco leaves using a fluidized bed pilot plant. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, p. 10074-10079, 2010.

BRIDGWATER, A. V. Biomass fast PYROLYSIS. **THERM. SCI.**, V. 8, P. 21-49, 2004.

CARDOSO, C. R.; MIRANDA, M. R.; SANTOS, K. G.; ATAÍDE, C. H. Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 92, p. 392-400, 2011.

CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Size, shape and density characterization of tobacco waste particles. **Mater. Sci. Forum**, v. 727-728, p. 1689-1694, 2012.

CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Analytical pyrolysis of tobacco residue: effect

of temperature and inorganic additives. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 99, p. 49-57, 2013.

HAKIM, I. A.; MCCLURE, T.; LIEBLER, D. Assessing dietary d-limonene intake for epidemiological studies. **J. Food Compos. Anal.**, v. 13, p. 329-336, 2000.

KLASS, D. L. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals**. San Diego: Academic Press, 1998.

KLEEN, M.; GELLERSTEDT G. Influence of inorganic species in the formation of polysaccharide and lignin degradation products in the analytical pyrolysis of pulps. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 35, p. 15-41, 1995.

LOU, R.; WU, S.; LV, G. Effect of conditions on fast pyrolysis of bamboo lignin. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 89, p. 191-196, 2010.

LU, Q.; DONG, C.; ZHANG, X.; TIAN, H.; YANG, Y.; ZHU, X. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 90, p. 204-212, 2011a.

LU, Q.; YANG, X.; DONG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHU, X.. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py-GC/MS study. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 92, p. 430-438, 2011b.

MCGRATH, T. E.; BROWN, A. P.; MERUVA, N. K.; CHAN, W. G. Phenolic compound formation from the low temperature pyrolysis of tobacco. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 84, p. 170-178, 2009.

MIHALCIK, D. J.; MULLEN, C.; BOATENG, A. A. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its

components. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 92, p. 224-232, 2011.

OUTCALT, S.; LAESECKE, A.; FORTIN, T. J. Density and speed of sound measurements of hexadecane. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 42, p. 700-706, 2010.

PATTIYA, A.; TITLOYE, J. O.; BRIDGWATER, A. V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 81, p. 72-79, 2008.

PENG, J.; CHEN, P.; LOU, H.; ZHENG, X. Upgrading of bio oil over aluminum silicate in supercritical ethanol. **Energy Fuels**, v. 22, p. 3489-3492, 2008.

RASRENDRA, C. B.; GIRISUTA, B.; VAN DE BOVENKAMP, H. H.; WINKELMAN, J. G. M.; LEIJENHORST, E. J.; VENDERBOSCH, R. H.; WINDT, M.; MEIER, D.; HEERES, H. J. Recovery of acetic acid from an aqueous pyrolysis oil phase by reactive extraction using tri-n-octylamine. **Chem. Eng. J.**, v. 176-177, p. 244-252, 2011.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), à CEMIG (Companhia Energética de Minas Gerais), e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais) pelo apoio financeiro.

APLICAÇÃO DA ANÁLISE DE CAOS NA CARACTERIZAÇÃO DE REGIMES FLUIDIZADOS PARA PARTÍCULAS DOS GRUPOS A E D NA CLASSIFICAÇÃO DE GELDART: ESTUDO EXPERIMENTAL

W. H. PRIETO*, G. J. CASTILHO, M. A. CREMASCO

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Engenharia de Processos

**e-mail: wesley@feq.unicamp.br*

RESUMO

A complexa dinâmica dos leitos fluidizados promove a necessidade de técnicas de análise de sinais que representem, com maior fidelidade, as características destes processos. Nas últimas décadas a análise do caos se tornou grande aliada na investigação dos fenômenos cuja evolução temporal, aperiódica e sensível às condições iniciais, exiba determinismo. Neste sentido, o presente trabalho emprega a técnica de análise de caos para avaliar as grandezas determinísticas entropia de Kolmogorov e dimensão de correlação associadas às flutuações de pressão em leito fluidizado (0,1 m de diâmetro) para dois tipos de partículas (Geldart A e D). Para tanto, empregou-se transdutores diferenciais de pressão a taxas de 1000 Hz. O gás de fluidização foi ar ambiente a 25 °C, enquanto as fases particuladas foram o catalisador FCC (Geldart A) e o painço (Geldart D). A diminuição dos valores da entropia de Kolmogorov e da dimensão de correlação em relação, principalmente, ao aumento do diâmetro da partícula (Geldart A→D), sugere o aumento do grau de previsibilidade e a diminuição da sensibilidade do sistema às condições iniciais apresentando picos característicos em regiões de transição do escoamento. Com isso, a entropia de Kolmogorov e a dimensão de correlação podem ser empregadas como parâmetros auxiliares de caracterização de regimes em sistemas fluidizados.

1 INTRODUÇÃO

Os avanços nas técnicas experimentais envolvendo o escoamento fluido-partículas, no que se refere à análise espectral e caótica de sinais de pressão, permitem a caracterização de sistemas fluidodinâmicos em diversos tipos de reatores, em particular nos leitos tipo fluidizados. A investigação de leitos fluidizados é uma área fundamental da engenharia, pois suas aplicações são inúmeras, entre elas secagem, mistura, catálise, e outras (CASTILHO, 2011).

Atualmente, para o estudo da fluidização, a metodologia mais difundida é a análise espectral (ou análise de Fourier), porém, mesmo com as modernas técnicas de aquisição e processamento de sinais, ainda faltam correlações, associadas às características dos leitos, abstraídas deste tipo de análise (VANDER STAPEN e MARIA, 1996). A fundamentação teórica dos métodos espectrais admite que o comportamento irregular no tempo ocorre por meio de uma combinação linear das variações periódicas ou aleatórias, porém já é consolidado

cientificamente que estes sistemas exibem comportamento não estacionário, havendo não linearidades nas mais variadas escalas de tempo (BRIONGOS et al., 2006).

Neste cenário emerge como poderosa ferramenta a análise do caos. A teoria do caos utiliza-se da reconstrução de atratores em um espaço de fases e do estudo dos graus de previsibilidade e de sensibilidade de um sistema à perturbação na investigação de sistemas dinâmicos. Resumidamente, a análise de caos é aplicada a processos dissipativos cuja evolução temporal é não linear, aperiódica a longo prazo, determinístico e extremamente sensível às condições iniciais (SAVI, 2004). Um fenômeno que possua estas características fatalmente apresentará, durante sua evolução temporal, uma contração no volume do espaço de fases e suas linhas de fluxo dependerão das condições iniciais (RULLE e TAKENS, 1971) definindo o chamado atrator estranho ou atrator caótico.

Após os advenços científicos da década de 1990, o interesse pela dinâmica não linear aumentou, pois se verificou a aplicação do Caos Determinístico em áreas como astronomia na investigação dos ciclos de manchas no sol (LETELLIER et al, 2006), na detecção de sinais biológicos como o eletroencefalograma e magnetoencefalografia (STAM, 2005; DAFILISA et al., 2009), no estudo de predição biológica do crescimento de tumores (ANDREY, 1989; EL-GOHARY, 2008), na identificação da evolução temporal de poluentes atmosféricos (YU et al., 2011), em hidrologia (SIVAKUMAR, 1999), criptografia (WONG et al., 2009), na análise de séries de tempo financeiros (ERBANO, 2004), na investigação de processos químicos e fluidomecânicos (VAN DEN BLEEK e SCHOUTEN, 1993; LI et al., 1997; VAN DEN BLEEK et al., 2002; VILLEGAS et al., 2012) entre outros diversos exemplos.

Com estes avanços, a difícil tarefa de identificação e caracterização dos sistemas caóticos passou a ser prioridade, pois se acreditava que no futuro estes fenômenos poderiam ser controlados por meio de parâmetros de controle. Desta forma, a técnica de análise de sinais com características não lineares, porém determinísticas, passou a contar com alguns métodos que auxiliam no reconhecimento e estudo destes sistemas aplicando um conjunto de invariantes como a entropia de Kolmogorov-Sinai (RUELLE, 1989) e dimensão de correlação (MCCAULEY, 1990), além dos expoentes de Lyapunov (WOLF et al., 1985) e das características topológicas dos atratores no espaço de fases.

Seguindo as tendências contemporâneas, o objetivo deste trabalho é avaliar, à luz da teoria do caos, a dinâmica de partículas A e D da classificação de Geldart comparando os diferentes perfis de entropia de Kolmogorov e dimensão de correlação e associar estes parâmetros com as características fluidodinâmicas de cada processo. O parâmetro de controle escolhido foi a velocidade do gás e a respostas (série temporal) é a perda de pressão total do leito.

2 ATRADORES E OS INVARIANTES CAÓTICOS

Atrator é o nome dado a região do espaço de fases para o qual evoluem, passado um tempo infinito, as soluções (ou trajetórias) de um determinado sistema (STAPPEN e MARIA, 1996) caracterizando um evento dinâmico (BRIONGOS e SOLER, 2004). No caso de um evento caótico, o atrator presente é chamado de atrator estranho, assim chamado por Ruelle e Takens em 1972 como um “mapa” representativo de um fenômeno intrinsecamente caótico. O atrator estranho esta inserido em um espaço de n -dimensões e sua trajetória nunca retorna a um estado

anterior (VAN DEN BLEEK e SCHOUTEN, 1993) não havendo cruzamento das linhas de fluxo.

O número de dimensões (n) de um atrator é chamado de *dimensão de imersão* e esta diretamente relacionada aos graus de liberdade do sistema no espaço real (VAN DEN BLEEK e SCHOUTEN, 1993). É importante ressaltar que, na medida em que ocorre a evolução das soluções, muitas vezes as linhas de fluxo preenchem apenas uma fração limitada do espaço, dando ao atrator uma característica fractal. Uma grandeza adimensional nomeada *Dimensão de Correlação* (D_2) caracteriza a relação espacial entre os pontos do atrator e quantifica sua homogeneidade no espaço de fases (VAN DEN BLEEK, e SCHOUTEN, 1993).

Dos invariantes caóticos o mais utilizado para evidenciação da dinâmica não linear é a *entropia de Kolmogorov* (K). Análogo ao conceito apresentado pela termodinâmica, a entropia de Kolmogorov também avalia o grau de desorganização ou imprevisibilidade de um sistema, porém sua dinâmica se baseia na quantificação da taxa de perda de informações ao longo do atrator ou na previsibilidade de rota de um determinado ponto arbitrário (CASTILHO, 2011).

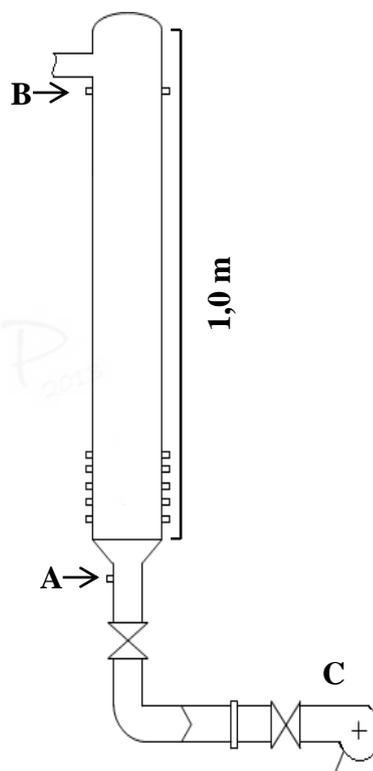
Neste trabalho, os invariantes aplicados para o estudo de leitos fluidizados foram a entropia de Kolmogorov e a dimensão de correlação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Observa-se na Figura 1 um esquema da unidade experimental utilizada neste trabalho. Os ensaios foram conduzidos em uma coluna de acrílico, com diâmetro de 0,10 m e altura 1,0 m, a vazão de ar (variável) foi fornecida por um soprador (ponto C), de vazão máxima $3,9 \text{ m}^3/\text{min}$ e pressão de 3600 mmca. O distribuidor ($D_d = 0,1 \text{ m}$) instalado apresenta orifícios de 0,27 cm de diâmetro e

organização triangular com espaçamento entre orifícios de 0,75 cm. Utilizou-se uma tela de 400 mesh para não permitir a passagem do FCC pelo distribuidor. Confeccionou-se uma curva característica de queda de pressão do distribuidor para, posteriormente, descontar da perda total do leito.

Figura 1 - Unidade experimental para fluidização pertencente ao Laboratório de Processos em Meios Porosos (LPMP).



A evolução temporal da pressão foi obtida por meio de transdutor diferencial de pressão tipo Novus NP800H, instalado nos pontos A e B de modo a obter a variação total de pressão do leito. A frequência e o tempo de amostragem foram respectivamente de 1000 Hz e 40 segundos. O sistema de aquisição utilizado foi do tipo *National Instruments NI9403* e o software *NI LabView*. A filtragem dos dados foi realizada utilizando um filtro do tipo passa-baixo de 10 Hz. Com o objetivo de

eliminar ruídos da rede elétrica, instalaram-se duas baterias seladas de 12 V.

As curvas de fluidização foram obtidas de forma descendente. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. As fases particuladas analisadas foram o FCC (*Fluid catalytic cracking*) e o painço. A fase gasosa foi o ar à temperatura de 25 °C. A Tabela 1 lista as propriedades dos materiais.

Para o cálculo dos invariantes caóticos, utilizou-se o software *RRCHAOS*. Os atratores foram reconstruídos com 40000 pontos.

Tabela 1 - Dados das fases sólidas e gasosa.

Fase Sólida	FCC	Painço	
d_p	$79,65 \times 10^{-6}$	$1,88 \times 10^{-3}$	m
ρ_{ap}	901,7	1170,0	kg/m ³
Classificação	Geldart A	Geldart D	
Massa	0,5	0,5	kg
Altura	0,07	0,07	m
Fase Gasosa	Ar		
Temperatura	25		°C
ρ_f	1,184		kg/m ³

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram divididos em quatro partes, sendo a curva de fluidização, atratores caóticos, entropia de Kolmogorov e dimensão de correlação. Em cada uma destas etapas incluiu-se um comparativo entre o FCC e o Painço.

3.1 Curvas de Fluidização

Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas as curvas de fluidização para o painço e para o FCC. Estimou-se a velocidades de mínima fluidização por meio da intersecção das retas interpoladas para a região linear de leito fixo e para a região de ΔP constante após a expansão. Os valores encontrados para as pontos de mínima fluidização foram 0,61 m/s

e 0,24 m/s, respectivamente para o Painço e para o FCC. Esta diferença é esperada, pois, devido sua alta massa específica, as partículas do Grupo D necessitam de maiores velocidades do gás para iniciar a fluidização

Figura 2 – Curva de fluidização do Painço.

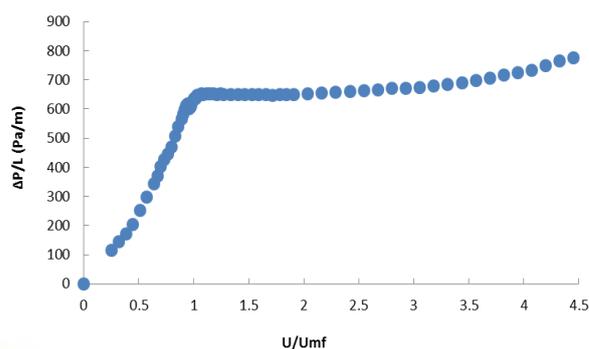
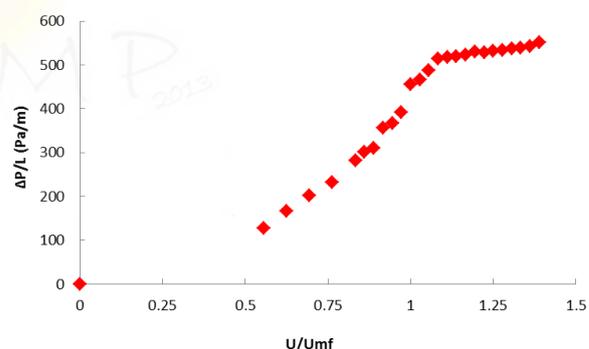


Figura 3 – Curva de fluidização do FCC.



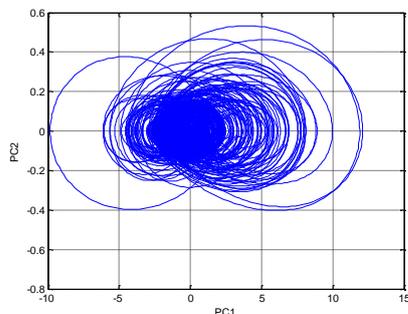
Após a U_{mf} , ambos os experimentos demonstraram formação de bolhas e as duas curvas apresentaram uma região *slugging*, caracterizada pelo aumento da pressão após a região de ΔP constante, sendo notada para o painço após a razão $U/U_{mf} \approx 2,00$ e para o FCC em $U/U_{mf} \approx 1,15$.

3.1 Atratores

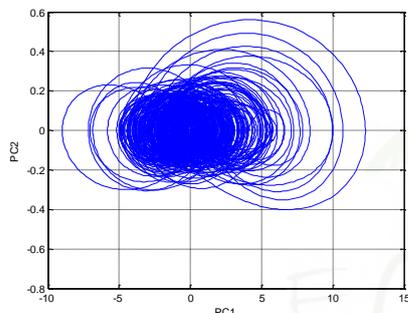
As Figuras 4 e 5 exibem a reconstrução dos atratores gerados para o painço e FCC respectivamente, para diferentes velocidades do gás.

Figura 4 - Atratores gerados para diferentes velocidades do gás - painço.

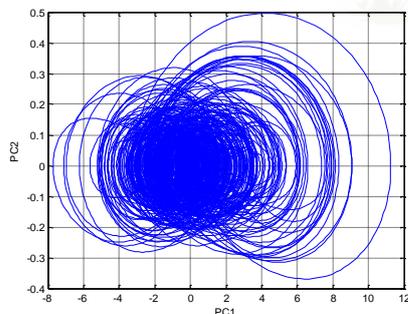
$U = 0,19$ m/s (leito fixo).



$U = 0,61$ m/s (mínima fluidização).



$U = 0,62$ m/s (regime borbulhante).



$U = 2,2$ m/s (*slugging*).

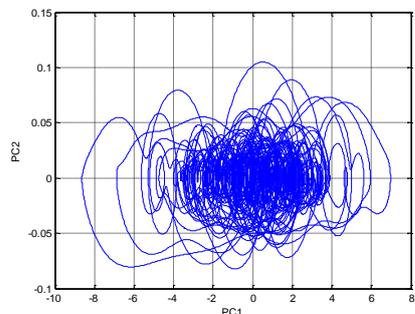
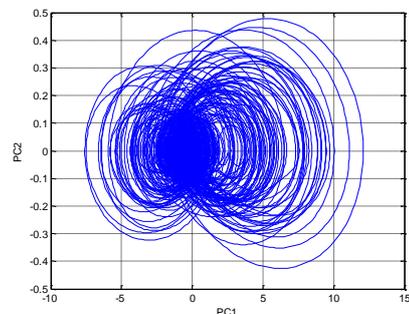
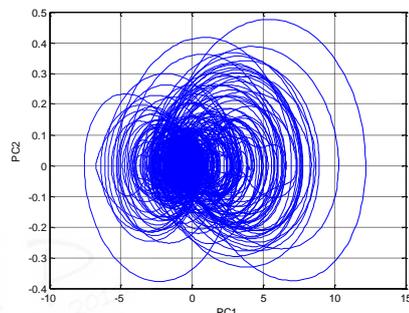


Figura 5 - Atratores gerados para diferentes velocidades do gás - FCC.

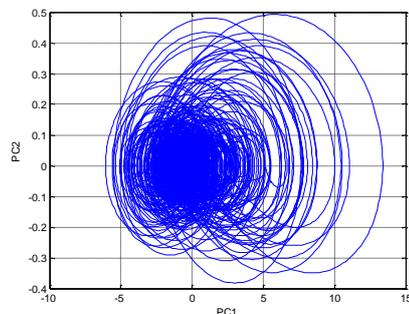
$U = 0,17$ m/s (leito fixo).



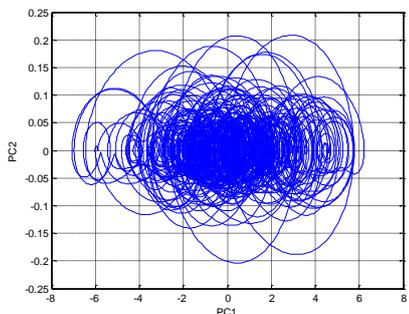
$U = 0,24$ m/s (mínima fluidização).



$U = 0,25$ m/s (regime borbulhante).



$U = 0,33$ m/s (*slugging*).



É evidente a presença de caos mesmo para as velocidades em que o leito permanece fixo. A explicação para este fenômeno está na alta frequência de amostragem que permitiu a captura de altas variações de pressão em tempos infinitesimais. Outra verificação é que na medida em que a velocidade do gás aumenta os atratores tornam-se mais indefinidos até as proximidades da transição do regime de bolhas/*slugging* quando a complexidade do sistema diminui e o atrator se torna menos indefinido. Para elucidar adequadamente estes fenômenos, é importante recorrer aos invariantes entropia de Kolmogorov e Dimensão de Correlação.

4.2 Entropia de Kolmogorov

Os perfis de K encontrados para os experimentos podem ser observados nas Figuras 6 e 7, em que ocorre o aumento de K com a velocidade do gás, atingindo máximo no momento em que o leito expande e os caminhos preferenciais, antes formados, se desfazem permitindo a passagem do gás alcançando o regime borbulhante e logo em seguida, devido a baixa altura do leito, ocorre a transição para um regime do tipo *slugging*. De maneira similar, van den Bleek e Schouten (1993), relataram que nas proximidades da transição leito fixo/bolha a entropia atinge seu máximo. Llop et al. (2012) observaram uma brusca queda da entropia de Kolmogorov quando ocorre transição do regime de bolha para *slugging*.

Vander Stappen et al. em 1993 também verificaram um aumento de entropia de Kolmogorov, à pressão atmosférica, para a transição de um leito fixo para um leito borbulhante. A queda de entropia próxima ao regime *slugging* demonstra uma reorganização da dinâmica do sistema, sendo assim este ocorrido pode ser postulado como característico para a transição de regime em um leito fluidizado.

Figura 6 - Variação da entropia de Kolmogorov com o aumento da velocidade do gás (painço).

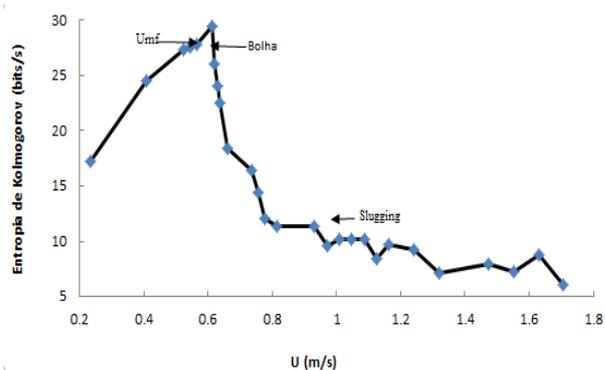
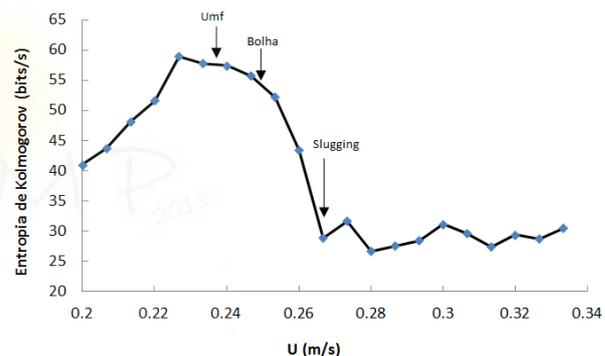


Figura 7 - Variação da entropia de Kolmogorov com o aumento da velocidade do gás (FCC).



Comparando os dois gráficos, nota-se que os valores de entropia de Kolmogorov para o painço são substancialmente menores do que para o FCC, isso porque o peso das partículas maiores faz com que o leito se acomode com mais facilidade, criando ordem mais rapidamente do que para as partículas, facilmente fluidizáveis, de FCC. Esta suposta organização faz com que o sistema perca menos informações e seja menos imprevisível em longo prazo, reduzindo a entropia de Kolmogorov.

4.3 Dimensão de correlação

As variações da dimensão de correlação com a velocidade superficial do

gás para o painço e FCC são apresentadas nas Figuras 8 e 9. Nas duas situações é possível observar efeito similar ao constatado para a entropia de Kolmogorov. Nota-se um acréscimo de D_2 à medida que a velocidade superficial do ar aumenta, alcançando seu valor máximo no momento em que o leito expande e o regime borbulhante é atingido e, logo em seguida, ocorre o decréscimo da complexidade do sistema quando as partículas começam a apresentar *slugging*. Trabalhos publicados por van den Bleek e Schouten (1993), Gou et al. (2003) e Llop, et al (2012) também observaram declives, tanto na curva de D_2 quanto K , após atingida a fluidização. Esta constatação deixa claro que a formação de bolhas aumenta a taxa de informação perdida e, na medida em que a velocidade do gás é incrementada, o regime *slugging* é atingido ocorrendo uma organização sistemática. Esta reorganização é observada até mesmo quando a turbulência é alcançada. Justificando esta informação, Llop et al. (2012) afirmam que a vigorosa agitação do leito faz com que ocorra uma estabilização e as estruturas formadas geram ordem.

Baixas dimensões ocorrem para velocidades do gás abaixo da mínima fluidização, e tendem a zero quando a velocidade também se aproxima de zero, demonstrando que as soluções temporais tendem a um ponto fixo. Transpondo a mínima fluidização, ocorre a presença de ciclo limite no limiar da expansão do leito e o subsequente aumento de D_2 indica a presença de instabilidades geradas pelos choques entre partículas que, por sua vez, causam duplicação de período culminando em uma dinâmica caótica para as dimensões maiores que 2. Quando ambos os sistemas saem do regime de bolha para a região *Slugging* eles se “organizam” gerando novo ciclo limite causando redução da dimensão de correlação.

Figura 8 - Variação da dimensão de correlação com o aumento da velocidade do gás (painço).

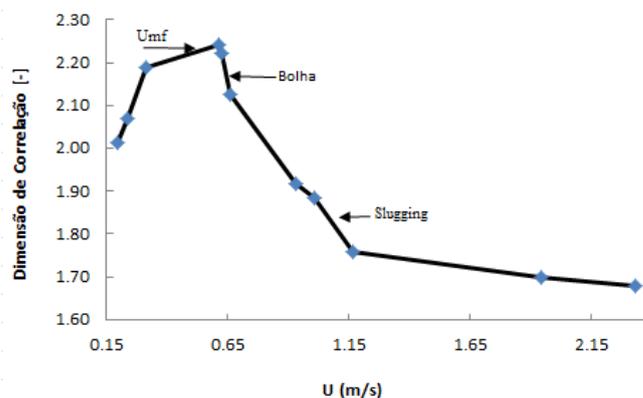
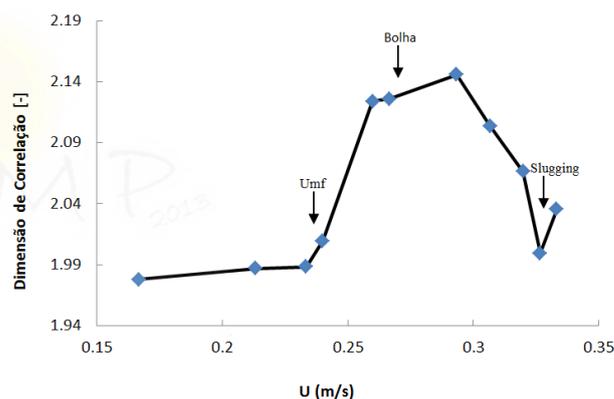


Figura 9 - Variação da dimensão de correlação com o aumento da velocidade do gás (FCC).



5 CONCLUSÕES

Em termos de caracterização fluidodinâmica é possível e plausível aplicar os invariantes caóticos, pois eles exibem relação direta com as faixas de transição dos regimes, principalmente a entropia de Kolmogorov. Neste trabalho tornou-se claro que a vigorosa agitação dos leitos, em regiões de altas velocidades, não necessariamente indica maior desorganização do sistema e que maior quantidade de informação é perdida quando da transição do regime de bolha para *slugging*.

Comparações entre os perfis caóticos de materiais pertencentes ao Grupo A e D de Geldart, permitem verificar que o diâmetro da

partícula e massa específica impactam decisivamente nos valores de entropia de Kolmogorov, apresentando maior desordem a fluidização de partículas mais pulverulentas.

Sendo assim, as nítidas diferenças apresentadas pelos invariantes caóticos para os diferentes regimes de fluidização, variando-se os tipos de partículas, permitem incluir tais grandezas como auxiliares importantes na classificação fluidodinâmica.

NOMENCLATURA

	Descrição	Unidade
D	Diâmetro da coluna	m
D_d	Diâmetro do distribuidor	
D₂	Dimensão de Correlação	Adimensional
d_p	Diâmetro da partícula	m
K	Entropia de Kolmogorov	bits/s
PC	Principal componente	
U	Velocidade do gás	m/s
U_{mf}	Velocidade do gás na mínima fluidização	m/s
Símbolos Gregos		
ρ_{ap}	Densidade aparente do sólido	kg/m ³
ρ_f	Densidade do gás	kg/m ³

REFERÊNCIAS

ANDREW, L. **Chaos in cancer**. Medical Hypotheses. V. 28, Issue 3, p. 143–144, 1989.

BRIONGOS, J. V.; ARAGÓN, J. M.; PALANCAR, M. C. **Phase space structure and multi-resolution analysis of gas-solid fluidized bed hydrodynamics: Part I – The EMD approach**, Chemical Engineering Science, v. 61, pp. 6963-6980, 2006.

BRIONGOS, J.V; SOLER, J.G. **Using free bed surface fluctuations in a 3-D fluidized bed for dynamic characterization**. AIChE Journal, v. 50, pp. 3060-3067, 2004.

CASTILHO, G. J. **Análise de Caos em Leito Fluidizado Circulante**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2011.

DAFILISA, P.M., FRASCOLIA, F., CADUSCHB, J.P. e LILEYA, T.J.D. **Chaos and generalized multistability in a mesoscopic model of the electroencephalogram**, Physica D, 238(13), pp. 1056–1060, 2009.

EL-GOHARY, A. **Chaos and optimal control of cancer self-remission and tumor system steady states**. Chaos solitons and fractals. v. 37 Issue: 5 Pages: 1305-1316, 2008.

ERBANO, G. H. **Análise de séries de tempo financeiras. Uma aplicação da teoria do caos em finanças empíricas** (Dissertação de Mestrado). Escola de Administração de Empresas de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, 72 páginas, 2004.

GOU, Q., YUE, G., SUDA, T., SATO, J. **Flow characteristics in a bubbling fluidized bed at elevated temperature**. Chem. Eng. Process. 42, 439–447, 2003.

LETELLIER, C., AGUIRRE, L.A., MAQUET, J. and GILMORE, R. **Evidence for low dimensional chaos in sunspot cycles**, Astronom. Astrophys., 449(1), pp. 379–387, 2006.

LI, H. Z., MOULINE, Y., CHOPLIN, L., MIDOUX, N. **Chaotic bubble coalescence in non-Newtonian fluids**. International Journal of Multiphase Flow V. 23, Issue 4, August 1997, Pages 713–723.

LLOP, M. F., JANDB, N., GALLUCCI, K., LAURO, F. X. **Characterizing gas–solid**

fluidization by nonlinear tools: Chaotic invariants and dynamic moments. Chemical Engineering Science 71, 252–263, 2012.

MCCAULEY, J. L. Introduction to multifractal in dynamical system theory and fully developed turbulence. Phys. Rev. 189, 225, 1990.

RUELLE, D. Chaotic evolution and strange attractors. Cambridge University Press: Cambridge, 1989.

RUELLE, D.; TAKENS, F. **On the nature of turbulence, Commum.** Math. Physics, v. 30, pp. 167-192, 1971.

SAVI, M. A. Dinâmica Não Linear e Caos. Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Engenharia Mecânica: [s.n.], 2004.

SIVAKUMAR B., K.K. PHOON, S.Y.; LIONG; C.Y. LIAW. **A systematic approach to noise reduction in chaotic hydrological time series,** Journal of Hydrology, v.219 (3/4), pp.103-135, 1999.

STAM, C, J. **Nonlinear dynamical analysis of EEG and MEG: Review of an emerging field.** Clinical Neurophysiology 116, 2266–2301, 2005.

VAN DEN BLEEK, C. M., COPPENS, M. O., SCHOUTEN, J. C. **Application of chaos analysis to multiphase reactors,** Chemical Engineering Science, v. 57, pp. 4763-4778, 2002.

VAN DEN BLEEK, C. M.; SCHOUTEN, J. C. **Deterministic chaos: a new tool in fluidized bed design and operation.** Chemical Engineering Journal, v. 53, pp. 75-87, 1993.

VANDER STAPPEN, M. L. M.; SHOUTEN, J. C.; VAN DEN BLEEK, C. M. **Application of deterministic chaos theory in understanding the fluid dynamic behavior of gas-solids fluidization.** A.I.Ch.E. Symposium Series, v. 89, n. 296, pp. 91-102, 1993.

VANDER STAPPEN, MARIA, M. L. Chaotic hydrodynamics of fluidized beds, Delft: University of Technology, Delft – NL, 236 pp. PhD. Thesis, 1996.

VILLEGAS, M., AUGUSTIN, F., GILG, A., HMAIDI, A., WEVER, U. **Application of the Polynomial Chaos Expansion to the simulation of chemical reactors with uncertainties.** V. 82, Issue 5, p. 805–817, 2012.

WOLF, A., SWIFT, J. B., SWINNEY, H. L., VASTANO, J. **Determining Lyapunov exponents from a time series.** Physica 16D, 285, 1985.

WONG, K-W., BERNIE, S-H. K., YUEN, C-H. **An efficient diffusion approach for chaos-based image encryption.** Chaos, Solitons and Fractals 41, 2652–2663, 2009.

YU, H-L., LIN, Y-C., SIVAKUMAR, B., KUO, Y-M. **A study of the temporal dynamics of ambient particulate matter using stochastic and chaotic techniques.** V. 69, p. 37–45, 2013.

ATRIBUTOS DE TEXTURA DA PASSA DE MAMÃO FORMOSA EM FUNÇÃO DA SECAGEM EM DIVERSAS TEMPERATURAS

A.M.M.C. NOBREGA^{1*}, S.R.ANDRÉ², R.D. ALMEIDA¹, K.B. PEREIRA¹, M. E. M. DUARTE¹,
K. Q. D. BRITO¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Agrícola

²Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Mecânica

*e-mail: anastaciamikaella@gmail.com

RESUMO

A textura é um dos mais importantes atributos que afetam a aceitabilidade de frutas e verduras processadas. Este trabalho teve como objetivo avaliar os atributos de textura (dureza, firmeza, resistência da fibra ao corte) de passas mamão da variedade formosa. As passas foram obtidas utilizando mamão no estado semi-maduro imersos em solução de sacarose nas concentrações de 40 e 50°Brix e submetidos à secagem em secador vertical de fluxo contínuo de leito fixo, em três temperaturas (55, 65 e 75°C). A textura foi avaliada através da utilização do texturômetro TA-Txplus Texture Analyser da Stable Micro System. Observou-se que para as passas de mamão desidratada a 50°Brix e secas a 75°C ofereceram maiores atributo a firmeza (343 N) e tensões de corte (106 N). A menor firmeza (194 N) e tensões de corte (46 N) foi obtida para passa desidratada a 40°Brix e seca a 55°C, já em relação à ruptura das fibras (dureza) as passas desidratadas a 40°Brix obteve os maiores valores de resistência a penetração em relação à de 50°Brix, ou seja, a temperatura e o teor de sacarose exercem influencias importantes sobre a textura das passa de mamão.

1 INTRODUÇÃO

O mamão (*Carica papaya L.*) é um fruto de sabor doce e suave, que surgiu na região sul do México e rapidamente se espalhou pelas Américas Central, o mamoeiro (*Carica papaya L.*) é cultivado em mais de 40 países. No Brasil, o Nordeste é a maior região produtora de mamão, destacando-se o Estado da Bahia que, em 2000, obteve uma produção de 823,4 mil toneladas em 25,5 mil ha, seguido pelo Estado do Espírito Santo, na região Sudeste, com uma área de 5,9 mil ha e uma produção de 424,6 mil toneladas (SILVA *et al.*, 2004).

A textura pode ser definida como o conjunto de características físicas, formadas a partir dos elementos estruturais do alimento, sendo perceptíveis pelo tato e relacionadas à deformação, desintegração e fluxo do alimento, sob a aplicação de uma força (BOURNE, 2002).

A textura é um dos mais importantes atributos que afetam a aceitabilidade de frutas e verduras processadas e pode ser definida como o “conjunto de propriedades do alimento, composta por características físicas perceptíveis pelo tato e que se relacionam com a deformação, desintegração e fluxo do alimento, sob a aplicação de uma força” (EDUARDO, 2004). As sensações que

caracterizam a textura de frutos e hortaliças são múltiplas, na sua maioria, estão diretamente relacionadas com as propriedades mecânicas. Entre as principais sensações estão: dureza, maciez, fibrosidade, succulência, resistência e elasticidade (CHITARRA & CHITARRA, 1990; SANJINÉZ-ARGANDOÑA, et al., 2002).

Este trabalho teve como objetivo avaliar os atributos de textura (dureza, firmeza, resistência da fibra ao corte) de passas mamão da variedade formosa obtidas utilizando mamão no estado semi-maduro imersos em solução de sacarose nas concentrações de 40 e 50°Brix e submetidos à secagem em secador vertical de fluxo contínuo de leite fixo, em três temperaturas (55, 65 e 75°C).

2. MATERIAIS E METODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola no Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande – PB.

A matéria prima utilizada foi mamão da variedade formosa cortados em forma de palitos com aproximadamente 2 cm de comprimento, 1 cm de largura e 1 cm de espessura.

Os mamões foram desidratados osmoticamente em soluções de sacarose de 40 e 50°Brix, submetidos à secagem no secador vertical de fluxo contínuo de leite fixo nas temperaturas de 55, 65 e 75°C.

2.1 Textura

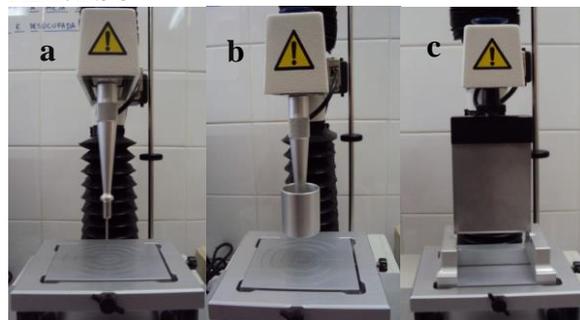
A textura foi avaliada através da utilização do texturômetro TA-Txplus Texture Analyser da STABLE MICRO SYSTEM. Foram realizados testes compressão, penetração e corte com o

objetivo de mensurar os atributos de firmeza e fibrosidade (ruptura de fibras), e respectivamente a resistência ao corte para as fatias de mamão.

Para os testes de compressão foi utilizado o probe P/36R (cilindro de alumínio com diâmetro de 36mm) e penetração o probe P/2 (haste cilíndrica de aço inoxidável com diâmetro de 2mm) e o probe HDP/BSG para resistência ao corte, como mostra a Figura 1.

A velocidade para o teste de penetração e compressão foi de 2 mm/s. Através da utilização de ambos probes foram obtidos dados referentes a força (N) necessária para comprimir, penetrar e determinar a resistência ao corte em 50% da polpa de mamão. Os parâmetros firmeza, fibrosidade (ruptura de fibras) e resistência ao corte foram determinados utilizando-se o software EXPONENT acoplado ao texturômetro.

Figura 1 - Probes utilizados nas análises de atributos de textura, a: P/2; b: P/32 e c: HDP/BSG



Fonte: Autor (2013).

3. RESULTADOS E DISCURSÕES

Encontram-se nas Figuras 2 a 10, respectivamente, as curvas obtidas para a avaliação dos atributos firmeza, fibrosidade (ruptura de fibras) e resistência ao corte para as amostras de mamão desidratado osmoticamente a 40 e 50°Brix e submetidas a secagem a 55, 65 e 75°C.

Figura 2- Curvas obtidas para avaliação de firmeza de fatias de mamão formosa desidratadas osmoticamente a 40 e 50°Brix seguida de secagem convectiva a temperatura de 55°C.

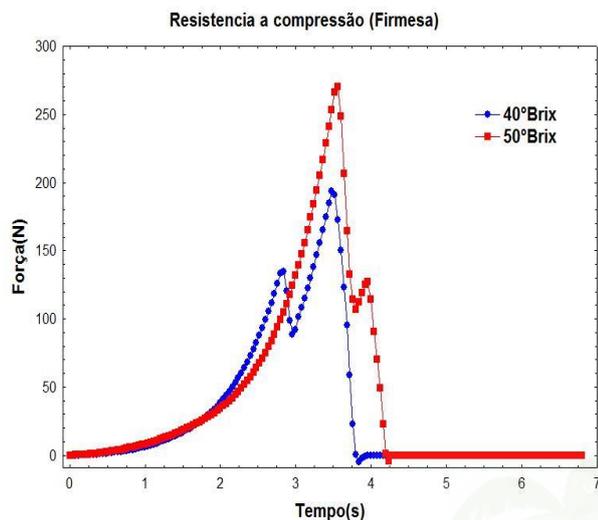


Figura 4- Curvas obtidas para avaliação de firmeza de fatias de mamão formosa desidratadas osmoticamente a 40 e 50°Brix seguida de secagem convectiva a temperatura de 75°C.

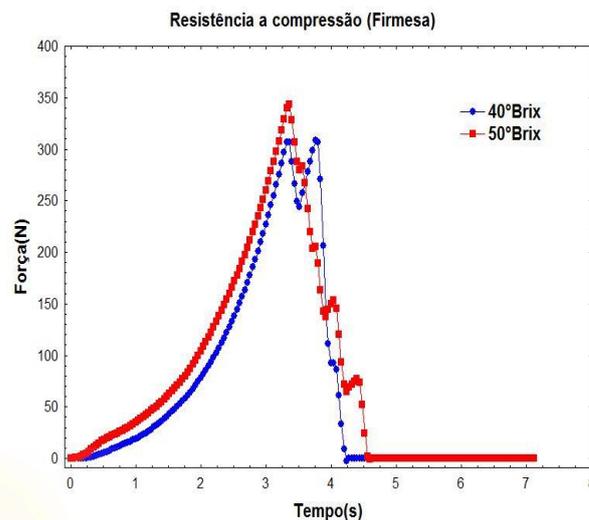
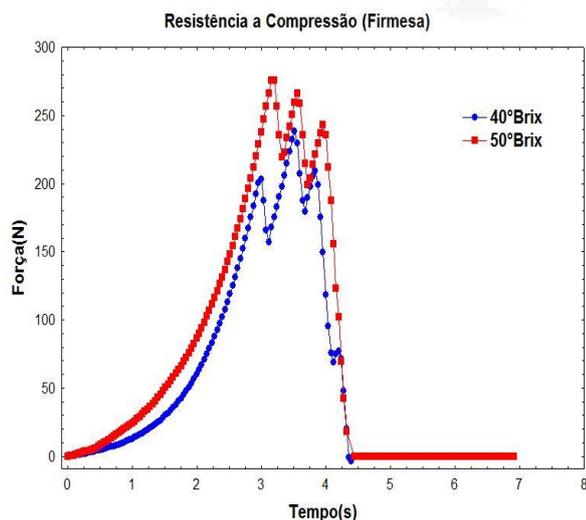


Figura 3- Curvas obtidas para avaliação de firmeza de fatias de mamão formosa desidratadas osmoticamente a 40 e 50°Brix seguida de secagem convectiva a temperatura de 65°C.



Para a análise de resistência a compressão (firmeza) na Figura 2, 3 e 4, observa-se que, com a elevação da concentração de sacarose, ocorre um aumento da força necessária para comprimir 50% da amostra. Avaliando-se as duas concentrações de sacarose e temperaturas de secagem, nota-se que as maiores forças empregadas para comprimir os mamões ocorrem quando elas são submetidas à secagem na temperatura de 75°C e a força máxima foi de a 343,46 N, para a maior concentração de sacarose e temperatura de secagem (50 °Brix e 75°C). Isto pode ser justificado pela redução do teor de água e aumento na concentração dos sólidos solúveis. Esta afirmação encontra respaldo nos resultados obtidos por SOUZA et al. (2003), quando estudaram a secagem em estufa de goiabas desidratadas osmoticamente, pois estes autores obtiveram resultados semelhantes. A menor força para comprimir essas amostras foi verificada para goiabas tratadas a 40 °Brix de solução osmótica e secas a 55 °C, 193,6815 N.

Figura 5- Curvas obtidas para avaliação de fibrosidade (ruptura de fibras) de fatias de mamão formosa desidratadas osmoticamente a 40 e 50°Brix seguida de secagem convectiva a temperatura de 55°C.

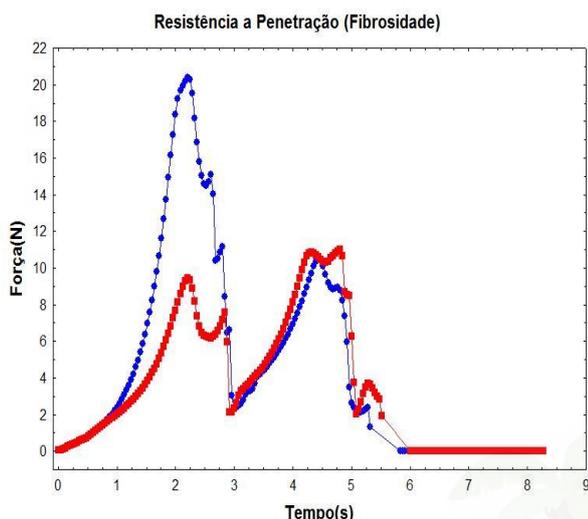


Figura 7- Curvas obtidas para avaliação de fibrosidade (ruptura de fibras) de fatias de mamão formosa desidratadas osmoticamente a 40 e 50°Brix seguida de secagem convectiva a temperatura de 75°C.

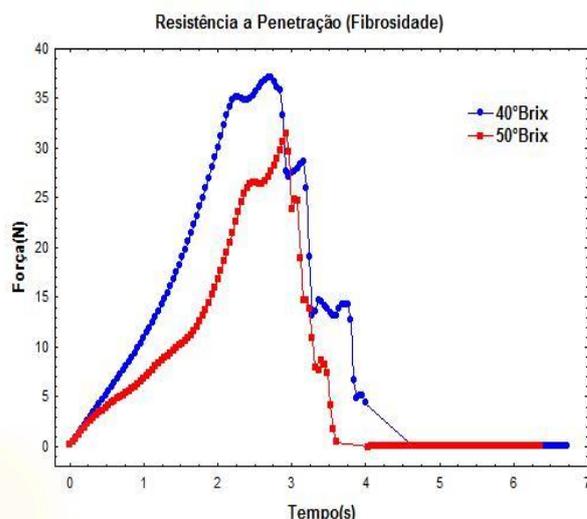
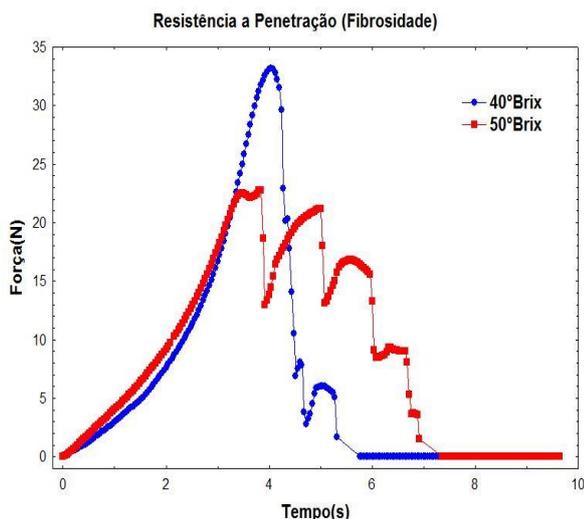


Figura 6- Curvas obtidas para avaliação de fibrosidade (ruptura de fibras) de fatias de mamão formosa desidratadas osmoticamente a 40 e 50°Brix seguida de secagem convectiva a temperatura de 65°C.



Em relação à fibrosidade (ruptura de fibras) nas Figuras 5, 6 e 7 observa-se que a força capaz de penetrar 50% das amostras nos mamões passa, de acordo com a concentração da solução de sacarose e da temperatura de secagem, aumenta a força necessária para ruptura da fibra. A resistência máxima foi 37,177 N e mínima 11 N, neste caso, é necessário utilizar uma força maior para romper as fibras do mamão. ALMEIDA et al., (2007), observaram que a temperatura de secagem de 70 °C exigiu a maior força de ruptura em caju passas à medida em que se aumentou o °Brix das soluções osmóticas.

Figura 8 - Curvas obtidas para avaliação da resistência ao corte de fatias de mamão formosa desidratadas osmoticamente a 40 e 50°Brix seguida de secagem convectiva a temperatura de 55°C.

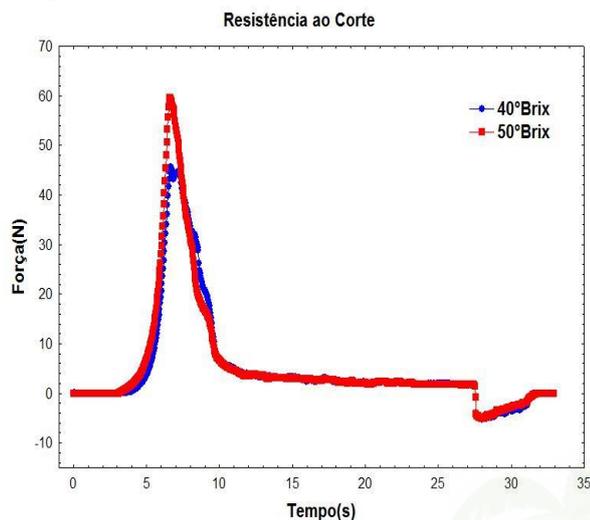


Figura 9 - Curvas obtidas para avaliação da resistência ao corte de fatias de mamão formosa desidratadas osmoticamente a 40 e 50°Brix seguida de secagem convectiva a temperatura de 65°C.

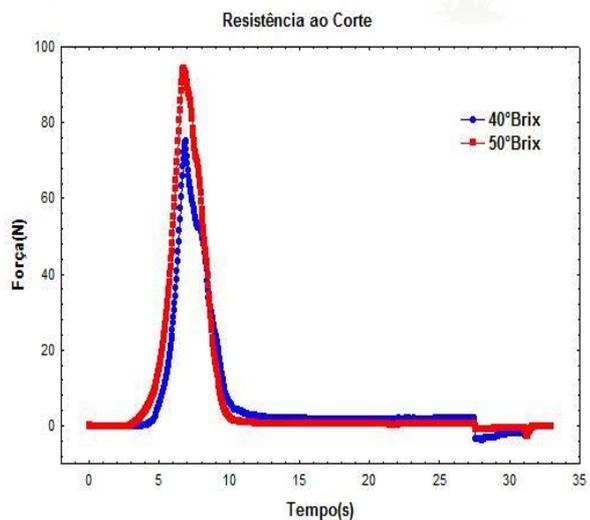
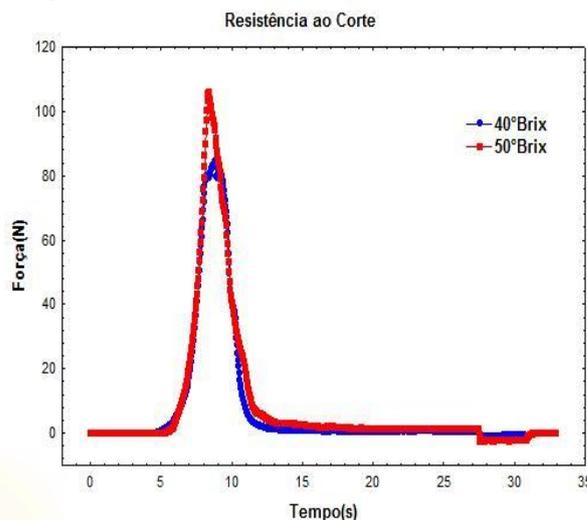


Figura 10 - Curvas obtidas para avaliação da resistência ao corte de fatias de mamão formosa desidratadas osmoticamente a 40 e 50°Brix seguida de secagem convectiva a temperatura de 75°C.



Observou-se que, quando se eleva a concentração de sacarose e a temperatura de secagem, a força necessária para o corte da amostra conseqüentemente aumenta. A temperatura de 75°C obteve a maior força necessária para o corte do mamão passa a 50°Brix (105,214 N), a menor força foi adquirida para o corte da amostra na temperatura de 55°C e a 40°Brix (45,60 N). PESSOA (2011) trabalhando com goiabas em diversos estados de maturação verificou que quando se comparam as temperaturas de secagem observa-se que as amostras secas a 70 °C foram as que requisitaram maior força para o corte.

4. CONCLUSÃO

Os mamões tratados em solução de sacarose a 50 °Brix e seco a 75°C foram os que apresentaram maior resistência ao corte, sendo necessários 105,214 N. Os mamões passa requisitaram maior força para romper 50% das fibras, quando secos a 75°C, e menor força quando secos a 55°C.

Os mamões desidratados osmoticamente a 50 °Brix e secos a 75 °C solicitaram a maior força de resistência, 346,43N para comprimir 50% da amostra, a menor força de compressão foi verificada para o mamão passa obtida em solução sacarose de 40 °Brix e seca a 55 °C.

As amostras mais macias foram obtidas nas temperaturas de 55 °C influenciadas pela solução osmótica nas quais foram imersas. As amostras mais duras (menos macia) foram as submetidas à secagem de 75 °C, e a maior concentração de sacarose da solução osmótica.

5. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. D.; DUARTE, M. E. M.; CAVALCANTI MATA, M. E. R. M.; BRAGA, D. D.; COSTA, P. B. S. Medidas instrumentais de atributos de textura de passa de caju em função dos tratamentos de secagem. **Revista Pesquisa**, Campina Grande, v.1, n.1, p. 65-76, jan/fev. 2007.

BOURNE, M. **Food texture and Viscosity: concept and measurement**. New York: Academic Press. 2002, 427p.

CHITARRA, M.I.F.; CHITARRA, A.B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: ESAL/FAEPE, 1990. 293p.

EDUARDO, M. P. **Utilização de diferentes fontes de cálcio para manutenção da textura de abacaxi submetido ao processamento mínimo**. 2004. 65f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas.

PESSOA, T. Desidratação osmótica seguida de secagem de goiaba para obtenção de

passas. 2011. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Campina Grande-PB.

SANJINÉZ-ARGANDOÑA, E. J.; NISHIYAMA, C.; HUBINGER, M. D. Qualidade final de melão osmoticamente desidratado em soluções de sacarose com adição de ácidos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, p. 1803-1810, 2002.

SOUZA, P. H. M.; MAIA, G.A; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, R. W.; SOUZA, A. C. R. Goiabas desidratadas osmoticamente seguidas de secagem em estufa. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal-SP, v.25, n.3, p.4141-416, dezembro de 2003.

SILVA, M. de C. A. da; TARSITANO, M. A.A.; CORRÊA, L. de S. Análise do custo de produção e lucratividade do mamão Formosa, cultivado no município de Santa Fé do Sul (SP). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n.1, p. 40-43, 2004.

REMOÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE POR BIOSSORÇÃO USANDO PÓ DE QUIABO

V.H.S.RAMOS^{1*}, J.C CONCEIÇÃO¹, E. de JESUS², J.J. MARQUES², A.S. SILVA³, D.C. SILVA²

^{1*}Bolsista do Programa de Iniciação Científica/Tecnológica. Universidade Federal de Sergipe.

Departamento de Engenharia Química

²Universidade Federal de Sergipe. Departamento de Engenharia Química

³Universidade Federal de Sergipe. Departamento de Matemática

*e-mail: vituqi@gmail.com

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de utilização do pó de quiabo como adsorvente na remoção de íons de Cr(VI) de soluções aquosas. Para a obtenção do biossorvente foi feita a secagem dos quiabos numa estufa inox Sterilifer por 9 horas a 120 °C e por 150 °C durante 3,5 horas e, posteriormente, a trituração dos quiabos secos em um moinho de bolas. A determinação de Cr(VI) foi feita por espectrofotometria pelo método de complexação com 1,5-difenilcarbazida, medindo a absorbância no comprimento de onda de 540 nm. Foi estudada a influência da concentração inicial do metal na remoção de Cr(VI). Os experimentos foram conduzidos a 25 °C, pH inicial 2,0, tempo de contato de 180 min e 0,1 g de pó de quiabo variando a concentração inicial da solução de Cr(VI). Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para ajustar os dados experimentais. O coeficiente de correlação foi de 0,9861 usando o modelo de Freundlich e 0,9561 usando o modelo de Langmuir, com capacidade máxima de biossorção de 6,5857 mg de Cr(VI) por grama de pó de quiabo. O modelo de Freundlich melhor representa a adsorção de Cr(VI) pelo pó de quiabo. Isto sugere a ocorrência da biossorção em condições heterogêneas na superfície e em multicamadas. Foram feitas análises de espectroscopia de absorção do infravermelho e espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) antes e depois do processo de adsorção.

Palavras-chave: biossorção, remoção de Cr(VI), pó de quiabo, estudo de equilíbrio.

1 INTRODUÇÃO

A água livre de impurezas é uma necessidade básica exigida para a vida do homem. A qualidade de uma água é definida por sua composição química, física e bacteriológica. Para o consumo humano há a necessidade de uma água pura e saudável, isso

é, livre de matéria suspensa visível, cor, gosto, de quaisquer organismos capazes de provocar enfermidades e de quaisquer substâncias orgânicas ou inorgânicas que possam produzir efeitos fisiológicos prejudiciais (RICHTER e NETTO, 1991).

Resíduos aquosos produzidos por muitas indústrias contem metais pesados que

poluem o meio ambiente. Essa contaminação implica em sérios danos à saúde de humanos e animais, uma vez que esses metais pesados tendem a permanecer no ambiente indefinidamente. Métodos de tratamento de efluentes contaminados com metais pesados geralmente consistem em precipitação química, extração por solvente, diálise, extração eletrolítica, osmose reversa, métodos evaporativos, troca iônica, adsorção por carvão ativado e diluição (SEOLATTO, 2012).

O cromo é raramente encontrado nas águas naturais, estando presente geralmente como contaminante das águas expostas ao lançamento de efluentes industriais. Estes efluentes são provenientes geralmente de indústrias de extração de minério, fábricas de cerveja e destilarias, biocidas e preservativos, produção de arames, produção de lâmpadas elétricas, indústria de plástico, companhias de eletricidade, indústrias de couro, galvanoplastias, processamento de metais e indústrias de tinturaria (PINA, 2011). Em longo prazo, a ingestão de águas contendo este elemento pode levar ao desenvolvimento de dermatites alérgicas. O cromo trivalente é essencial do ponto de vista nutricional, não tóxico e pobremente absorvido no organismo, enquanto o cromo hexavalente afeta os rins e o sistema respiratório (HELLER e PÁDUA, 2010, p. 180).

Os processos convencionais para remoção de metais pesados apresentam custos demasiado elevados o que tem levado ao aparecimento de novas tecnologias e métodos de redução/eliminação dos poluentes. Uma dessas alternativas é a biossorção que consiste na remoção de metais pesados dos efluentes utilizando materiais de origem biológica. Este processo torna-se bastante vantajoso uma vez que combina uma boa eficiência de remoção dos poluentes com custos de implantação e operação bastante reduzidos (PINA, 2011).

O presente trabalho justifica-se em virtude do número de processos que se utilizam de reagentes contendo cromo na manufatura de seus produtos, a exemplo a fabricação de aços inoxidáveis, de refratários para fazer tijolos de fornos metalúrgicos, na galvanoplastia, na manufatura de pigmentos. Além disso, a água é um bem esgotável e os efluentes precisam ser tratados e há necessidade de desenvolver novos produtos naturais que venham substituir ou diminuir o uso dos produtos químicos nos processos.

O presente estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de produto a base de quiabo na remoção de Cr(VI) a partir de efluentes contaminados com cromo hexavalente. Para avaliar essa capacidade de adsorção e determinar as melhores condições de cada adsorvente foi empregado um sistema de batelada visando determinar a quantidade de Cr(VI) adsorvida em diferentes concentrações.

Na determinação das características do adsorvente e na definição do mecanismo de adsorção foram utilizados diferentes métodos como espectrofotometria UV-VIS, espectroscopia de absorção do infravermelho e Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X.

2 METODOLOGIA

2.1 Preparação do biossorvente

Foram pesados 1,086 kg de quiabo. A secagem dos quiabos foi feita através de uma estufa inox Sterilifer. Os quiabos foram abertos e colocados na estufa por 9 horas a 120 °C e depois a 150 °C durante 3,5 horas. Em seguida foram triturados.

2.2 Determinação da acidez do pó de quiabo

Uma amostra de 1,0 g do adsorvente (pó de quiabo) de granulometria 32 mesh e 200 mL de água destilada foi agitada por 24 h

usando agitador magnético (LOGEN LSA58-2). Uma alíquota de 10 mL da mistura foi diluída a 100 mL. A solução resultante foi titulada com NaOH 0,01 M usando fenolftaleína como indicador. A análise foi feita em triplicata.

2.3 Determinação de cromo (VI)

2.3.1 Curva de Calibração

A solução estoque de Cr(VI) foi preparada a partir de dicromato de potássio (Merk) dissolvendo 2,829 g em 1000 mL de água destilada, formando assim, uma solução de 1000 mg.L⁻¹ de cromo hexavalente. Foram obtidas, por diluições, soluções nas concentrações padrões de 0,2; 0,4; 0,8 e 1,0 mg.L⁻¹. Segundo Morita e Assumpção (2007) a cor roxo-violeta desenvolvida na reação entre cromo hexavalente e 1,5-difenilcarbazida em meio ácido. Para as análises de Cr(VI) foram utilizados 25 mL de ácido sulfúrico (IMP) 0,01 mol.L⁻¹ e 2 mL de complexante 1,5-difenilcarbazida, alíquota da solução a ser analisada e completado o volume de 100 mL com água destilada. A absorbância foi medida no espectrofotômetro (UV-VIS da VARIAN) no comprimento de onda de 540 nm Um gráfico (Figura 2) padrão de absorbância por concentração foi obtido para a determinação de concentração de cromo.

2.3.2 Batelada de adsorção de Cromo(VI)

As soluções padrões de Cr(VI) foram preparadas pela diluição apropriada das solução estoque de Cr(VI). Foi utilizado agitador magnético (LOGEN LSA58-2) para os experimentos de adsorção. O tempo de contato dos experimentos foi conduzido à temperatura ambiente (25±1°C) em um erlenmeyer coberto com volume da solução de 100 mL. As leituras de pH foram feitas com um pH metro (LUTRON PH 206). As concentrações de Cromo (VI) desconhecidas

após o início da adsorção foram determinadas usando o valor da absorbância da amostra. A porcentagem de cromo hexavalente removida foi determinada pela Equação 1. As análises em batelada de remoção de cromo hexavalente foram feitas em triplicatas em todas as condições estabelecidas neste trabalho

$$\% \text{ Remoção de Cr(VI)} = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

2.4 Caracterização do Biossorvente

2.4.1 Análise Elementar CHNS

Em um Flash EA 1112 Séries da Thermo Finnigan, as amostras de pó de quiabo foram adicionadas em cápsulas de estanho e analisada a composição de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre a uma temperatura de 900 °C, sob atmosfera de O₂ (gás oxigênio) e N₂ (gás nitrogênio).

2.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Análise de espectroscopia de infravermelho das amostras do pó de quiabo antes e depois da adsorção foram realizadas utilizando espectrômetro modelo iS-10 FT-IR da Nicolet, na região compreendida entre 400 e 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas com KBr.

2.4.3 Espectroscopia de Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química das amostras foi determinada através da fluorescência de raios-X. A energia de excitação utilizada foi de 50 e 20 keV. As amostras de pó de quiabo antes de depois da biossorção foram

colocadas em uma cubeta e coberta por um filme de polipropileno de cinco micrometros de espessura. O equipamento utilizado foi modelo S8-Tiger da Bruker.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Obtenção do Biossorvente

O pó do quiabo mostrado na Figura 1 foi classificado e separado de acordo com o seu tamanho, para a classificação foram utilizadas as peneiras de 12, 32, 100 e 200 mesh usando classificador Granulométrico Bertel.

Figura 1 – Pó de quiabo obtido a partir da trituração do quiabo seco.



Fonte: Ramos (2013).

3.2 Determinação da acidez do pó de Quiabo

O procedimento da determinação da acidez do pó do quiabo foi feito em triplicata e a acidez foi determinada pela Equação 2. A Tabela 1 mostra os dados resultantes da determinação de ácido carboxílico em que o teor médio de ácido para o adsorvente pó do quiabo foi de 0,70 mmol/g. Na literatura, a acidez de outros adsorventes na adsorção foi determinada, sendo 6,4 mmol/g para casca de Laranja Osage e 4,8 mmol/g para polpa de Laranja Osage (PEHLIVAN, 2012)

$$n^{\circ} \text{ de mois equivalente} = V_{\text{gasto}} \cdot f \cdot 0,01 \quad (2)$$

em que V_{gasto} é o volume gasto na titulação; f é o fator de correção do NaOH 0,01 M padronizada.

Tabela 1 – Teor de acidez do pó de quiabo.

Análises	Acidez
Teste 1	0,76 mmol/g
Teste 2	0,64 mmol/g
Teste 3	0,71 mmol/g

Fonte: Ramos (2013).

3.3 Determinação de Cromo(VI) por Espectrofotometria UV-VIS via Complexação com Difenilcarbazida

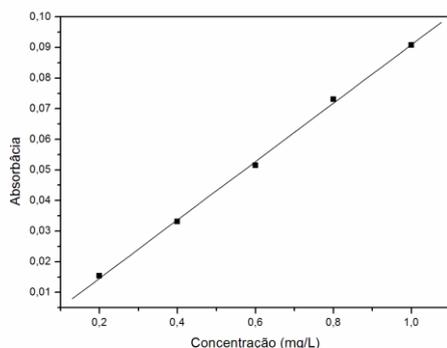
3.3.1 Curva de Calibração

A curva de calibração obtida para a determinação de Cr(VI) nas amostras com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9989$. Com a Equação 3 foi possível determinar a concentração de Cr(VI) após o procedimento de adsorção. A Figura 2 mostra a curva de calibração construída a partir de concentrações padrões de Cr(VI).

$$ABS = 0,08803 * C - 0,01259 \quad (3)$$

onde ABS é a absorbância e C é a concentração da espécie de Cr(VI) em mg.L^{-1} .

Figura 2 – Curva de calibração relacionando concentração de Cromo (VI) com absorvância.

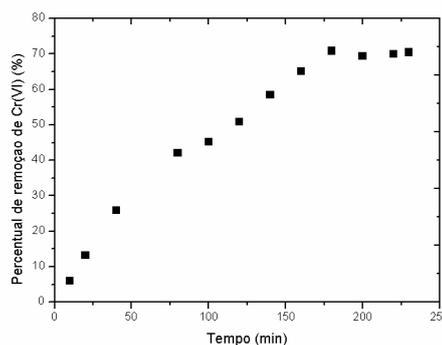


3.4 Efeito do Tempo de Contato na Remoção de Cr(VI)

O tempo de contato foi variado de 10 a 240 minutos para a adsorção de Cr(VI) com pó de quiabo. A Figura 3 mostra o comportamento da remoção do íon com o aumento do tempo de contato, a remoção aumenta à medida que aumenta o tempo de contato até atingir um equilíbrio, para o pó do quiabo o tempo ótimo foi de 180 min. Assim, o tempo de contato utilizado para cada experimento foi de 180 min. Resultados semelhantes foram relatados por Mallick (2005); Bhattacharyya e Gupta (2006); Zhou *et al.* (2011) para o uso de nódulo de manganês, argila e celulose respectivamente, na remoção de cromo hexavalente.

O equilíbrio na remoção de Cr(VI) pode ser explicado pela utilização de todo o sítio ativo do pó do quiabo. Durante a adsorção, o cromo hexavalente se impregna na superfície do adsorvente até que toda a superfície esteja coberta de íons, neste ponto a concentração de Cr(VI) deixa de diminuir e se mantém em equilíbrio com o adsorvente em solução, com isso, o tempo de equilíbrio da adsorção varia de acordo com a superfície do adsorvente utilizado.

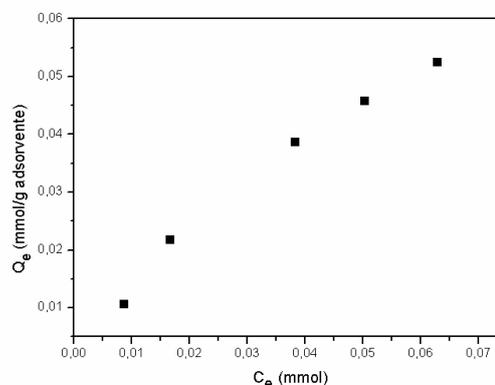
Figura 3 – Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI) .(Condições: concentração inicial de Cr(VI), 5 mg.L⁻¹; quantidade de adsorvente, 0,1 g; temperatura 25 ± 1°C; pH 2 para o pó do quiabo)



3.5 Construção de Isoterma de adsorção

O fenômeno da adsorção do cromo hexavalente para diferentes biossorventes pode ser atribuído a vários mecanismos como atração e repulsão eletrostática, interação química e troca iônica que são responsáveis pela adsorção na superfície do adsorvente, neste caso, o pó do quiabo.

Figura 4 – Isoterma de adsorção de íon Cr(VI) em 0,1 g de pó de quiabo 12 mesh nas concentrações iniciais de 1, 2, 4, 5 e 6 mgL⁻¹ e 100 mL de solução de Cr(VI)



A relação entre adsorvente e adsorvato no equilíbrio e a máxima capacidade de

adsorção do biossorvente são largamente estudadas utilizando modelos de isotermas de adsorção, como a isoterma de Langmuir e de Freundlich (PEHLIVAN *et al.*, 2005). O comportamento de ambas isotermas foram analisados neste estudo para a variação da concentração inicial de Cr(VI) com o pH ótimo no tempo de equilíbrio. Os dados de equilíbrio (Figura 4) foram ajustados utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir, descrito pela Equação 4 contém dois parâmetros b e q_{max} que dão informação para o equilíbrio (KLIMMRK *et al.*, 2001; PEHLIVAN e ARSLAN, 2007; ALTUN e PEHLIVAN, 2007). O modelo de Langmuir apresentou um coeficiente de correlação de 0,9525. A capacidade máxima de adsorção, q_{max} foi de 0,1266 mmol por grama de pó de quiabo para remoção de Cr(VI).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

em que: b , q_{max} são coeficientes a serem determinados experimentalmente.

O coeficiente q_{max} corresponde à concentração superficial em uma única camada de recobrimento (valor máximo que q_e pode alcançar com o aumento de C_e); o coeficiente b está relacionado à energia de adsorção e cresce com o aumento das forças das ligações da adsorção. Os valores de b e q_{max} podem ser determinados experimentalmente ao se construir uma figura contendo $1/C_e$ em abscissas e $1/q_e$ em ordenadas (BERNARDO E DANTAS, 2005, p. 1521).

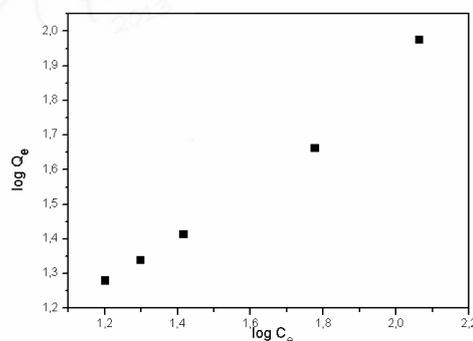
A isoterma de Freundlich também foi utilizada para caracterizar e explicar o fenômeno da adsorção. A Figura 5 mostra a

isoterma que representa a relação entre biossorvente e biossorvato no equilíbrio a partir da equação de Freundlich (Equação 5) para o pó de quiabo para a adsorção de Cr(VI). A isoterma apresentou um coeficiente de correlação de 0,9861. A capacidade máxima de adsorção, K_f , foi de 6,5857 mg de Cr(VI) por grama de pó de quiabo.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

sendo q_e é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg do adsorvato por g do adsorvente ou moles do adsorvato por g do adsorvente); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L⁻¹ ou mol.L⁻¹); K_f e n são coeficientes a serem determinados empiricamente.

Figura 5 – Isoterma de Freundlich



O modelo de Freundlich melhor representa a adsorção de Cr(VI) pelo pó de quiabo. O que mostra que o processo foi dominado por adsorção heterogênea, em que sítios com natureza diversa e em múltiplas camadas participaram da remoção de Cr(VI). A Tabela 2 mostra os parâmetros das isotermas utilizadas para explicar o comportamento da superfície do pó de quiabo no fenômeno de adsorção. A eficiência de diversos adsorventes a baixo custo na remoção de Cr(VI) vem sendo investigada, as

capacidades de adsorção ligadas aos diferentes tipos de adsorventes são mostradas na Tabela 3.

Tabela 2 – Parâmetros das isotermas para o adsorvente pó de quiabo

Isotermas	Parâmetros	valores
Langmuir	q_{max}	0,1266 ^a
	b	11,3674 ^a
	R^2	0,9525
Freundlich	K_f	2,0352 ^a
	n	1,2664 ^a
	R^2	0,9861

Onde a é mmol/g

Tabela 3 – Capacidade de adsorção de Cr(VI) para adsorventes publicados na literatura.

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mmol/g)	Referência
Soya cake	0,00540	Deneshvar, Salari, e Aber (2002)
Borra de café	0.0273	Orhan and Büyükgüngör (1993)
Resíduos de Chá	0.0298	Orhan and Büyükgüngör (1993)
Café	0.0314	Orhan and Büyükgüngör (1993)
Casca de Amêndoa	0.0654	Pehlivan and Altun (2008)
Pó de quiabo	0,1266	Esse estudo
Cacto	0.1362	Dakiky et al. (2002)
Casca de nozes	0.1540	Pehlivan and Altun (2008)
Casca de Avelã	0.1592	Pehlivan and Altun (2008)

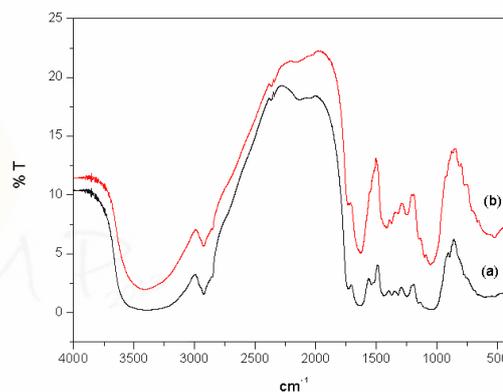
3.6 Caracterizações do Biossorvente

3.6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A Figura 6 mostra os espectros do pó de quiabo antes (a) e depois (b) da adsorção. Analisando os dois espectros, nota-se que alguns grupos presentes no pó foram envolvidos no processo de biossorção de

Cr(VI). A banda larga e forte em 3400 cm^{-1} foi atribuída ao grupo hidroxila (-OH) de ácidos carboxílicos (PEHLIVAN *et al.*, 2012). O pico em 2922 cm^{-1} indica a vibração do C-H do grupo $-\text{CH}_2$ (PEHLIVAN *et al.*, 2012). A banda de 1645 cm^{-1} foi atribuída à vibração da carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos, o pico de 1630 foi atribuído à carbonila (C=O) e de amida N-substituídas e em 1434 cm^{-1} decorre do grupo COO^- de hemicelulose (PEHLIVAN *et al.*, 2012).

Figura 6 - Espectro FTIR (a) pó de quiabo-Cr(VI) e (b) pó de quiabo



A análise antes e depois da adsorção mostrou que houve alteração na intensidade de transmitância na faixa de comprimento de onda estudada (SHUKLA AND VANKAR, 2012). Em 1434 e 1645 cm^{-1} houve alteração tanto na intensidade das bandas, sendo que a banda que aparece em 1645 cm^{-1} tornou-se mais larga após adsorção do cromo, assim como a banda em 3400 cm^{-1} atribuída ao grupo -OH de ácidos carboxílicos o que pode indicar que estes grupos foram fortemente envolvidos na biossorção.

O cromo apresenta diferentes tipos de equilíbrios que depende do pH em soluções aquosas. À medida que o pH é modificado ocorre o deslocamento do equilíbrio. No intervalo de pH 2-6, os íons HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ estão em equilíbrio. Com a existências das várias espécies de Cr(VI), a adsorção

processo of Cr(VI) is fortemente afetada pelo pH do meio. A adsorção do Cr(VI) foi mais eficiente em meio ácido, apresentando uma remoção de 63,8 % no pH 2. O pó de quiabo apresentou remoção de 10,3% no pH 7 e 7,9 no pH 8, mostrando baixa capacidade de remoção. Pode-se dizer também que a adsorção em pH elevado não é recomendável em decorrência da precipitação do íon Cr(IV).

Características de ligações do cromo foram evidenciadas através do pico em 913 cm atribuído a possível ligação Cr=O (SANTHANA *et al.* 2012)

3.6.2 Espectroscopia De Fluorescência De Raios-X (EDX)

A análise de fluorescência de raio-x (EDX) evidenciou a ausência de cromo na composição do pó do quiabo antes da biossorção e o aparecimento de cromo depois da biossorção, o que comprova o fenômeno da adsorção na superfície do biossorvente. Os principais elementos expressos em óxidos encontrados antes da adsorção foram CaO igual a 28,20%, SO₃ igual a 5,16%, K₂O igual a 44,22%, P₂O₅ igual 8,99%, MgO igual a 3,49%, SiO₂ igual a 1,76%, Fe₂O₃ igual a 1,27%. Depois da adsorção foram encontrados CaO igual a 51,80%, SO₃ igual a 10,8%, K₂O igual a 8,6%, P₂O₅ igual 6,7%, MgO igual a 6,6%, SiO₂ igual a 6,4%, Fe₂O₃ igual a 5,5%, Cr₂O₃ igual a 3,6%.

3.6.3 Análise elementar CNHS e de acidez

A análise elementar permite qualificar e quantificar a amostra identificando a presença e percentual de massa de átomos carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre presente no analito. A análise de acidez do quiabo indicou a presença de grupos de ácidos carboxílicos com teor de 0,70 mmol/g de pó. Já a análise elementar indicou teores de C, H e N iguais a 4,34 ± 0,2; 40,14 ± 0,2 e 0,99 ±

0,10%, respectivamente. A análise elementar CHNS realizada não permitiu descrever fórmulas moleculares por ser o pó de quiabo um composto natural constituído de diversas substâncias (proteínas, polissacarídeos, ácidos húmicos e fúlvicos). O quiabo possui alto valor nutricional, sendo fonte de fibras cálcio, sais minerais e vitaminas e aminoácidos (PEDROSA, 1983).

A presença de 40% de hidrogênio juntamente com 14% de carbono na amostra comprova a presença de OH e dos grupos CH₂ identificados nas vibrações do infravermelho. A presença de 0,99% de nitrogênio comprova a presença de amidas N-substituídas identificada na análise de infravermelho. Com a análise ficou evidente também a ausência de enxofre na composição química do quiabo. As sementes representam 17 % do fruto e consistem em óleos e proteínas (representam 40%) (MOTA, 2005). Todos os cultivos de quiabo analisados por Mota (2005), o percentual de amido variaram de 0,98 a 1,23% e níveis de carboidrato variaram de 1,91 a 2,16% da massa. Além disso, as sementes contêm compostos polifenólicos, principalmente atequins derivados e flavonóides oligoméricos (ARAPITSAS, 2008)

4 CONCLUSÃO

A adsorção do íon de Cr(VI) com pó de quiabo foi investigada utilizando pó de quiabo. Foi possível observar que a remoção de Cr(VI) aumenta com o aumento do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato até atingir um tempo de equilíbrio. Para o pó do quiabo o tempo de equilíbrio foi de 180 minutos. Além de apresentar-se como um bom adsorvente, o pó de quiabo é encontrado em larga escala no Nordeste brasileiro, sendo que os frutos maduros são muitas vezes descartados em feiras.

5 NOMENCLATURA

ABS – Absorbância
 b - Coeficiente de Langmuir (mmol/g)
 C – Concentração (mg/L)
 C_e – Concentração no equilíbrio (mg/L)
 C_i – Concentração inicial (mg/L)
 C_f – Concentração final (mg/L)
 f – Fator de correção
 K_f – Coeficiente de Freundlich (mmol/g)
 n - Coeficiente de Freundlich (mmol/g)
 q_e – Quantidade de adsorbato por unidade de adsorbente no equilíbrio (mmol/g)
 q_{max} – capacidade máxima de adsorção (mmol/g)
 V_{gasto} – Volume gasto (L)
 R² – Coeficiente de correlação

6 REFERÊNCIAS

ALTUN, T.; PEHLIVAN, E.; **Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnuts shells.** Food Chemistry, Vol.132(2), pp.693-700, 2012.

ALTUN, T.; PEHLIVAN, E. **Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by walnut-, hazelnut- and almond-shells.** Clean-Soil Air Water, 35(6), 601–606, 2007.

ARAPITSAS, P. **Identification and Quantification of Polyphenolic Compounds from Okra Seeds and Skins.** Food Chem, 110:1041-45, 2008.

BERNARDO, L. D. ; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2. Ed São Carlos, SP: Rima, 2. V. p. 785-1565. 2005.

BHATTACHARYYA; GUPTA, S S. **Adsorption of Chromium(VI) from Water by Clays.** Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 7232-7240.

DAKIKY, M., KHAMIS, M., MANASSRA, A., MER'EB, M. . **Selective adsorption of**

chromium VI in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. Advances in Environmental Research, 6, 533–540. 2002

DANESHVAR, N., SALARI, D. e ABER, S. **Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake.** J. Hazard. Mater., 94, 49 – 61. 2002

HELLER, L.; PÁDUA, V. L.; **Abastecimento de água para consumo humano.** 2. Ed. rev. E atual. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2010. 1 v, p. 1-418.

KLIMMRK, S., STAN, H. J., WILKE, A., BUNKE, G., & BUCHHOLZ, R. **Comparative analysis of the bioadsorption of cadmium, lead, nickel and zinc by algae.** Environmental Science & Technology, 2001. 35(21), 4283–4288.

MALLICK, S.; DASH, S S.; PARIDA, K M **Adsorption of hexavalent chromium on manganese nodule leached residue obtained from NH₃-SO₂ leaching.** Journal of colloid and interface science, 2006, Vol.297(2), pp.419-25.

MOTA, W.F.; FINGER, F.L.; SILVA, D.J.H.; CORRÊA, P.C.; FIRME, L.P.; NEVES, L.L.M. **Caracterização físico-química de frutos de quatro cultivares de quiabo.** Horticultura Brasileira, Brasília, v.23, n.3,722-725, 2005.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V; **Manual de soluções, reagentes e solventes:** padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos. São Paulo: Editora Blucher, 2007, p. 675.

ORHAN, Y., BÜYÜKGÜNGÖR, H. **The removal of heavy metals by using agricultural wastes.** Water Science and Technology, 28(2), 247–255. 1993

PEHLIVAN, E., ALTUN, T. **Bioadsorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell.**

Journal of Hazardous Materials, 155, 378–384. 2008

PEHLIVAN, E., ARSLAN, G. **Removal of metal ions using lignite in aqueous solution-low cost biosorbents.** Fuel Processing Technology, 2007. 88, 99–106.

PEHLIVAN, E. ; CETIN, S. ; YANIK, B. H.; **Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash.** Journal of Hazardous Materials, Vol.135(1), pp.193-199, 2005.

PEHLIVAN, E. ; PEHLIVAN, E. ; TUTAR, H. K. ; **Hexavalent chromium removal by Osage Orange.** Food Chemistry, Vol.133(4), p.1478-1484, 2012.

PEDROSA J.F., MIZUBUTI A., CASALI V.W.D., CAMPOS J.P. **Caracterização Morfológica de Introduções de Quiabeiro (Abelmoschus esculentus (L.) Moench).** Horticultura Brasileira, 1:14-23, 1983.

PINA, F. D. S.; **Tratamento de águas contaminadas com crômio(VI) por bioadsorção em algas marinhas.** 2011. 65f. Tese (Mestre em Engenharia do Ambiente), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2011.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. A. **Tratamento de água.** São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1991,332p.

SEOLATTO, A. A.; MOTA, D. L. F.; SILVA FILHO, C. J. **Remoção de Chumbo, cádmio e cromo de soluções aquosas por meio da casca de Pequi – Modelagem por meio de Isotermas de Adsorção.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19, 2012., Búzios. *Anais... Búzios, 2012.*

SANTHANA A., KUMAR K., KALIDHASAN S., RAJESH V., RAJESH N. **Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent toward**

the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater. Ind. Eng. Chem. Res. 2012; 51, 58–69

SHUKLA D., VANKAR, S. **Efficient biosorption of chromium(VI) ion by dry Araucaria leaves.** Environmental Science and Pollution Research; 2012, Vol.19(6), pp.2321-2328

ZHOU, Y.; JIN, Q.; ZHU, T.; AKAMA, Y. **Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions by cellulose modified with β -CD and quaternary ammonium groups.** Journal of Hazardous Materials. 187 ,2011. p303–310.

AValiação DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO SEGUIDO POR ADSORÇÃO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (MON) COM A FINALIDADE DE MINIMIZAR A FORMAÇÃO DOS TRIHALOMETANOS

T. R. T. SANTOS^{1*}, M. C. BONGIOVANI¹, F. P. CAMACHO¹, F. S. ARAKAWA¹,
R. BERGAMASCO¹, M. F. VIEIRA¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
*e-mail: tassia_tonial@hotmail.com

RESUMO

Uma etapa importante no tratamento de água é a desinfecção. No entanto, o cloro utilizado nessa etapa pode reagir com a matéria orgânica natural (MON) presente na água e formar compostos chamados trihalometanos (THM). Os THM são altamente tóxicos, cancerígenos e mutagênicos. Assim, este estudo propõe comparar a eficiência dos coagulantes policloreto de alumínio (PAC) e *Moringa oleifera Lam* sem óleo Mo (hex), extraído este por hexano. O processo é composto de uma etapa de coagulação/floculação seguido por adsorção utilizando uma coluna contendo carvão ativado de coco de dendê. O objetivo é a remoção de cor aparente, turbidez, COD e compostos com absorção em UV_{254nm} assim como a minimização da formação de THM. Para os ensaios realizados em Jar Test, foi utilizada água proveniente da bacia do rio Pirapó, Maringá, PR, com dosagens de coagulante de 9,5 mg.L⁻¹ e 30mg.L⁻¹ para o PAC e Mo (hex), respectivamente. Em seguida foi realizada a etapa de adsorção em coluna, contendo 150 g de carvão ativado de coco de dendê. Após a adsorção, amostras foram coletadas para avaliar a eficiência de remoção dos parâmetros. Foi possível verificar que o tratamento de coagulação/floculação seguido por adsorção foi capaz de remover quase 100% dos parâmetros cor, UV_{254nm} e COD. O parâmetro turbidez foi reduzido significativamente mantendo-se dentro da Portaria nº 2914/2011 <5 NTU. Também foi observada uma diminuição significativa dos compostos THM formados quando se utilizou o coagulante Mo (hex).

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas de abastecimento de água para consumo humano visam à garantia da potabilidade da água em todos os aspectos, de forma a eliminar os riscos de transmissão de agentes ou doenças de veiculação hídrica.

Para cumprir com eficiência esta função é imprescindível um cuidadoso e adequado desenvolvimento de todas as fases de tratamento.

Uma etapa importante no tratamento de água é a desinfecção, que tem como objetivo a destruição ou inativação da grande maioria dos organismos patogênicos, capazes de produzir doenças, ou de outros organismos indesejáveis.

Apesar dos benefícios oriundos na desinfecção, a utilização de cloro e outros compostos têm merecido atenção da comunidade científica, devido suas reações com a matéria orgânica natural (MON)

proveniente dos mananciais superficiais, as quais podem formar subprodutos de desinfecção indesejáveis a saúde humana como os trihalometanos, ácidos haloacéticos (HAA) e haloacetnitrilas (HAN), entre outros) (NIKOLAOU et al., 2002; ZHAO et al., 2004; HONG, 2007).

Segundo WHO (2005), os compostos do grupo de THM mais frequentes em águas de abastecimento são: clorofórmio ou triclorometano (CHCl_3), bromodiclorometano (CHCl_2Br), dibromoclorometano (CHClBr_2) e bromofórmio ou tribromoetano (CHBr_3).

Devido à alta toxicidade desses compostos e por possuírem alto potencial carcinogênico e mutagênico, os Estados Unidos da América (EUA) em 1984 estabeleceram o valor máximo permitido dos trihalometanos totais (THMT) em água de abastecimento público em $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, porém, atualmente esse valor foi reduzido para $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ (USEPA, 1999; GOPAL et al., 2007 e LEE et al., 2004).

Desta forma, torna-se extremamente importante o desenvolvimento de estudos visando identificar, qualificar e quantificar subprodutos resultantes da oxidação de substâncias húmicas, especialmente quando se usa o cloro como o agente oxidante/desinfetante. Seu uso nas estações de tratamento de água nas etapas de pré, inter e pós cloração indica que, sob determinadas condições, o potencial para formação de subprodutos da desinfecção é preocupante, estando constantemente acima dos limites estabelecidos pelas normas internacionais (MARMO, 2005).

De modo geral, este estudo tem por finalidade verificar a eficiência do processo combinado coagulação/floculação + adsorção + pós-cloração utilizando o coagulante natural *Moringa oleifera* lam (Mo) como alternativa ao coagulante químico (PAC), avaliando a remoção da MON, bem como a minimização da formação de THMs.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de água superficial bruta utilizadas foram provenientes do rio Pirapó, captada pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) de Maringá-PR. Essa água foi submetida ao processo de coagulação/floculação, utilizando o coagulante químico policloreto de alumínio (PAC) e o solução padrão salina do coagulante natural de sementes de Mo após a extração do óleo realizada pelo método de extração com hexano Mo (hex).

Após o processo de coagulação/floculação, a água foi submetida aos processos de adsorção em carvão ativado e pós-cloração.

2.1 Preparo dos Coagulantes

As sementes maduras de Mo utilizadas foram provenientes da Universidade Federal de Sergipe (UFS) removidas da vagem seca e descascadas manualmente.

2.1.1 Extração do óleo da semente de Mo por hexano pelo método de Soxhlet – Mo (hex)

Esse processo realizou-se por meio da pesagem de 10 g de sementes de Mo trituradas e secas em estufa. O pó foi transferido para um cartucho de extração e levado a um extrator contínuo soxhlet durante 8 horas. A trituração serviu para facilitar o processo de extração, pois garantiu uma maior superfície de contato com o solvente.

Em seguida, 1 grama de sementes foi adicionada a 100 mL de solução salina (NaCl 1M) em liquidificador doméstico. A solução foi então processada durante 30 minutos e em seguida filtrada à vácuo em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade, obtendo uma solução 1% de sementes de Mo

2.1.2 Policloreto de Alumínio (PAC)

Para a preparação da solução padrão do coagulante PAC, foi considerada uma

concentração de 1% v/v, ou seja, para cada 1 mL de PAC, completou-se para um volume total de 100 mL com água destilada.

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados em jar test em diferentes concentrações e condições de operação, (tempo de coagulação, gradiente de velocidade rápida, tempo de floculação e gradiente de velocidade lenta), otimizadas por KALIBBALA et al, 2009 e fornecidas pela SANEPAR. A Tabela 1 mostra as condições de operação utilizadas nos ensaios em Jar Test, para ambos coagulantes.

Tabela 1 - Condições de operação do Jar Test com PAC e Mo (hex)

Condições de operação	PAC ¹	Mo (hex) ²
Gradiente de mistura rápida (s ⁻¹)	1,0	1,0
Tempo de mistura rápida (min)	110	150
Gradiente de mistura lenta (s ⁻¹)	15	30
Tempo de mistura lenta (min)	45	30
Tempo de sedimentação (min)	15	60

Fonte:

¹ SANEPAR (Companhia de Saneamento de Maringá)

² KALIBBALA et al, 2009

Na etapa posterior, a água clarificada passou por um processo de adsorção, utilizando uma coluna contendo carvão ativado de coco de dendê. Por fim, foi realizado o processo de desinfecção (pós-cloração) com cloro na dosagem de 1,5 mg/L, que é a utilizada pela SANEPAR. Após a cloração foi avaliada a formação de THM nessa água.

As análises de THMT foram realizadas por meio de cromatografia gasosa em coluna capilar (CG), com sistema de separação por

purge and trap, e detecção e quantificação por espectrometria de massa (EM), de acordo com o Método 6200-B, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995).

Em todas as etapas foram analisados os seguintes parâmetros: cor aparente (espectrofotômetro DR 2010 Hach), turbidez (turbidímetro 2100P Hach), compostos com absorção em UV_{254nm} (UV_{254nm}) (espectrofotômetro DR 2010 Hach), carbono orgânico dissolvido (COD) (analisador de carbono orgânico total TOC-LCPH Shimadzu), THMT e cloro livre residual (somente na etapa de desinfecção).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra a caracterização da água bruta em termos dos parâmetros analisados.

Tabela 2 - Caracterização da água bruta

Parâmetros	Valores
Turbidez (NTU)	49
Cor aparente (uH ¹)	153
UV-254nm	0,221
COD (mg/L)	4,455
THMT (µg/L)	4,45

(1) unidade Hazen = (mg Pt-Co/L)

Na Tabela 3 são apresentados os resultados dos parâmetros cor aparente, turbidez e UV_{254nm} analisados quando utilizado os coagulante PAC e Mo (hex) no processo combinado de coagulação/floculação e adsorção em carvão vegetal (C/F/Ad).

Tabela 3 - Análise dos parâmetros de qualidade no processo combinado C/F/Ad

Processo	Cor aparente	Turbidez	UV _{254nm}
C/F/Ad - PAC	0,02 uH ⁽¹⁾	0,2 NTU	0,0001 cm ⁻¹
C/F/Ad - Mo (hex)	0,57 uH ⁽¹⁾	0,4 NTU	0,002 cm ⁻¹

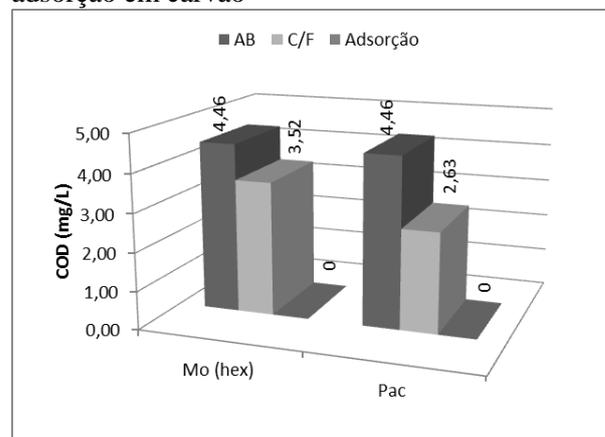
(1) unidade Hazen = (mg Pt-Co/L)

A análise dos resultados nos permite observar que o coagulante natural Mo (hex) foi tão eficiente quando o coagulante químico (PAC) quando comparado os parâmetros cor aparente e UV_{254nm}.

Em relação ao parâmetro turbidez é importante ressaltar que a turbidez inicial da água é um fator importante no desempenho do coagulante Mo. Em águas com alta turbidez, melhores eficiências de remoção são observadas em comparação com águas de baixa turbidez. Isto se deve a presença de um grande número de partículas na água, a qual aumenta a probabilidade de colisão e formação de flocos densos e, conseqüentemente, melhor sedimentação. No entanto, neste trabalho, a remoção da turbidez em água com baixa turbidez foi tão eficiente quanto a encontrada em água de elevada turbidez. Ambos processos atingiram valores que se encontram dentro da Portaria nº 2914/2011 (BRASIL, 2011) < 5 NTU tanto para o PAC quanto para o Mo (hex).

Na Figura 1 estão apresentados os resultados de COD para água bruta (AB), água após o processo de C/F e para água após o processo de adsorção em carvão.

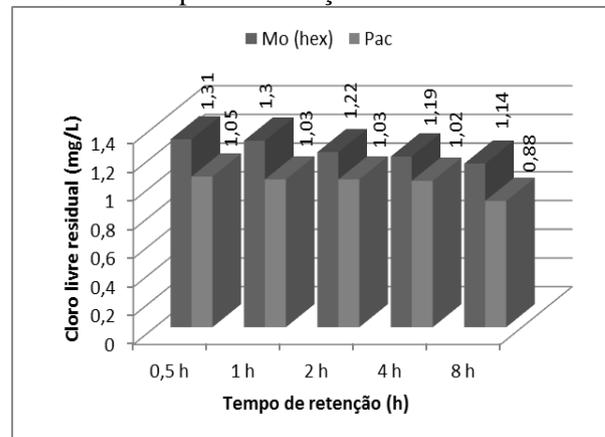
Figura 1 - Análise do parâmetro COD em água bruta (AB), água após o processo de coagulação/floculação (C/F) e após o processo de adsorção em carvão



Em relação aos resultados de COD, podemos observar que considerando apenas a etapa de coagulação/floculação, o PAC foi mais eficiente do que a Mo (hex). No entanto, ao incluirmos a etapa de adsorção em carvão ativado foi possível remover 100% da matéria orgânica, utilizando ambos os coagulantes.

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de cloro residual livre após a pós-cloração da água tratada em diferentes tempos de retenção

Figura 2 - Análise do parâmetro cloro residual livre após a pós-cloração da água tratada em diferentes tempos de retenção.

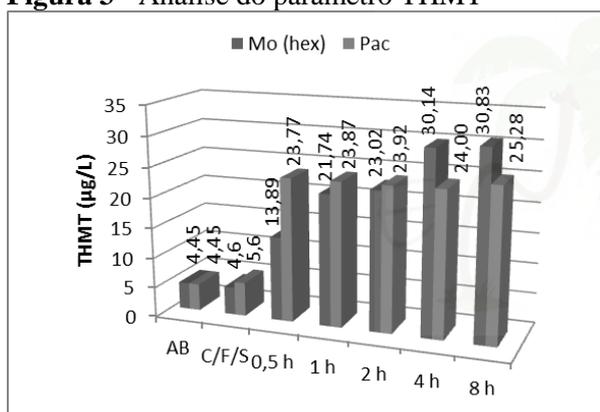


Segundo a Portaria MS nº 2914/2011 (BRASIL, 2011) é obrigatória a manutenção de, no mínimo, 0,2 mg/L de cloro residual livre ou 2 mg/L de cloro residual combinado ou de 0,2 mg/L de dióxido de cloro em toda a extensão do sistema de distribuição (reservatório e rede).

A análise do gráfico permite observar que o cloro residual livre se manteve dentro dos valores exigidos pela portaria, entre 0,88mg/L e 0,31 mg/L.

Na Figura 3 são apresentadas as concentrações de THMT na água bruta, após o processo combinado (C/F/Ad) e após a pós-cloração em diferentes tempos de retenção.

Figura 3 - Análise do parâmetro THMT



Com o processo desinfecção e um tempo de contato de 8 horas, o coagulante PAC teve uma menor formação de THMT, mas quando comparado com a Mo (hex) não teve diferença significativa, estando ambos dentro da Portaria nº 2914/2011 (BRASIL, 2011) (100 µg/L) e também dentro de legislações internacionais mais rígidas como a da Itália (30 µg/L).

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o processo de coagulação/floculação utilizando Mo (hex) com posterior adsorção obteve uma remoção de praticamente 100% dos parâmetros de cor,

UV e COD. Com relação a turbidez foi reduzida significativamente mantendo-se dentro da Portaria nº 2914/2011 <5 NTU. Foi possível também obter uma diminuição significativa dos compostos THM formados quando se utilizou o coagulante Mo (hex).

E também a extração do óleo é de grande vantagem aqui, para reduzir a carga orgânica a partir das sementes com a finalidade de usar o extrato como coagulante, e para a produção de óleo comestível como um subproduto.

REFERÊNCIAS

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, **Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater**. 19th ed., Washington, 1995.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39.

GOPAL, K.; TRIPATHY, S. S.; BERSILLON, J.; DUBEY, S. P. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, pp. 1-6, 2007.

HONG, H. C., LIANG, Y., HAN, B. P., MAZUMDER, A., WONG, M. H., 2007, “Modeling of trihalomethane (THM) formation via chlorination of the water from Dongjiang River (source water for Hong Kong's drinking water)”, **Science of the Total Environment**, v. 385, pp. 48 - 54.

KALIBBALA, H. M.; WAHLBERG, O.; HAWUMBA, T. J., 2009, —The impact of Moringa oleifera as a coagulant aid on the removal of trihalomethane (THM) precursors

and iron from drinking water, **Water Science and Technology**, v.9, n.6, pp. 707-714.

LEE, S. C.; GUO, H.; LAM, S. M. J.; LAU, S. L. A. Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong, **Environmental Research**, v. 94, pp. 48-55, 2004.

MADRONA, G.S.; SERPELLONI, G.B.; VIEIRA, A.M.S.; NISHI, L.; CARDOSO, K.C.; BERGAMASCO, R., 2010, —Study of the Effect of saline Solution on the Extraction of the Moringa oleifera Seed's Active Component for Water Treatment, **Water Air and Soil Pollution**, v. 211, p. 409-415.

MARMO, R. M., 2005, **Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas, na pré-oxidação, com cloro livre**. Dissertação (M.Sc.), Faculdade de Engenharia Civil (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil.

NIKOLAOU, A. D.; LEKKAS, T. D.; GOLFINOPOULOS, S. K.; KOSTOPOULOU, M. N. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water, **Talanta**, v. 56, pp. 717-726, 2002.

USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1999, Alternative Disinfectants and Oxidants. **Guidance Manual**.

ZHAO, R.; LAO, W.; XU, X. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination, **Talanta**, v. 62, pp. 751-755, 2004.

World Health Organization (WHO), 2005, Trihalomethanes in drinking-water. Background document for development of

WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/W SH/05.08/64.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FINEP pelo apoio financeiro; à Universidade Federal de Sergipe (UFS), pela doação das sementes de Mo; e a SANEPAR, pelas amostras de água bruta fornecidas.

ANÁLISE COMPARATIVA DE DIFERENTES TÉCNICAS PARA AUMENTAR A CONSERVAÇÃO DE TOMATES

A. H. ROSANOVA¹, M. C. FERREIRA^{1*}

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

*e-mail: mariaf@ufscar.br

RESUMO

Cerca de 40% da produção de tomates no Brasil é perdida no período pós-colheita, o que torna necessário investigar técnicas de conservação adequadas. Desse modo, o objetivo desse trabalho foi comparar a eficácia das técnicas de refrigeração e aplicação de campos elétricos na conservação de tomates cv. Paron. As técnicas foram avaliadas a partir da análise de características indicativas de qualidade de frutos, como perda de massa, variação da cor da epiderme, firmeza, acidez total titulável e teor de sólidos solúveis. Foram realizados quatro tratamentos com campos elétricos com aplicação de tensões (-1,6 e -1,9 kV/cm) contínuas (24 h/dia) e intermitentes (2h/dia) e estocagem em condições ambientes durante 15 dias, e um tratamento refrigerado onde vinte frutos foram estocados em câmara climatizada (15 °C e 70% de umidade relativa) durante 17 dias. Quando comparadas as técnicas, não foi observada uma clara superioridade de uma perante a outra, sendo que ambas apresentaram efeito positivo sobre ao menos duas propriedades investigadas. O baixo consumo energético observado na técnica de campos elétricos a torna uma alternativa promissora para a conservação de frutos, mas estudos adicionais ainda são necessários para comprovar sua eficácia.

1 INTRODUÇÃO

O tomate é uma das hortaliças mais consumidas no mundo, por ser um alimento funcional rico em vitaminas, minerais e carotenóides, constituintes que reduzem o risco de doenças coronarianas e arteriosclerose e previnem a proliferação de células cancerígenas (CARVALHO et al., 2006; LEVY; SHARONI, 2004).

O Brasil é o oitavo produtor mundial de tomates, com colheita de aproximadamente 4,4 milhões de toneladas por ano (FAOSTAT, 2011). Entretanto, apesar da significativa produção brasileira, cerca de 40% da safra é perdida no período pós-colheita devido, principalmente, a problemas decorrentes de

embalagem, manuseio, transporte inadequado e técnicas de conservação incipientes (SOARES, 2009).

Atualmente, a refrigeração é a técnica mais utilizada com o objetivo de aumentar o tempo de prateleira de frutas e hortaliças. A redução da temperatura de armazenamento tem a finalidade de diminuir a velocidade dos processos metabólicos que conduzem à maturação e senescência. Embora seja uma técnica amplamente utilizada, existem algumas limitações para a sua aplicação, como dificuldades operacionais, o fato de nem sempre preservar o sabor e aroma dos frutos, e, no caso do tomate, a necessidade de um rigoroso controle da temperatura de armazenamento, uma vez que este é um fruto

tropical sensível ao frio, sofrendo injúrias a temperaturas de armazenamento muito baixas (MORAES, 2006; SILVA; SOARES, 2001).

Sendo assim, nos últimos anos, algumas técnicas inovadoras têm sido testadas com sucesso na conservação de frutas e hortaliças no período pós-colheita. Um exemplo é a aplicação de campos elétricos de alta tensão gerados a partir de descarga corona (WANG; WANG; LI, 2008).

A descarga corona é definida como uma descarga elétrica que ocorre devido à ionização de um material isolante, geralmente um gás (ar, N₂, O₂, por exemplo), quando um potencial elétrico adequado é aplicado entre dois eletrodos metálicos, sendo um altamente curvo, como uma ponta, uma esfera, etc., e o outro um plano, como uma placa ou um cilindro (SELLIN, 2002). A densidade de carga, e, portanto, o campo elétrico existente nas vizinhanças da superfície de um eletrodo é inversamente proporcional ao seu raio de curvatura. Assim, a utilização de um eletrodo com geometria de ponta para a geração da descarga corona é uma boa opção, uma vez que o campo elétrico se torna mais intenso na vizinhança de uma ponta, onde o raio de curvatura do condutor é pequeno (NUSSENZVEIG, 1997).

A descarga corona pode ser positiva ou negativa, dependendo da polaridade dos eletrodos. Embora as descargas de ambas as polaridades apresentem muitas características semelhantes, os mecanismos físicos envolvidos na geração diferem entre os dois tipos de descarga. Uma implicação dessa diferença é que, para uma mesma tensão aplicada entre os eletrodos, a quantidade de ozônio produzida é muito maior na corona negativa do que na positiva (BEGGS, 2006; COSTA, 2005).

Tendo em vista que o ozônio possui um alto poder germicida e realça o sabor, tem-se obtido resultados satisfatórios ao submeter-se frutas e hortaliças de diferentes espécies à

tratamentos com descarga corona negativa (CHIATTONE; TORRES; ZAMBIAZI, 2008; WANG; WANG; LI, 2008).

Além de reduzir a deterioração pela liberação de ozônio e, conseqüentemente, pela redução de esporos fúngicos, a aplicação de campos elétricos de alta tensão também pode reduzir a deterioração pela ação de diversos outros mecanismos, como a destruição de etileno e outros compostos voláteis que contribuem para o amadurecimento de frutos, e a ionização negativa do ar. Por consumir pouca energia, essa técnica apresenta um custo relativamente baixo, o que a torna atrativa e promissora (ATUNGULU; NISHIYAMA; KOIDE, 2003).

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo comparar a eficácia da utilização das técnicas de refrigeração e de aplicação de campos elétricos no aumento do tempo de prateleira de tomates cv. Paron, a partir da análise de algumas características indicativas de qualidade de frutos, como perda de massa, firmeza, variação da cor da epiderme, teor de sólidos solúveis e acidez total titulável.

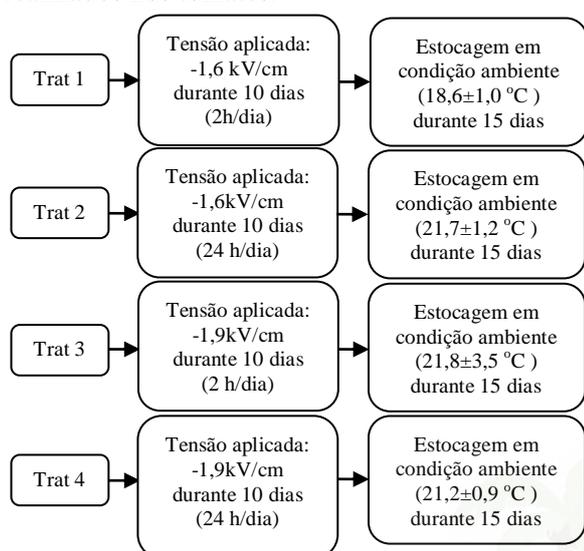
2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos ensaios foram utilizados tomates frescos cv. Paron com coloração, tamanho e grau de maturação semelhantes. Os frutos selecionados estavam no estágio “verde-maduro”, ou seja, tinham até 10% da superfície com coloração vermelha, e foram fornecidos pela Batista Legumes do CEAGESP de São Paulo.

Um delineamento estatístico inteiramente casualizado, com esquema fatorial 2², foi empregado para os ensaios com aplicação de campos elétricos, sendo a tensão aplicada um dos fatores, com dois níveis (-1,6 e -1,9 kV/cm) e o tempo de aplicação dos campos elétricos o outro fator, com dois níveis, sendo um contínuo (24 h/dia) e um

intermitente (2 h/dia) conforme é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Tratamentos com campos elétricos realizados nos tomates.



Fonte: Autor (2012).

Os níveis de tensão e tempo de aplicação, e a polaridade dos campos elétricos utilizados nos tratamentos realizados foram definidos a partir de informações obtidas da literatura (ATUNGULU; NISHIYAMA; KOIDE, 2003; ATUNGULU; ATUNGULU; NISHIYAMA, 2005; WANG; WANG; LI, 2008).

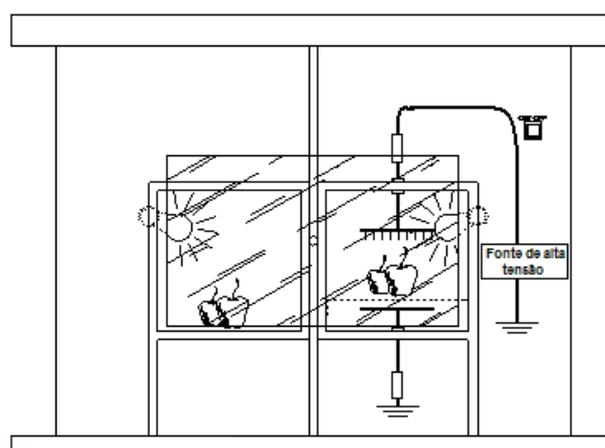
No ensaio em que se empregou a técnica de refrigeração, os tomates cv. Paron foram armazenados em câmara climatizada, a temperatura de 15,0±0,1 °C e 70±1% de umidade relativa durante 17 dias. Essa condição de temperatura acima de 10 °C e alta umidade relativa foi selecionada com base na recomendação de Moraes (2006) para conservação de tomates “verde-maduros”.

2.1 Equipamentos

O sistema experimental utilizado nos ensaios com aplicação de campos elétricos é constituído por uma câmara de madeira, dois eletrodos de alumínio, um termopar e uma

fonte de alta tensão, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Sistema experimental para aplicação de campos elétricos em frutas e hortaliças.



Fonte: Autor (2012).

A câmara possuía 90 cm de largura e 70 cm de altura e profundidade, sendo a metade esquerda do seu volume destinada aos frutos de controle (aqueles não submetidos ao tratamento com campos elétricos), e a outra metade aos frutos tratados com campos elétricos. Um termopar tipo J foi inserido no interior da câmara, com a finalidade de monitorar a temperatura de estocagem dos frutos de tratamento e controle.

Para a geração dos campos elétricos, um módulo EAT 22 6053-M da marca Exactus foi utilizado, o qual possui tensão de saída variando entre 0 e 60 kV, corrente máxima de 2 mA e opera com polaridade negativa.

Os tomates submetidos aos tratamentos foram alocados sobre uma mesa metálica, situada entre dois eletrodos de alumínio de polaridades opostas, os quais eram separados por uma distância de 10 cm e inseridos na posição central da câmara, visando à máxima simetria na distribuição da carga elétrica. O cátodo consistia de um disco de 180 mm de diâmetro, com 12 agulhas acopladas e distribuídas equidistantemente por sua circunferência, e o ânodo consistia de um

disco aterrado de 180 mm de diâmetro. A alimentação de alta voltagem, com a configuração “placa-ponta” dos eletrodos, resultou na geração da descarga corona no espaço intereletrodos durante os experimentos.

A intensidade da corrente elétrica no circuito depende de diversas características operacionais, como a intensidade da tensão aplicada, a configuração dos eletrodos, a distância entre cátodo e ânodo, a presença de frutos, etc., e não pode ser medida diretamente. Um multímetro modelo ET-2053, da marca Minipa, foi utilizado para medir a corrente elétrica no fio de aterramento do ânodo, a fim de monitorar a intensidade da corrente elétrica no circuito durante os ensaios.

Para o armazenamento refrigerado foi utilizada uma câmara climatizada modelo TE-2001 da marca Tecnal, a qual permitia um controle da temperatura (± 1 °C) e umidade relativa ($\pm 5\%$).

2.2 Metodologia Experimental

Os tomates selecionados foram divididos em lotes, e destinados ao tratamento com campos elétricos (um lote para cada diferente tratamento), ou ao armazenamento em câmara climatizada.

Para os ensaios com campos elétricos foram utilizados lotes com doze tomates, sendo cada lote dividido em três grupos com quatro frutos.

Inicialmente, foram feitas as análises de teor de sólidos solúveis (SST) e acidez total titulável (ATT) dos frutos de um grupo de cada lote, realizando-se, assim, uma caracterização inicial dos frutos frescos. Portanto, os valores iniciais de SST e ATT corresponderam a uma média de quatro medidas, sendo uma de cada um dos tomates do grupo.

Dos dois grupos restantes de cada lote, um foi destinado ao tratamento com campos

elétricos, e o outro foi utilizado como controle. Após os 15 dias de estocagem em condições ambientes, foram analisadas a perda de massa, firmeza, cor da epiderme, teor de sólidos solúveis, e acidez total titulável dos tomates dos dois grupos, visando a comparação entre esses grupos.

Para o tratamento refrigerado, a metodologia seguida foi semelhante à descrita acima, diferindo apenas no número de frutos do lote (44 tomates), que foram divididos em um grupo de 4 frutos, utilizado na caracterização inicial dos frutos frescos, e dois grupos de 20 frutos, sendo um utilizado como controle, e um para armazenamento na câmara climatizada. Frente ao número de frutos de cada grupo, a propriedade acidez total titulável não foi avaliada para os tomates desse ensaio, por ser uma análise demorada.

As metodologias utilizadas para a determinação das propriedades físico-químicas dos tomates são apresentadas a seguir.

Perda de massa: Foi utilizada uma balança semi-analítica, modelo AR3130 da linha AdventurerTM da marca Ohaus, com precisão de três casas decimais. Os resultados foram expressos em porcentagem de massa perdida pelos frutos durante o período de estocagem.

Firmeza: Foi utilizada a técnica da aplanção, proposta por Calbo e Nery (1995). Os resultados foram expressos em MPa.

Cor da epiderme: Foi utilizado um espectrofotômetro modelo CM-5 da marca Konica Minolta. A cor foi medida em função dos parâmetros L^* , a^* e b^* do sistema de cor CIELAB, e a variação da cor dos frutos foi calculada a partir da Equação 1.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_f - L_i)^2 + (a_f - a_i)^2 + (b_f - b_i)^2} \quad (1)$$

Teor de sólidos solúveis: Foi determinado utilizando-se um refratômetro digital, modelo R²i300 da marca Reichert, e

algumas gotas do suco extraído dos frutos com auxílio de uma centrífuga doméstica da marca Walita. Os resultados foram expressos em °Brix.

Acidez total titulável: Foi determinada de acordo com a norma analítica do Instituto Adolfo Lutz (1985). Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido cítrico, o qual é o ácido orgânico predominante em tomates.

As análises de cor da epiderme e firmeza foram realizadas em triplicata para cada tomate, uma vez que essas propriedades podem variar consideravelmente em um mesmo fruto em função da posição em que a análise é feita.

2.3 Análises Estatísticas

Para os frutos que foram tratados com campos elétricos, os resultados foram submetidos à análise de normalidade, pelos testes de Shapiro-Wilk e Kolmogorov-Smirnov, à análise de variância pelo teste F, e à comparação de médias pelo teste t-Student, a 5% de probabilidade de erro, utilizando o suplemento Action do Microsoft Office Excel 2007.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Tratamentos com Campos Elétricos

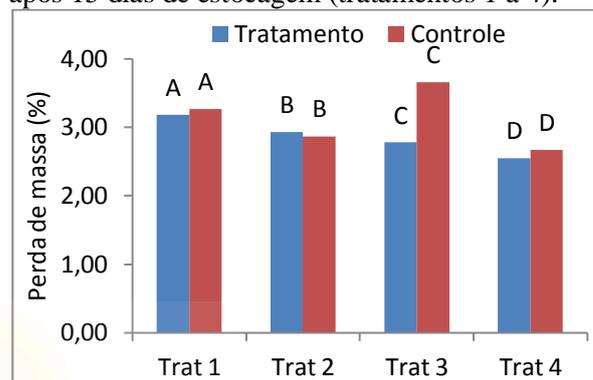
Nos quatro tratamentos com campos elétricos, as correntes elétricas no circuito variaram entre 0,78 e 3,69 μ A, para as tensões de -1,6 e -1,9 kV/cm, respectivamente.

A temperatura do ambiente foi monitorada durante os 15 dias de estocagem. Os valores diários, em média, foram iguais a $18,6 \pm 1,0$ °C (tratamento 1), $21,7 \pm 1,2$ °C (tratamento 2), $21,8 \pm 3,5$ °C (tratamento 3) e $21,2 \pm 0,9$ °C (tratamento 4). Embora para o tratamento 1, a temperatura média tenha sido ligeiramente inferior às demais (cerca de 3 °C), a maior diferença entre os valores médios máximos e mínimos foi de 3,5 °C, indicando

que a temperatura ambiente variou pouco no decorrer de cada ensaio.

Na Figura 3 são apresentados os resultados obtidos para perda de massa percentual nos quatro tratamentos realizados nos tomates.

Figura 3 – Perda de massa percentual dos tomates após 15 dias de estocagem (tratamentos 1 a 4).



Fonte: Autor (2012).

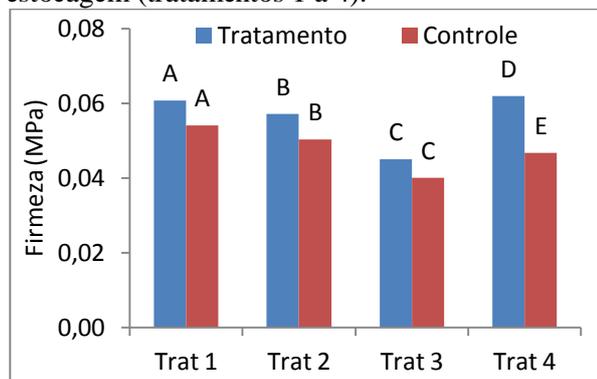
Nota: Para cada tratamento, valores de tratamento e controle com mesma letra não diferem entre si pelo teste de t-Student a 5% de probabilidade.

Observa-se na Figura 3 que, com exceção do tratamento 2, a perda de massa foi menor para os tomates tratados. A maior diferença observada entre os frutos tratados e de controle foi de cerca de 1 ponto percentual, no tratamento 3. Em todos os casos, a diferença entre os frutos dos dois grupos não foi estatisticamente significativa, não sendo possível afirmar que os tratamentos realizados influenciaram essa propriedade dos frutos.

De acordo com os dados mostrados na Figura 4, após os 15 dias de estocagem, em todos os tratamentos, a firmeza dos frutos tratados foi maior que a dos de controle. Nos tratamentos 1, 2 e 3, a diferença entre frutos tratados e de controle foi pequena e estatisticamente não significativa. Já no tratamento 4, a diferença foi maior, de aproximadamente 0,015 MPa, e estatisticamente significativa. Sendo assim, para este tratamento é possível afirmar que o

uso de campos elétricos foi eficaz na manutenção da firmeza dos tomates.

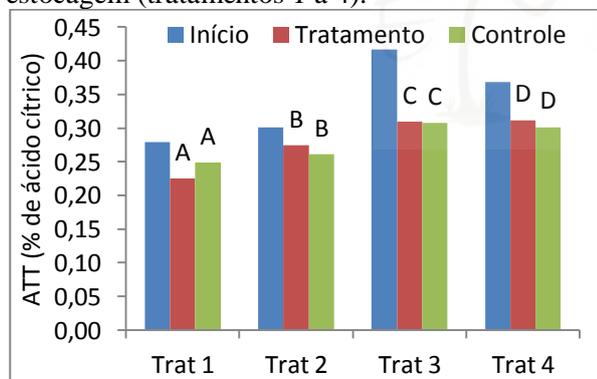
Figura 4 - Firmeza dos tomates após 15 dias de estocagem (tratamentos 1 a 4).



Fonte: Autor (2012).

Os resultados da ATT dos frutos após a estocagem são apresentados na Figura 5.

Figura 5 – ATT dos tomates após 15 dias de estocagem (tratamentos 1 a 4).



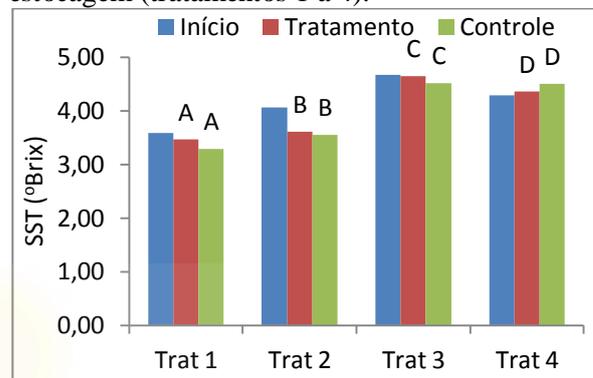
Fonte: Autor (2012).

Em todos os tratamentos a ATT apresentou tendência de queda em relação aos valores iniciais, o que está de acordo com o esperado, já que durante a maturação dos frutos, a ATT geralmente diminui devido à utilização de ácidos orgânicos no processo de respiração, e da sua conversão em açúcares (CRISOSTO, 1994). Embora nos tratamentos 2 e 4 a ATT dos frutos tratados tenha sido maior que a dos de controle, em todos os casos as diferenças entre tomates tratados e de

controle não foram estatisticamente significativas.

Quanto ao teor de sólidos solúveis (SST), com exceção do tratamento 4, foi observada uma tendência de queda em relação aos valores iniciais, conforme pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 - SST dos tomates após 15 dias de estocagem (tratamentos 1 a 4).



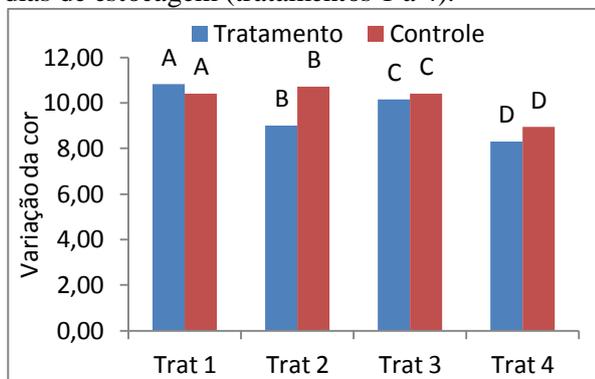
Fonte: Autor (2012).

Em todos os tratamentos as diferenças entre os frutos tratados e de controle foram pequenas e estatisticamente não significativas, o que indica que o SST dos tomates não foi influenciado pelos tratamentos.

A acidez total e o teor de sólidos solúveis são propriedades que podem variar de forma significativa em função de variáveis de cultivo do material, como tipo de solo, intensidade de radiação solar, posição do fruto na planta, etc. Desse modo, é difícil detectar-se um efeito dos tratamentos com campos elétricos a partir da análise dessas propriedades. Alguns autores que analisaram o uso de tratamentos elétricos para a conservação de *cranberries* e maçãs não identificaram efeitos dos tratamentos nessas propriedades dos frutos (ATUNGULU; NISHIYAMA; KOIDE, 2003; PALANIMUTHU et al., 2009).

Os resultados da variação da cor da epiderme dos frutos após a estocagem são apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Variação da cor dos tomates após 15 dias de estocagem (tratamentos 1 a 4).



Fonte: Autor (2012).

Com exceção do tratamento 1, a variação da cor dos frutos de controle foi maior que a dos tratados. A maior variação foi observada para o tratamento 2, com alteração de 10,72 para os frutos de controle e 9,02 para os tratados, porém em nenhum tratamento a diferença foi estatisticamente significativa.

Os resultados obtidos indicam que, dentre as propriedades avaliadas, apenas a firmeza dos frutos foi comprovadamente afetada pela aplicação do campo elétrico, para o tratamento 4 (tratamento contínuo com tensão em nível máximo).

Visualmente, foi possível notar, para alguns tratamentos, uma melhoria na aparência dos frutos tratados após 15 dias de estocagem, como mostram as fotos comparativas da Figura 8.

Figura 8 - Tomates do tratamento 4 após 15 dias de estocagem.



Fonte: Autor (2012).

Nota-se que as epidermes dos tomates tratados apresentaram melhor aparência em relação às dos de controle, os quais possuem regiões com coloração mais clara, o que é um indicativo de maior grau de apodrecimento. Além do tratamento 4, nos tratamentos 2 e 3 também foi observado um maior grau de apodrecimento em tomates de controle. Isto pode ser explicado pelo uso da descarga corona negativa, já que esse tipo de descarga gera uma grande quantidade de ozônio, o qual possui alto poder germicida (CHIATTONE; TORRES; ZAMBIAZI, 2008). Estes resultados estão de acordo com o relatado por Atungulu, Atungulu e Nishiyama (2005), em trabalho conduzido para maçãs cv. Fuji. Os autores observaram que frutos tratados continuamente com tensão de 10 kV, apresentaram um maior controle do apodrecimento e do crescimento de fungos em relação a frutos de controle.

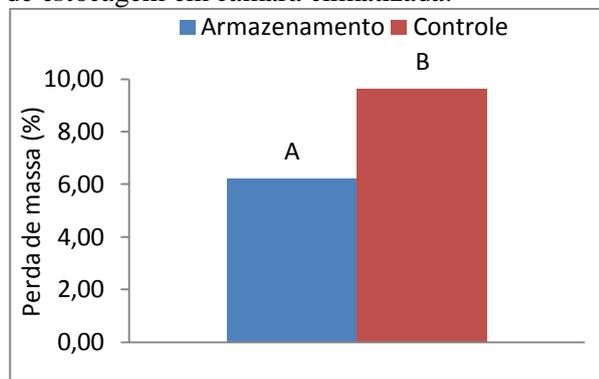
Constata-se, portanto, que dentre as condições avaliadas, o tratamento 4 (aplicação contínua de tensão de -1,9 kV/cm) foi o que apresentou redução do apodrecimento e uma melhoria significativa na firmeza dos frutos tratados.

3.2 Tratamento Refrigerado

Para a técnica da refrigeração foi testada uma condição, em que 20 tomates foram estocados durante 17 dias em câmara climatizada.

Quanto à perda de massa percentual (Figura 9), foi observada uma diferença significativa entre frutos tratados (6,22%) e de controle (9,62%). Tendo em vista que a perda de massa está diretamente ligada à deterioração do fruto, uma vez que ela provoca alterações na sua textura e composição, pode-se afirmar que os frutos mantidos sob refrigeração apresentaram melhor qualidade em relação aos tomates de controle, armazenados em condições ambientes.

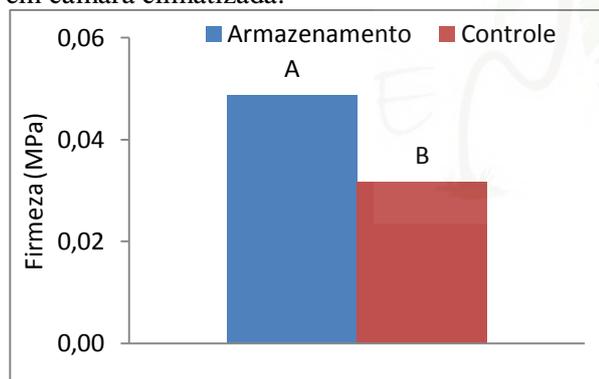
Figura 9 - Perda de massa percentual após 17 dias de estocagem em câmara climatizada.



Fonte: Autor (2012).

Os resultados da firmeza dos tomates após a estocagem são apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Firmeza após 17 dias de estocagem em câmara climatizada.

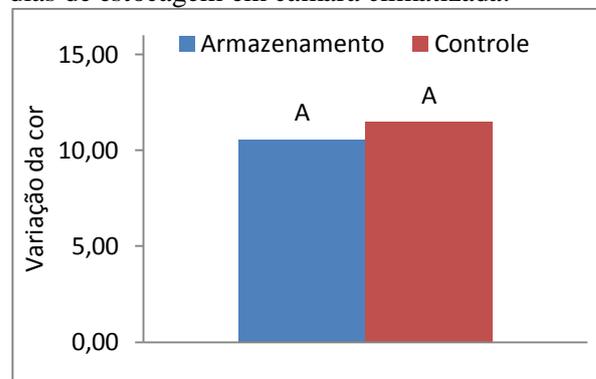


Fonte: Autor (2012).

A firmeza dos tomates armazenados (0,05 MPa), foi significativamente maior que a dos de controle (0,03 MPa) após o período de estocagem. Uma vez que frutos mais firmes têm maior aceitação pelo mercado consumidor e maior qualidade, tem-se que o tratamento refrigerado foi eficiente na preservação dos tomates.

Quanto à variação da cor da epiderme (Figura 11), observa-se que a diferença entre frutos armazenados (10,57), e de controle (11,48), foi pequena e estatisticamente não significativa.

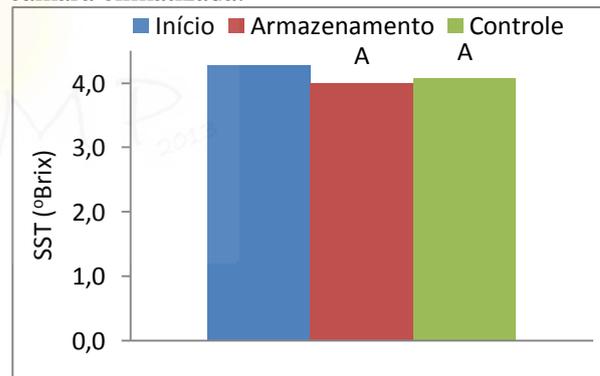
Figura 11 – Variação da cor da epiderme após 17 dias de estocagem em câmara climatizada.



Fonte: Autor (2012).

Os resultados obtidos para o SST dos frutos são apresentados na Figura 12.

Figura 12 – SST após 17 dias de estocagem em câmara climatizada.



Fonte: Autor (2012).

Além da diferença entre o SST de tomates armazenados (4,0 °Brix) e de controle (4,1 °Brix) ter sido pequena e estatisticamente não significativa, os dois grupos apresentaram valores próximos ao inicial (4,3 °Brix), não sendo portanto influenciados pelo tratamento.

Sendo assim, dos resultados apresentados, tem-se que no tratamento refrigerado foi observada uma melhoria na perda de massa percentual e firmeza dos frutos tratados, e que para os tratamentos com campos elétricos, foi observada uma melhoria na firmeza e um controle do apodrecimento, nos frutos tratados continuamente com tensão

de -1,9 kV/cm, e estocados em condições ambientes.

Observa-se que as análises realizadas envolvem muitos fatores que não podem ser controlados. A composição e propriedades de um fruto variam em função do modo como foi plantado, irrigado, exposto ao sol e colhido e, em um dado ensaio, pode haver variações significativas entre as características dos frutos em um mesmo lote. Além disto, a seleção do estágio de maturação foi feita visualmente e está sujeita a erros da avaliação do observador.

Portanto, o uso de uma amostra maior, como no caso do tratamento refrigerado, produz resultados mais confiáveis. Ainda assim, os resultados dos tratamentos elétricos, mesmo com amostras pequenas, limitadas a quatro frutos, devido à restrição do tamanho da câmara, mostram evidências de que o campo elétrico contribui para a preservação dos tomates, o que está de acordo com vários trabalhos da literatura (ATUNGULU; NISHIYAMA; KOIDE, 2003; ATUNGULU; ATUNGULU; NISHIYAMA, 2005; PALANIMUTHU et al., 2009).

Considerando que cada técnica avaliada afetou pelo menos duas propriedades dos tomates, não é possível observar-se uma clara superioridade de uma técnica perante a outra.

A câmara climatizada consome uma potência de 2800 watts e tem capacidade de armazenar cerca de 150 tomates. Na melhor condição de aplicação de campos elétricos, onde a capacidade de tratamento é de 4 tomates, foi utilizada uma tensão de -19 kV, com uma amperagem máxima de 2 mA. Portanto, seria consumida uma potência de 18,7 kWh/fruto no armazenamento em câmara climatizada e de 9,6 kWh/fruto para o tratamento elétrico.

Evidentemente esta comparação é simplificada e não leva em conta os custos operacionais e de instalação, ou custos associados à ampliação de escala. Ainda

assim, a diferença no consumo de potência no tratamento com campos elétricos é significativa, cerca de duas vezes menor que a refrigeração. Considera-se que essa é uma técnica promissora que pode vir a ser utilizada futuramente, entretanto, estudos mais detalhados são necessários, uma vez que os estudos nesse tema ainda são incipientes.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- a firmeza foi a propriedade que mais sofreu influência positiva nos tomates tratados com campos elétricos, já que ela apresentou valores maiores para os frutos tratados em todos os casos e, no tratamento 4 (aplicação contínua de tensão de -1,9 kV/cm), a diferença entre frutos tratados e de controle foi estatisticamente significativa. Ainda, uma análise visual evidenciou que o tratamento contribui para o controle do apodrecimento;
- o armazenamento de tomates em câmara climatizada à 15 °C e 70% de umidade relativa, resultou em melhoria na perda de massa e firmeza dos frutos armazenados;
- quando comparadas as técnicas de refrigeração e tratamento com campos elétricos, não foi possível identificar uma clara superioridade de uma perante a outra quanto às características de qualidade avaliadas, entretanto, uma vez que foi utilizada uma amostragem de apenas quatro frutos e que o consumo energético é menor na técnica de campos elétricos, ela se mostra promissora e pode vir a ser utilizada futuramente para a conservação de tomates.

REFERÊNCIAS

ATUNGULU, G.; NISHIYAMA, Y.; KOIDE, S. Use of an electric field to extend the shelf life of apples. **Biosystems Engineering**, v.85, n.1, p.41-49, 2003.

ATUNGULU, G.; ATUNGULU, E.; NISHIYAMA, Y. Electrode configuration and treatment timing effects of electric fields on fruit putrefaction and molding post harvest. **Journal of Food Engineering**, v.70, p.506-511, 2005.

BEGGS, C. **What is a corona discharge and how does it work?**. Bradford: University of Bradford, 2006.

CALBO, A. G.; NERY, A. A. Medida de firmeza em hortaliças pela técnica de aplanção. **Horticultura brasileira**, v.13, n.1, p.14-18, 1995.

CARVALHO, P. G. B.; MACHADO, C. M. M.; MORETTI, C. L.; FONSECA, M. E. N. Hortaliças como alimentos funcionais. **Horticultura Brasileira**, v.24, n.4, p.397-404, 2006.

CHIATTONE, P. V.; TORRES, L. M.; ZAMBIAZI, R. C. Aplicação do ozônio na indústria de alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 19, n. 3, p. 341-349, 2008.

COSTA, C. W. **Conversores estáticos operando em alta tensão aplicados em filtragem eletrostática**. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - UFMG, Belo Horizonte, 2005.

CRISOSTO, C. H. Stone fruit maturity indices: a descriptive review. **Postharvest News and Information**, v.5, n.6, p.65-68, 1994.

FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nation. **Top production: tomatoes**. 2011. Disponível em: <<http://faostat.fao.org> > Acesso em: 04 abr. 2013.

LEVY, J.; SHARONI, Y. As funções do licopeno do tomate e seu papel na saúde humana. **HerbalGram**, v.62, p.49-56, 2004.

MORAES, I. V. M. Conservação de Hortaliças. **Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro**, Dossiê técnico, 2006.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1997.

PALANIMUTHU, V.; RAJKUMAR, P.; ORSAT, V.; GARIÉPY, Y.; RAGHAVAN; G. S. V. Improving cranberry shelf-life using high voltage electric field treatment. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 365-371, 2009.

SELLIN, N. **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona**. 2002. 112 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UNICAMP, Campinas, 2002.

SILVA, O.; SOARES, A. G. Recomendações para prevenção de perdas pós-colheita do mamão. **Embrapa**, Rio de Janeiro, documento n. 44, 2001.

SOARES, A. G. Perdas pós-colheita de frutas e hortaliças. **Fórum de Agronegócios da Unicamp**. Maio de 2009.

WANG, Y.; WANG, B.; LI, L. Keeping quality of tomato fruit by high electric field pretreatment during storage. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.88, p.464-470, 2008.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo auxílio financeiro, à Batista Legumes pelo fornecimento dos tomates e ao PPGEQ-UFSCar.

BIOSSORÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS COM PÓ DE QUIABO QUIMICAMENTE MODIFICADO

J. C. CONCEIÇÃO^{1*}, V. H. S. RAMOS¹, E. de JESUS², A. S. Silva³ e D.C. SILVA²

¹Universidade Federal de Sergipe. Departamento de Engenharia Química. Bolsista do Programa de Iniciação Tecnológica/Científica.

²Universidade Federal de Sergipe. Departamento de Engenharia Química.

³Universidade Federal de Sergipe. Departamento de Matemática.

*e-mail: joelingtoncc@gmail.com

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de utilização do pó de quiabo quimicamente modificado com ácido cítrico na remoção de íons de Cr(VI) de soluções aquosas. As amostras de solução de Cr(VI) foram preparadas por diluição de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ com concentração de 1000 ppm. A determinação de Cr(VI) foi realizada por espectrofotometria UV-Vis a 540 nm pelo método de complexação com 1,5-difenilcarbazida. Os experimentos foram conduzidos a 25 ± 1 °C, pH inicial 2, 4, 5, 7 e 8, tempo de contato de 10 a 240 min. e 0,05 g de adsorvente. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para ajustar os dados experimentais. O modelo de Freundlich forneceu $R^2 = 0,9599$, indicando adsorção em condições heterogêneas na superfície e em multicamadas. Foram feitas análises de espectroscopia de absorção do infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) antes e depois do processo de adsorção.

Palavras-chave: biossorção, remoção de Cr(VI), pó de quiabo, estudo de equilíbrio.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação gerada por metais pesados presentes em efluentes gerados pelas indústrias é bastante muito documentada (BRUM, 2010).

Entre todos os poluentes que apresentam maiores preocupações ambientais encontram-se os metais pesados, em particular o cromo hexavalente, que apresenta características tóxicas e é considerado um poluente bastante agressivo ao meio ambiente (PINA, 2011; BHATTACHARYYA e SEN GUPTA, 2006). O Cromo, Cr(VI), é raramente encontrado em águas naturais, logo a contaminação de água por cromo deve-se

principalmente a efluentes de indústria de aço e celulose, além da erosão de depósitos naturais (HELLER, 2006; PINA, 2011). A ingestão de águas contendo esse elemento pode levar ao desenvolvimento de dermatites alérgicas (HELLER, 2006). O tratamento desses efluentes constitui um amplo campo de pesquisa, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de técnicas físico-químicas de tratamento (BRUM, 2010).

As tecnologias usadas para controlar a contaminação do meio ambiente por metais pesados envolvem precipitação, troca iônica, extração por solventes, osmose reversa e adsorção. Adsorção tem sido usada na recuperação de metais de águas residuais

(BHATTACHARYYA e SEN GUPTA, 2006). A adsorção de poluentes, como metais pesados, em materiais que possuem baixo custo, alta capacidade e seletividade, tem sido objeto de muitos estudos na última década (BRUM, 2010).

No tratamento de efluentes diferentes adsorventes convencionais e não convencionais têm sido citados na literatura. Os adsorventes mais utilizados são a alumina e o carvão ativado, (HELLER, 2006; BHATTACHARYYA e SEN GUPTA, 2006). Assim, o presente trabalho utiliza pó de quiabo modificado quimicamente com ácido cítrico como adsorvente do íon Cr(VI).

2 METODOLOGIA

2.1 Preparação do bioadsorvente

No tratamento do pó foi utilizado 6 g da biomassa adicionada em uma solução de ácido cítrico (marca) dissolvido em 250 mL de água destilada. A mistura foi colocada em uma estufa (Sterilife) por 24 h a 60°C até evaporar todo líquido presente, com posterior lavagem, com intuito de remover o excesso do ácido cítrico, secagem, moagem e classificação granulométrica.

2.2 Determinação da acidez do pó de quiabo

Uma amostra de 1,0 g do pó de quiabo como granulometria 32 mesh e 200 mL de água destilada foi agitada por 24 h usando agitador magnético (Logen LSA58-2). Uma alíquota de 10 mL da mistura foi diluída a 100 mL. A solução resultante foi titulada com NaOH 0,01 M usando fenolftaleína como indicador. A análise foi feita em triplicata.

2.3 Estudos de Adsorção

No estudo de adsorção de íons Cr(VI) foram utilizadas soluções de Cr(VI)

preparadas pela diluição da solução estoque de 1000 ppm de dicromato de potássio. Todos os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25 ± 1 °C em um erlenmeyer 250 mL. O efeito da massa de bioadsorvente na adsorção foi estudado variando a quantidade de bioadsorvente de 0,05 a 0,4 g. O tempo de agitação variou de 10 a 240 min. O pH inicial da solução de Cr(VI) analisado foi de 2, 5, 7 e 8. A concentração inicial da solução de Cr(VI) foi de 5 mg.L⁻¹ de Cr(VI) e o volume de 100 mL.

Na análise de Cr(VI) foram utilizados 25 mL de ácido sulfúrico (IMP) 0,01 mol.L⁻¹, 2 mL de 1,5-difenilcarbazida 5 mg.L⁻¹, 5 mL da alíquota da solução de cromo (VI), completado com água deionizada, em um balão volumétrico 100 mL. A determinação de íons Cr(VI) foi feita em um espectrofotômetro Cary modelo UV-Visible Spectrophotometer UV-VIS da VARIAN, utilizando o método de complexação com 1,5-difenilcarbazida no comprimento de onda de 540 nm. A concentração de Cr(VI) foram calculadas segundo a Equação 1.

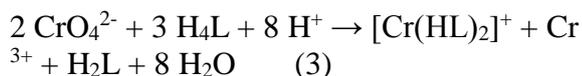
$$Abs = 0,80803 \times C - 0,01259 \quad (1)$$

onde *Abs* é a absorbância da amostra de solução contendo cromo hexavalente e *C* corresponde a dosagem em ppm de Cr(VI) presente na solução.

O percentual de remoção de Cr(VI) foi calculado a partir da Equação 2.

$$\% \text{ Remoção de Cr(VI)} = \left[\frac{(C_i - C_f)}{C_i} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

onde *C_i* e *C_f* são concentrações inicial e final de Cr(VI) respectivamente. A reação do Cromo(VI) com o 1,5 – Difetilcarbazida ocorre formando complexos. A relação é representada pela Equação 2.



onde H_4L : 1,5-Difenilcarbazona e H_2L : Diphenylcarbazona

2.4 Caracterização do Biossorvente

2.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Espectros de infravermelho do pó de quiabo modificado antes e depois da adsorção foram obtidos utilizando espectrofotômetro modelo FTIR iS-10 da Nicolet, na região compreendida entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de pastilhas com KBr.

2.4.2 Fluorescência de raios-X (EDX)

A composição química das amostras foi determinada através da fluorescência de raios-X. A energia de excitação utilizada foi de 50 e 20 keV. As amostras de pó de quiabo antes e depois da biossorção foram colocadas em uma cubeta e coberta por um filme de polipropileno de cinco micrometros de espessura. O equipamento utilizado foi modelo S8-Tiger da Bruker.

2.4.3 Teste de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio (CHN)

Em um Flash EA 1112 Séries da Thermo Finnigan, as amostras de pó de quiabo foram adicionadas em cápsulas de estanho e analisada a composição de carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio a uma temperatura de 900 °C, sob atmosfera de O_2 (gás oxigênio) e N_2 (gás nitrogênio).

2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas as micrografias do pó de quiabo antes e após adsorção de Cr(VI). As medidas foram feitas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo Jeol MEV JCM-5700 Carry Scope, sob vácuo, com aceleração do feixe de 5kV. Todas as amostras foram previamente metalizadas com ouro (espessura média de 12 nm).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

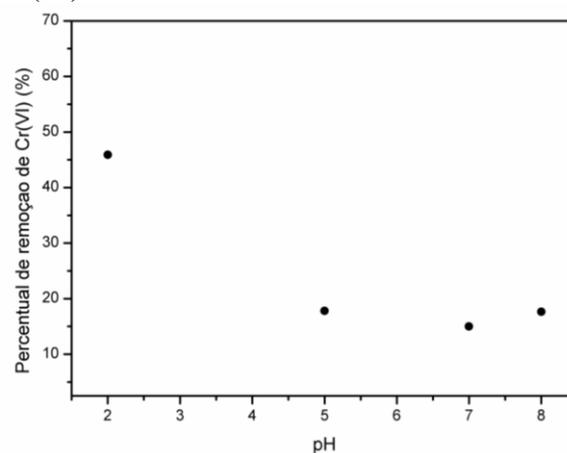
3.1 Determinação da acidez do pó de Quiabo

O procedimento da determinação da acidez do pó do quiabo foi feito em triplicata. O teor médio de acidez no pó do quiabo foi de 0,9094 mmol/g.

3.2 Efeito do pH na biossorção

O pH é um dos parâmetros que interferem na remoção de poluentes. Nesta análise utilizou-se solução com concentração inicial de Cr(VI) de 5 mg.L^{-1} e massa de pó de quiabo igual a 0,05 g com granulometria 12 mesh, a temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Figura 1 – Influência do pH na remoção de Cr(VI).



Fonte: Autoria própria (2013).

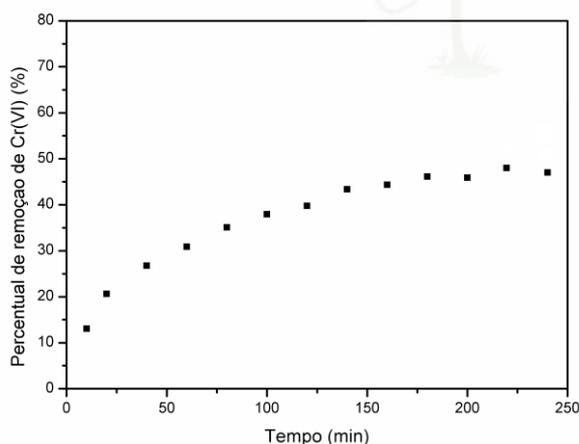
Nota-se pela Figura 1 que o percentual de redução de Cr(VI) é menor com o aumento

do pH. Isso acontece porque à medida que o pH aumenta, a superfície da biomassa é protonada, enfraquecendo a força eletrostática de atração entre o Cr(VI) e o pó de quiabo (SHUKLA E VANKAR, 2012; GUPTA *et al.*, 1990; SHARMA e FORSTER, 1994; DANESHVAR *et al.*, 2002).

3.3 Efeito do tempo de contato

O tempo de adsorção foi ajustado a 200 min nos ensaios de adsorção. O equilíbrio na remoção de Cr(VI) pode ser explicado pela utilização de todo o sítio ativo do pó do quiabo. Durante a adsorção, o cromo hexavalente impregna-se na superfície do adsorvente até que toda a superfície esteja coberta de íons do metal, neste ponto a concentração de Cr(VI) na solução deixa de diminuir.

Figura 2 - Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI).



Fonte: Autoria própria (2013).

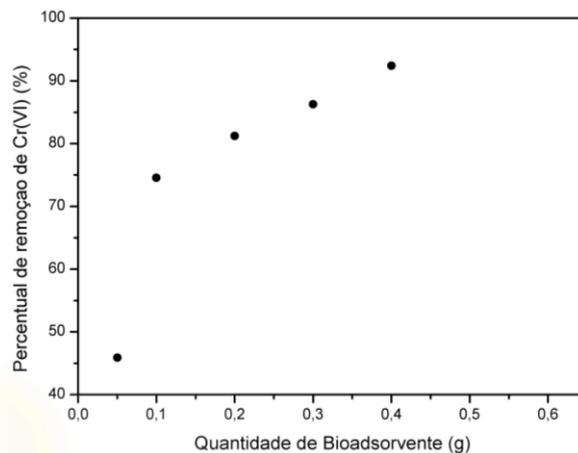
A Figura 2 mostra a curva de equilíbrio construída a partir do percentual de remoção como função do tempo de contato.

3.3 Efeito da dosagem do Adsorvente

No estudo do comportamento da redução de Cr(VI) com o aumento da massa

do biossorvente foi utilizado 100 mL de solução de cromo com concentração inicial de Cr(VI) de 5 mg.L^{-1} , pH 2, temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 200 min.

Figura 3 - Influência da dosagem de biossorvente na redução de Cr(VI).



Fonte: Autoria própria (2013).

Percebe-se pela Figura 3 o aumento na remoção do Cr(VI) com o acréscimo de massa do adsorvente. Este aumento é atribuído ao aumento no número de sítios ativos.

3.4 Isotermas de adsorção

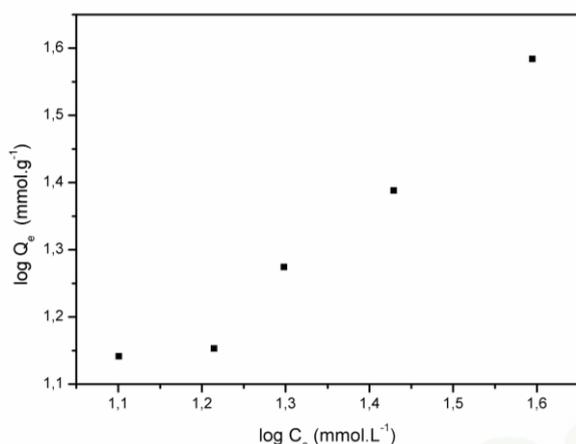
A partir dos dados experimentais foi possível avaliar a capacidade de adsorção do íon Cr(VI) em solução. Os experimentos foram conduzidos a temperatura de 25°C , pH inicial 2, 0,05 g de adsorvente, e concentrações de Cr(VI) variando de 1 a 6 mg.L^{-1} num volume de 100 mL de solução. O modelo de Freundlich, segundo Equação 3, foi utilizado para ajustar os dados experimentais.

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

onde Q_e é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg adsorvato por g do adsorvente); C_e é a concentração do adsorvato no

equilíbrio (mg.L^{-1} ou mol.L^{-1}); K_f e n são constantes de Freundlich a serem determinados empiricamente.

Figura 4 - Isoterma de adsorção do Cr(VI) usando o modelo de Freundlich.



Fonte: Autoria própria (2013).

A Figura 4 mostra a isoterma de adsorção para o Cr(VI) construída utilizando a Equação 3. A partir da inclinação da reta, os valores dos parâmetros de Freundlich foram calculados e dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - valores dos parâmetros de Freundlich.

Parâmetros	valores
R^2	0,9599
$\log K_f$	0,0593
$1/n$	0,9409

Fonte: Autoria própria (2013).

O valor de n foi de 1,062, o que indica adsorção é favorável (SHUKLA E VANKAR, 2012).

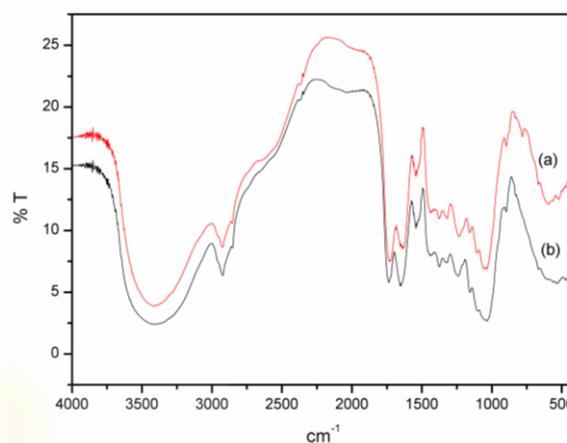
3.5 Caracterização do Biossorbente

3.5.1 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

A análise de infravermelho do pó de quiabo tratado foi feita antes e depois da

adsorção para que se observasse todas as mudanças ocorridas na superfície da biomassa ao se ligar com o metal.

Figura 5 – Análise de infravermelho para o pó de quiabo tratado.



Fonte: Autoria própria (2013).

Foram observados picos na região de 3400 cm^{-1} e na região de 1630 cm^{-1} que indicam a presença de grupos hidroxilas ($-\text{OH}$) e de grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$) de ácidos carboxílicos, respectivamente. O pico corresponde a amida N-substituídas e em 1434 cm^{-1} decorre do grupo COO^- de hemicelulose (PEHLIVAN *et al.*, 2012). Notou-se também um pico observado na região de 1735 cm^{-1} provenientes de grupos carbonilas de éster. Após a adsorção a interação do cromo(VI) com os grupos orgânicos presentes na superfície do pó foi evidente, havendo redução no percentual de transmitância das bandas que indicam grupos hidroxilas ($-\text{OH}$) e carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) de ácidos carboxílicos.

3.5.2 Análise elementar (CNHS)

A análise elementar permite qualificar e quantificar a amostra, identificando a presença de átomos carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre. Os valores de 40 % de

hidrogênio e 14% de carbono quantificado da amostra sugere a presença dos grupos -OH e CH₂ identificados no teste FTIR. O valor de 0,99 % nitrogênio sugere a presença de amidas identificadas na Figura 5. A ausência de enxofre ficou evidente a partir dos dados obtidos na Tabela 3. A Tabela 2 mostra também o percentual de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio da amostra

Tabela 2 – Análise de CNHS para o pó de quiabo

Composto	Porcentagem (%)
Carbono	14,34
Hidrogênio	40,14
Nitrogênio	0,99
Enxofre	0

Fonte: Autoria própria (2013)

3.5.3 Fluorescência de Raios-X

Os principais elementos expressos em óxidos encontrados antes e após a biossorção estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise de fluorescência de Raios-X do pó do quiabo modificado antes e depois da adsorção

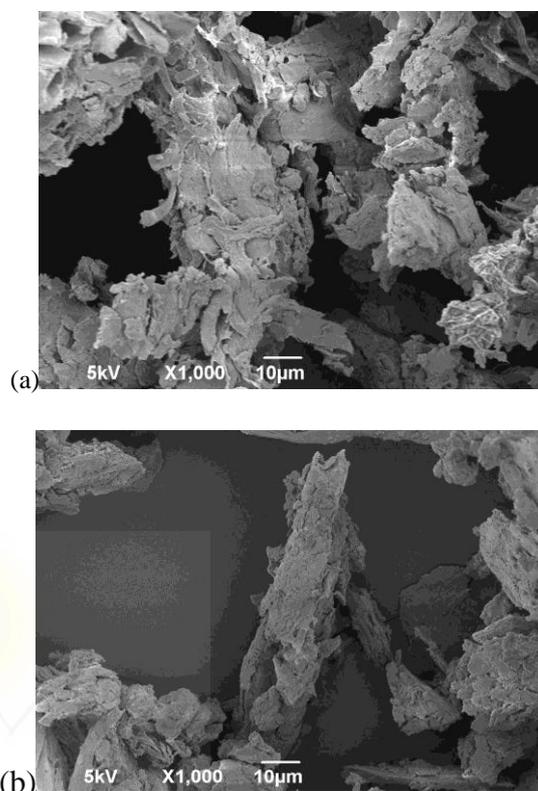
Elemento	Antes da adsorção (%)	Depois da adsorção (%)
CaO	28,2	7,43
SO ₃	5,16	19,01
P ₂ O ₅	8,99	7,46
SiO ₂	1,76	9,39
Cr ₂ O ₃	-	18,76
K ₂ O	44,22	-

Fonte: Autoria própria (2013)

As análises realizadas evidenciam o aparecimento de cromo após os testes de adsorção.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Figura 6 - Micrografias MEV do pó de quiabo a) antes da adsorção b) depois da adsorção.



Fonte: Autoria própria (2013).

A superfície do pó de quiabo modificado apresenta em certas regiões com porosidade (Figura 6a), apresentando uma estrutura de redes. Também foi observada a aglomeração (Figura 6b) na superfície do pó de quiabo após com obstrução da rede porosa, evidenciando a interação do cromo com superfície do pó, após a adsorção.

4 CONCLUSÃO

Diante dos resultados apresentados é possível concluir que o adsorvente que houve remoção de Cr(VI) pelo pó de quiabo, sendo que o modelo de Freundlich ajustou-se bem para descrever o comportamento da adsorção, indicando uma adsorção multicamadas.

NOMENCLATURA

Abs: Absorbância
 C: Concentração (mg/L)
 C_i: Concentração inicial (mg/L)
 C_f: Concentração final (mg/L)
 q: Peso absorvido (mmol/g)
 K_f: Coeficiente de adsorção (mmol/g)
 n: Constante de Freundlich (mmol/g)
 C_e: Concentração de equilíbrio (mg/L)
 R²: Coeficiente de determinação

REFERÊNCIAS

- ALTUN, T; PEHLIVAN, E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. **Food Chemistry**, Vol.132(2), pp.693-700, 2012.
- BHATTACHARYYA, K. G., SEN GUPTA, S., Adsorption of chromium (VI) from water by clays, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, pp. 7232-7240, 2006.
- BRUM, Mariana Coutinho. **Remoção de cromo hexavalente de água por adsorção em argilas modificadas por surfatantes catiônicos**. Rio de Janeiro, RJ, 2010. 146f. Tese (doutorado em engenharia metalúrgica e de materiais). Universidade federal do Rio de Janeiro, UFRJ.
- DAKIKY, M.; KHAMIS, M.; MANASSRA, A.; MER'EB, M. Selective adsorption of chromium VI in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. **Advances in Environmental Research**, 6, 533-540, 2002.
- DANESHVAR, N.; SALARI, D.; ABER, S. Chromium adsorption and Cr(VI) reduction to trivalente chromium in aqueous solutions by soya cake. **Journal of Hazardous Materials**, Vol.94(1), pp.49-61, 2002.
- FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTINEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J. Bioadsorption of Cr(VI) using low cost sorbents. **Environmental Chemistry Letters**, 1, 135-139, 2003.
- GUPTA, G.S; PRASAD, G; SINGH, V.N. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: Fly ash and coal. **Water Research**, Vol.24(1), pp.45-50, 1990.
- HELLER, L; PÁDUA, V. L. de. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2006. 2 v. ISBN 8570415168
- PINA, Frederico Duarte de Sousa. **Tratamento de águas contaminadas com crômio(VI) por biossorção em algas marinhas**. Porto, Portugal, 2011. 65f. Dissertação (mestrado em Engenharia do Ambiente) Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, FEUP.
- SHARMA, D. C.; FORSTER, C. F. A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. **Bioresource Technology**, 47, 257-264, (1994b).
- SHUKLA, Dhara; VANKAR, Padma S. Efficient biosorption of chromium(VI) ion by dry Araucaria leaves. **Environmental science and pollution research international**, Vol.19(6), pp.2321-8, 2012.

AVALIAÇÃO DO DIÂMETRO DE PARTÍCULA DA CASCA DO CACAU NA GERAÇÃO DE BIOGÁS

R.R. BATISTA¹, A. ZANETTI², D.J.M. SARTORI³, L.S. ARRIECHE^{4*}

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-Graduação em Energia

²Universidade Federal do Espírito Santo, Bolsista Jovens Talentos, Engenharia Química

³Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

⁴Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Departamento de Engenharias e Tecnologia

*e-mail: leoarrieche@hotmail.com

RESUMO

O biogás é uma fonte renovável de energia constituída principalmente de metano, componente relevante na equivalência em termos de conteúdo energético de um dado volume de biogás em relação a outros tipos de combustíveis. O objetivo deste trabalho consistiu na avaliação da potencialidade de geração de biogás a partir da casca de cacau, com destaque para o efeito de diferentes diâmetros de partícula. Para atingir este objetivo, foram realizados: preparo da massa residual com um diâmetro de partícula representativo, caracterização granulométrica do resíduo por meio de análises de imagens das partículas, e também a condução de testes de geração de biogás. Os principais resultados obtidos foram: relação (volume de biogás) / (massa de resíduo) em função do tempo e do diâmetro de partícula, e o melhor tipo de pré-tratamento químico. Verificou-se a potencialidade da casca do cacau devido à influência do diâmetro de partícula no processo com consequente redução do volume de controle reacional necessário para obter-se o volume de biogás demandado.

1. INTRODUÇÃO

A procura por fontes renováveis de energia que apresentem disponibilidade técnica, viabilidade econômica, redução nos impactos ambientais e representem formas alternativas ao uso do petróleo mobiliza internacionalmente setores acadêmicos, industriais, sociais e governamentais com ênfase no desenvolvimento de processos biotecnológicos de menor impacto ambiental (ZANETTE, 2009).

A economia brasileira é sustentada principalmente pela agricultura, produzindo e exportando café, soja, açúcar de cana, frutas, entre outros. No entanto, a ampla cultura desses produtos agrícolas gera uma grande quantidade de resíduos. Assim, diante a necessidade de diminuir o impacto ambiental e minimizar os custos de produção aliado com a quantidade de nutrientes disponíveis nos resíduos agroindustriais, estes podem ser convertidos em produtos comerciais por meio do aproveitamento da biomassa (Amorim, 2011).

A energia obtida daquele recurso provém da transformação de resíduos orgânicos em biocombustíveis como o bioálcool, o biodiesel e o biogás (PRATI, 2010). Atualmente, o biogás tem sido produzido principalmente por sistemas agrícolas de tratamento de dejetos. Estima-se que existam cerca de seis milhões de biodigestores de pequena escala e baixa tecnologia e que são utilizados no Extremo Oriente (principalmente China e Índia) fornecendo biogás para iluminação. Os países têm utilizado esse biocombustível para geração de energia elétrica, produção de calor e até mesmo como combustível veicular (ZANETTE, 2009).

Dentre os produtos agrícolas brasileiros que podem ser utilizados na produção de biogás destaca-se o cacau, fruto de valor cultural para país. Dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) informam que o Brasil produziu 218,48 mil toneladas de cacau (amêndoa) em 2009 (Amorim, 2011). Os maiores produtores brasileiros de cacau são os estados da Bahia, do Pará e do Espírito Santo. Nesse último, há em torno de 20 mil hectares plantados da fruta no qual a maior parte se encontra no município de Linhares. Atualmente, a produção cacaueira capixaba é cerca de 6 a 7 mil toneladas.

De acordo com a CEPLAC (Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira) uma tonelada de cacau seco produz oito toneladas de casca fresca que são na maioria das vezes descartados (Gonzales, 2013). A casca do cacau pode ser empregada na produção biogás em digestores, devido à composição química, rica em lipídios, fibras e carboidratos, baixo teor de proteínas e possível produção de gás metano. Ela é rica também em microrganismos e materiais fermentáveis por ação de microrganismos, fatores importantes para a produção de biogás (Gonzales, 2013).

O biogás é um combustível obtido pela degradação biológica anaeróbica de matéria orgânica na qual são digeridos proteínas, polissacarídeos, lipídeos e ácidos nucleicos. Ele é constituído principalmente de metano e de dióxido de carbono, podendo apresentar também nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e sulfureto de hidrogênio (BRITES, 2007).

As bactérias são responsáveis pela produção do biogás, e os condicionantes para a sobrevivência delas que influenciam diretamente na geração do biogás são: teor de água, pH e a alcalinidade, temperatura, nutrientes (PRATI, 2010).

O objetivo deste trabalho consistiu na avaliação da potencialidade de geração de biogás a partir da casca de cacau, com destaque para o efeito de diferentes diâmetros de partícula. A fim de atingir este objetivo, foram realizados: preparo da massa residual com um diâmetro de partícula representativo, caracterização granulométrica do resíduo por meio de análises de imagens das partículas, e também a condução de testes de geração de biogás.

2. METODOLOGIA

Para atingir o objetivo desse projeto foram utilizados os seguintes materiais e métodos:

2.1 Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais: kitassatos, rolhas, mangueiras de silicone, a casca do cacau, provetas, água, suportes e bacias, máquina fotográfica. A caixa luminosa para aquisição de imagens foi montada com madeira de pinos, chapa acrílica, lâmpadas, soquetes, fios elétricos, apresenta 30 cm de comprimento e largura, e 10 cm de altura. O biorreator de bancada foi construído a partir de tubulações e chapas de aço carbono, soldadas por torneiro mecânico, além de conexões e adaptadores para gás.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparo da massa residual com um diâmetro de partícula representativo

O tamanho das partículas de um composto orgânico é um fator importante na produção de biogás porque, de acordo com a literatura, quanto menor a unidade da partícula, maior será a área da superfície específica e, portanto, a decomposição será mais rápida se comparada a uma partícula de menor área. Para a melhor avaliação do potencial energético gerado pela casca de cacau foram preparadas amostras de casca de cacau, 350 g para o experimento com o kitassato e em torno de 750 g para os experimentos com o biorreator. Iniciou-se o estudo com tamanho de partícula representativo de $(1,487 \pm 0,074)$ cm (diâmetro equivalente), sendo a casca reduzida a este tamanho por corte manual com faca. O diâmetro equivalente foi medido através da análise de imagens. Posteriormente, as partículas foram reduzidas com o auxílio de um desintegrador manual (ralador) e os procedimentos para a realização do experimento foram iguais aos anteriores.

2.2.2 Acréscimo de água para a decomposição das partículas

O teor de umidade associado à amostra de partículas orgânicas influencia em sua decomposição e consequentemente na produção de biogás. Inicialmente, realizou-se o teste para a produção do biogás a partir da casca do cacau em cubos, sem adição de água. Posteriormente, para que fosse possível uma maior taxa de produção de biogás acrescentou-se à casca de cacau, já reduzida em tamanhos padronizados, certa quantidade de água que fosse suficiente para cobrir a amostra.

2.2.3 Análises de imagens

A análise de imagens é uma avaliação quantitativa ou qualitativa de feições geométricas tridimensionais expostas em imagens bidimensionais, segundo Allen (1997). A partir das análises de imagens, foi possível obter informações a respeito da caracterização das partículas orgânicas, assim como os diâmetros, normalmente conhecidos como *diâmetros de Feret*, característica geométrica de sua feição bidimensional (área projetada), que influenciam na produção do biogás. Fotos digitais foram adquiridas de uma amostra representativa de partículas (casca de cacau), em torno de 30 gramas, que foram selecionadas aleatoriamente.

Estas partículas foram dispostas na superfície luminosa para aquisição de imagens. Por meio do programa computacional denominado ImageJ (criado e disponibilizado para pesquisa pela Universidade de São Paulo – USP), foram realizadas análises do diâmetro da casca de cacau das amostras preparadas para a produção do biogás. Para a realização da análise de imagem seleciona-se uma foto das partículas, altera-se a resolução das imagens para oito bits. Observa-se a distância lateral da imagem por meio da régua milimétrica colocada próxima às partículas, no instante da captura da foto. Assim, ajusta-se o limiar de escala de cinza de modo a aumentar o contraste entre as partículas e o fundo da imagem. Posteriormente, realiza-se a calibração utilizando-se a medida encontrada na régua milimétrica e por fim analisam-se as partículas. A imagem já analisada apresenta as partículas enumeradas. Para cada partícula enumerada obtêm-se os seguintes parâmetros: a área, o perímetro, a circularidade, o *diâmetro de Feret*, relação de aspecto, esfericidade, o diâmetro equivalente, e a solidez que são definidos posteriormente.

A partir do diâmetro equivalente pode-se calcular o *diâmetro de Sauter* (d_{ps}) que é o diâmetro médio de partícula dado pela

Equação 1, onde x_i é a distribuição de frequência, n o número de partícula e D_i é o diâmetro equivalente:

$$d_{ps} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (x_i/D_i)} \quad (1)$$

O diâmetro de Sauter ainda pode ser obtido através das distribuições granulométricas descritas por meio de modelos matemáticos. Existem, essencialmente, três modelos: o de Gates, Gaudin, e Schumann (GGS), o de Rosin, Rammler, e Bennet (RRB), e o modelo que estabelece a função $X=X(D)$ na forma de log-normal. Os dois primeiros modelos (MASSARANI, 1984) que foram utilizados estão representados na Tabela 1.

A forma das partículas influencia na geração do biogás devido estar diretamente ligada à superfície de contato das partículas. Uma maneira de descrever a forma das partículas é a relação de aspecto (AR). O valor de AR é o mesmo que o valor do grau de alongamento (Al) que mede a razão do diâmetro circunscrito (d_c) pelo inscrito (d_i), obtidos pela projeção da sombra da partícula sobre um plano em repouso.

A partir do grau de alongamento determina-se o grau de esfericidade, um índice que mensura o quão o formato da partícula se aproxima ao formato de uma esfera. Quanto mais próximo o grau de esfericidade estiver de um, mais esférica será a partícula. Assim, o grau de esfericidade pode ser dado pela Equação 6 (PEÇANHA E MASSARINI, 1986):

$$\Phi = \frac{1}{Al} \quad (2)$$

Tabela 1: Modelos de distribuição granulométricas.

Modelo	Parâmetros	Equação característica	d_{ps}
GGS	k, m	$X_i = \left(\frac{D_i}{K}\right)^m$ (3)	$d_{ps} = k \left(\frac{m-1}{m}\right)$ (5), para $m > 1$
RRB	D', n	$X_i = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D_i}{D'}\right)^n\right]$ (4)	$d_{ps} = \left(\frac{D'}{\Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)}\right)$ (6), para $n > 1$

2.2.4 Montagem de aparelhos para o recolhimento do biogás

Inicialmente, foi utilizado para o armazenamento das amostras um kitassato, no qual uma rolha de borracha foi inserida para impedir o escape do biogás para o ambiente. Uma proveta foi preenchida com água e invertida numa bacia também com esse líquido. Uma das extremidades de um tubo de silicone foi colocada no interior da proveta e a outra foi conectada ao kitassato. Posteriormente, a fim de reduzir a liberação de gás para o ambiente, o kitassato foi substituído por um biorreator de metal que apresenta um bom sistema de vedação, como pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1 - Sistema montado com o biorreator para a coleta do biogás e a caixa luminosa.



3. RESULTADOS

Durante a realização dos experimentos foi possível à obtenção dos seguintes resultados:

3.1 Análises de imagens

3.1.1 Experimento 1

Nesse experimento foram utilizadas as partículas da casca de cacau sem água. A Figura 2 mostra um resultado típico da aquisição fotográfica das partículas, em superfície luminosa graduada. Estas partículas foram obtidas de uma amostra de aproximadamente 10 % das partículas de casca de cacau colocadas no biorreator. A Figura 3 apresenta a mesma imagem após o tratamento dado no programa ImageJ e a Figura 4 a contagem realizada pelo programa.

Figura 2: Foto das partículas de casca de cacau usadas na análise de imagem.

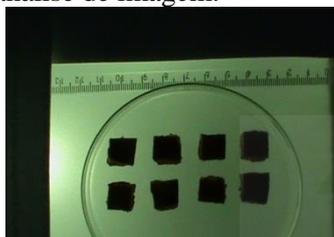


Figura 3: Imagens tratadas pelo programa ImageJ.

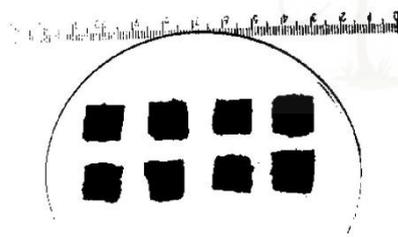
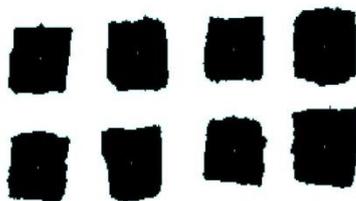


Figura 4: Contagem das partículas.



A Tabela 2 reúne a caracterização das partículas, após o tratamento dado no programa Image J, obtida a partir do resultado típico mostrado nas Figuras 2,3 e 4. O grau de esfericidade apresentado na Tabela 2 foi calculado pela equação 3 e pelo valor de

relação de aspecto. Anteriormente à Tabela 1, outros fatores de forma foram citados.

Área: Área projetada selecionada das partículas, em cm^2 ;

Perímetro: O comprimento do limite da área projetada selecionada, em cm;

Circularidade: razão entre a área projetada medida e a área do círculo de mesmo perímetro da área projetada, $4 \times \pi \times [\text{Área}/(\text{Perímetro})^2]$. O valor unitário indica um círculo perfeito. À medida que o valor aproxima-se de zero, indica o aumento da forma alongada;

O diâmetro de Feret: A distância mais longa entre quaisquer dois pontos ao longo do limite de seleção, também conhecido como diâmetro calibrador máximo. Usa-se a denominação Feret. O ângulo (0-180 graus) do diâmetro do Feret é exibido como FeretAngle, como também o diâmetro calibrador mínimo (MinFeret). As coordenadas de início do diâmetro de Feret (FeretX e FeretY) também são exibidas;

Relação de aspecto: A relação de aspecto da elipse ajustada à partícula, por exemplo, [Eixo Principal]/[Eixo Secundário]. Se a Elipse de Ajuste for selecionada na análise de imagens, os eixos Principal e Secundário são exibidos. Usa-se a denominação AR;

Solidez (Solidity): $[\text{Área projetada medida}]/[\text{Área Convexa aproximada à partícula}]$,

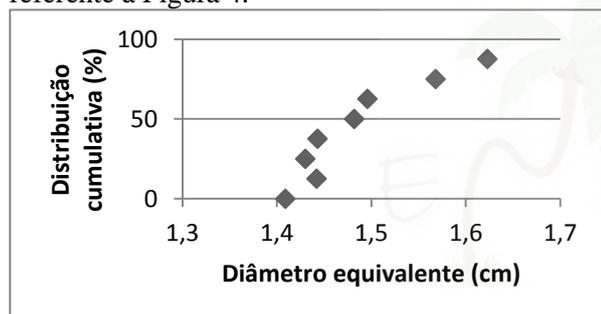
Diâmetro Equivalente: O diâmetro da esfera equivalente e de mesma área projetada medida.

A partir dos dados da Tabela 2, pode-se obter um gráfico, ilustrado na Figura 5, que apresenta a relação entre o diâmetro equivalente e a sua distribuição cumulativa.

Tabela 2: Resultado da caracterização física de uma amostra de partículas, por meio de análise de imagens (Experimento 1).

Partícula	Área (cm ²)	Perim. (cm)	Circ. (-)	Feret (cm)	Feret X (cm)	Feret Y (cm)	Feret Angle (0 a 180°)	Min Feret (cm)	AR (-)	Grau de esfericidade	Solidity (-)	Diâm. Equiv. (cm)
1	1,93	5,47	0,81	1,85	6,99	1,46	42,3	1,43	1,02	0,980	0,963	1,57
2	1,76	5,33	0,78	1,80	2,80	0,42	136	1,40	1,02	0,980	0,942	1,49
3	1,56	5,16	0,74	1,74	4,96	1,46	41,5	1,28	1,12	0,893	0,938	1,41
4	1,64	5,19	0,76	1,84	0,55	1,67	37,6	1,36	1,14	0,877	0,929	1,44
5	2,06	5,96	0,73	1,96	7,00	3,40	43,1	1,53	1,01	0,990	0,934	1,62
6	1,61	5,20	0,75	1,72	5,08	2,28	132	1,31	1,08	0,925	0,932	1,43
7	1,73	5,29	0,77	1,78	2,86	3,77	51,9	1,36	1,08	0,926	0,946	1,48
8	1,63	5,31	0,73	1,78	0,55	3,74	38,0	1,37	1,03	0,971	0,928	1,44
Média	1,74	5,36	0,76	1,81	3,85	2,28	65,4	1,38	1,06	0,943	0,939	1,49
Desvio Padrão	0,180	0,260	0,0300	0,0800	2,58	1,24	42,7	0,0770	0,0500	0,0435	0,012	0,0740
Desv. Padrão Percentual	10,1	4,88	3,82	4,15	66,9	54,5	65,4	5,58	4,80	4,6086	1,28	4,98

Figura 5: Distribuição cumulativa das partículas referente à Figura 4.



3.1.2 Experimento 2

Nesse experimento associaram-se água às partículas. As imagens para a análise são semelhantes às imagens do Experimento 1. Na Tabela 3 está resumida a caracterização das partículas, após o tratamento dado no progra-

ma ImageJ. Por meio da análise de imagem obteve-se um gráfico que apresenta a relação entre o diâmetro equivalente e a sua distribuição cumulativa para o Experimento 2, que está ilustrado na Figura 6.

Figura 6: Distribuição cumulativa das partículas antes da realização do Experimento 2.

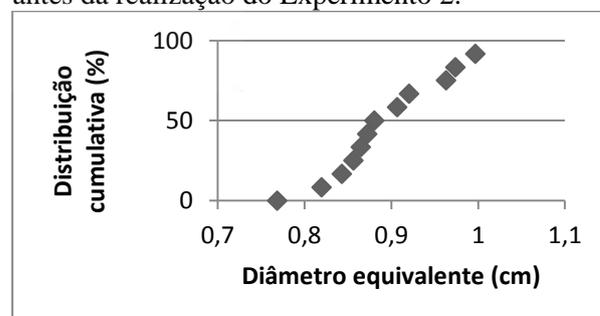


Tabela 3: Resultado da caracterização física de uma amostra de partículas obtida por meio de análise de imagens (Experimento 2).

	Área (cm ²)	Perim. (cm)	Circ. (-)	Feret (cm)	Feret X (cm)	Feret Y (cm)	Feret Angle (0 a 180°)	Min Feret (cm)	AR (-)	Grau de esfericidade	Solidity (-)	Diâm. Equiv. (cm)
Média	2,50	6,76	0,685	2,24	3,81	2,61	108	1,60	1,26	0,794	0,934	1,77
Desvio Padrão	0,374	0,600	0,067	0,199	1,29	0,801	0,047	0,139	0,215	0,118	0,028	0,133
Desvio Padrão Percentual	15,0	8,84	9,78	8,90	34,0	30,6	0,0435	8,69	17,077	14,89	3,00	7,51

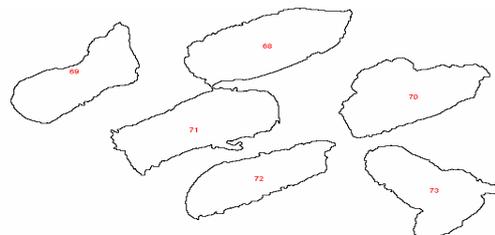
3.1.3 Experimento 3

Nesse experimento foram realizados os mesmos procedimentos que nos demais, contudo as partículas foram reduzidas. A Figura 7 representa uma amostra das partículas utilizadas nesse experimento e a Figura 8 representa as partículas após análise de imagem.

Figura 7: Imagem das partículas obtidas para o Experimento 3.



Figura 8: Imagem das partículas enumeradas após análise de imagem da Figura 7.

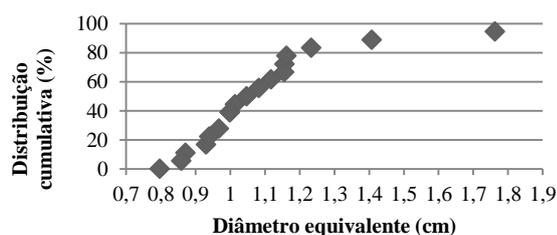


Na Tabela 4 está resumida a caracterização das partículas, após o tratamento dado no programa ImageJ.

Tabela 4: Resultado da caracterização física de uma amostra de partículas obtidas para o Experimento 3, por meio de análise de imagens.

A Figura 9 mostra a dependência entre a distribuição cumulativa e o diâmetro equivalente de uma amostra de partículas do experimento três.

Figura 9: Distribuição cumulativa das partículas antes da realização do Experimento 3.

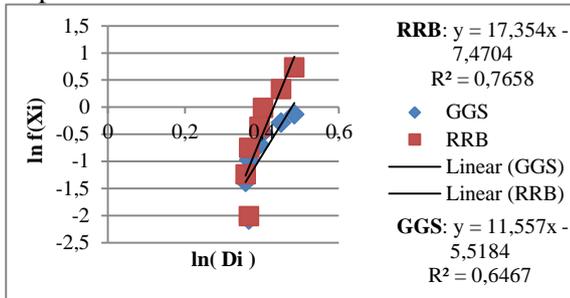


3.1.4 Cálculo do diâmetro de Sauter

Por meio da Equação 1 foram obtidos os valores do diâmetro de Sauter que foram 1,48 cm, 1,77 cm e 0,28 cm, respectivamente, para o Experimento 1, Experimento 2 e Experimento 3.

Já através dos modelos matemáticos, os resultados estão ilustrados nas Figuras 10, 11 e 12, para cada experimento. Em cada gráfico, $f(X_i) = X_i$ para o modelo GGS e $f(X_i) = \ln[\ln(1/(1-X))]$ para o modelo RRB.

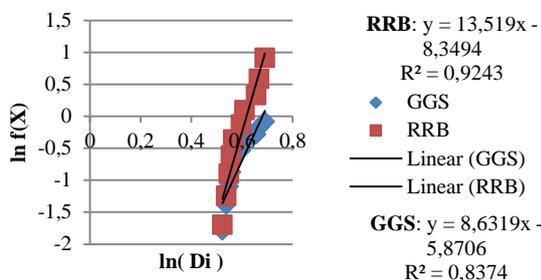
Figura 10: Gráfico para análise de modelos para distribuição granulométrica referente ao Experimento 1.



Observando a Figura 10, e comparando o coeficiente de correlação de cada modelo, conclui-se que o RRB descreve melhor a distribuição granulométrica, já que apresenta um valor mais próximo de um. Assim, $n=17,354$. $D_{63,2}$ é calculado utilizando a equação da reta correspondente ao respectivo modelo e $X_i=0,632$. Desta forma, obteve-se $D = 1,53 = D'$. Utilizando a Equação 5 e o valor da função gama (valor tabelado) para $1 - \frac{1}{n} = 0,9423$, que é 1,068, calcula-se $d_{ps}=1,43$ cm. Além disso, a equação característica desse modelo é

$$X_i = 1 - \exp \left[- \left(\frac{D_i}{1,53} \right)^{17,354} \right]. \quad (7)$$

Figura 11: Gráfico para análise de modelos para distribuição granulométrica referente ao Experimento 2.



Aplicando o mesmo procedimento realizado para o Experimento 1, calcula-se o valor de d_{ps} . Nesse caso o melhor modelo

também é o RRB. O valor de $D' = 1,85$ cm, $n=13,519$ e d_{ps} obtido foi 1,73 cm. Além disso, a equação característica desse modelo é

$$X_i = 1 - \exp \left[- \left(\frac{D_i}{0,539} \right)^{13,519} \right]. \quad (8)$$

Figura 12: Gráfico para análise de modelos para distribuição granulométrica referente ao experimento 3.

Para esse experimento o modelo que melhor se ajusta a distribuição é o RRB. Os parâmetros foram calculados da mesma forma que foi calculado nos anteriores. O valor de $D' = 1,19$ cm, $n=5,2982$ e $d_{ps}=0,26$ cm. A equação característica desse modelo para esse caso é

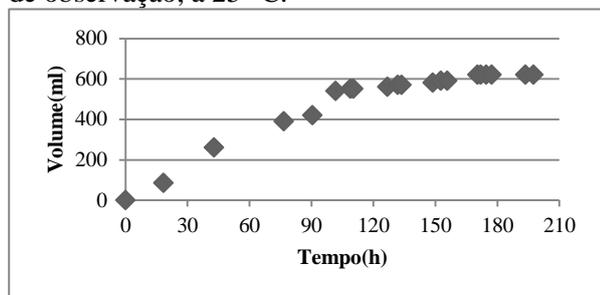
$$X_i = 1 - \exp \left[- \left(\frac{D_i}{1,19} \right)^{5,2982} \right]. \quad (9)$$

3.2 Produções de Biogás

A seguir são apresentados resultados típicos de produção de biogás em kitassato (Experimento 1), e em biorreator (Experimentos 2 e 3) dada certa massa de casca de cacau (350 g para o kitassato, 768 g e 713 g para o biorreator), à temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C.

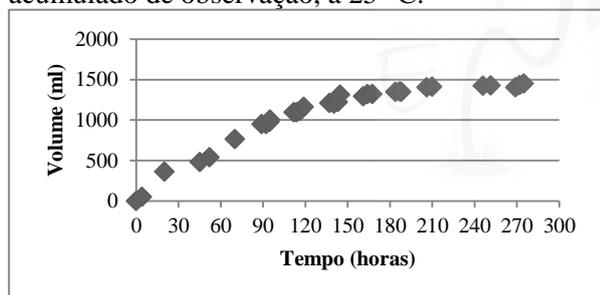
As quantidades produzidas em mililitros podem ser visualizadas nas Figuras 13, 14 e 15. Para estes experimentos típicos, a biodigestão ocorreu com a própria microbiota presente na casca do fruto. Parte da casca degradada será utilizada em ensaios posteriores como meio de cultura potencializador da fermentação.

Figura 13: Volume de biogás recolhido, referente ao experimento 1, em função do tempo acumulado de observação, a 25 °C.



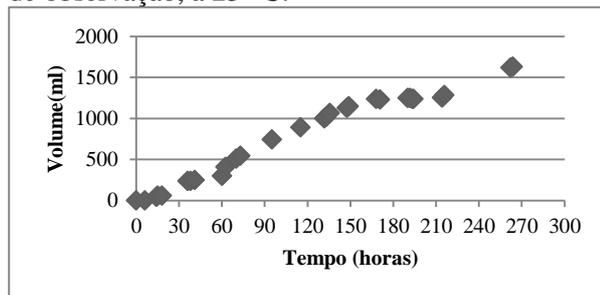
No Experimento 1, 350 g de resíduo foram empregadas. Como no total foram produzidos 620 ml de biogás, produziu-se 177,14 ml de biogás para cada 100 g de casca.

Figura 14: Volume de biogás recolhido, referente ao Experimento 2, em função do tempo acumulado de observação, a 25 °C.



No experimento 2 foi utilizado uma massa de casca de cacau de exatamente 768 g, obteve-se 1450 ml, ou seja, uma produção de 188,80 ml para cada 100 g de resíduo.

Figura 15: Volume de biogás recolhido, referente ao experimento 3, em função do tempo acumulado de observação, a 25 °C.



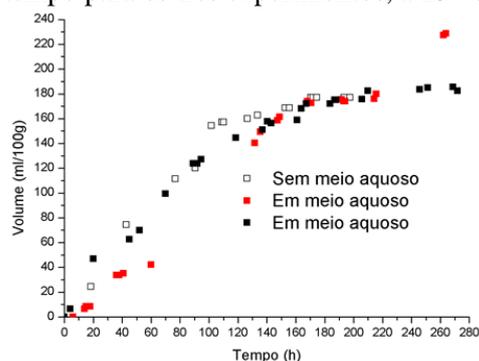
A massa de resíduo empregada nesse experimento foi de exatamente 713 g, e obteve-se uma produção de 1630 ml, ou seja, 228,61 ml de biogás para cada 100g de resíduo. A Tabela 5 resume esses resultados:

Tabela 5: Volume produzido de biogás em ml/100 g de casca de cacau para cada experimento.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Volume produzido de biogás (ml/100 g de resíduo)	177,14	188,80	228,61

A Figura 16 apresenta o crescimento do volume de biogás em função do tempo para os três experimentos. A partir dos gráficos da Figura 16 foi possível obter as taxas de variação do volume em função do tempo por meio das derivadas de cada ponto, obtidas pelo programa OriginPro 8[®]. Para o primeiro experimento foram obtidas as menores taxas, tendo como a maior 1,85 ml/(h*100g), no tempo de 90 horas e volume de biogás de 420 ml. O segundo apresenta, em suma, as maiores taxas, e a maior taxa obtida foi de 4,02 ml/(h*100g), no tempo de 137 horas com 1210 ml de biogás. Por fim, o último demonstrou taxas medianas aos experimentos anteriores, e sua maior taxa foi de 3,27 ml/(h*100g), no tempo de 60 horas e volume de 300 ml.

Figura 16: Volume de biogás em função do tempo para os três experimentos, a 25 °C.



® OriginLab, Inc.

4. CONCLUSÕES

O cálculo do diâmetro de Sauter pelo modelo matemático RRS, aplicado nos três experimentos, apresentou o melhor ajuste granulométrico, já que os valores foram muito próximos daqueles obtidos pela equação 1. O Experimento 1 produziu 177,14 ml de biogás/(100g de resíduo), o valor de dps é 1,43 cm, os parâmetros são $D^*=1,53$ cm e $n=17,354$. O Experimento 2 gerou 188,80 ml de biogás/(100g de resíduo), tendo como valor de dps =1,85 cm, com parâmetros $D^*=1,85$ cm, $n= 13,519$. Por fim, o Experimento 3 gerou 228,61 ml de biogás/(100g de resíduo), com valor de $D^*=1,19$ cm e $n=5,2982$.

Pôde-se notar que a geração de biogás foi mais efetiva para a casca de cacau associada à água (Experimento 2) do que a casca sem meio aquoso (Experimento 1). Contudo, a diferença entre a produção do primeiro para o segundo não foi muito expressiva, já do segundo para o terceiro a variação foi considerada mais importante. Conclui-se dessa forma, que a redução do diâmetro influencia mais do que a presença do meio aquoso e foi um fator diferencial para a geração do biogás a partir da casca do cacau.

Os métodos foram apropriados porque foi possível obter resultados que atingiram o objetivo deste trabalho. O esquema do kitassato e o do biorreator foram adequados para o recolhimento do biogás, pois apresentaram um bom nível de vedação. Futuramente serão realizados ensaios nos quais associaram a casca de cacau com outros resíduos de indústrias alimentícias a fim de avaliar a produção de biogás.

REFERÊNCIAS

AMORIM, G.M. **Fermentação de farelo de cacau por *Aspergillus niger* para obtenção de lipase e biomassa para alimentação animal**. 2011. 60p. (Dissertação – Mestrado

em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2011.

BRITES, Olavo, GAFEIRA, Tiago. **Biogás**. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2007.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. São Paulo: Edgar Blucher, 2012. p. 126-157.

ESPÍRITO SANTO. Programa para revitalizar lavoura cacauzeira é lançado em Linhares. **Portal do governo do Espírito Santo**. Vitória, ES, nov. de 2012. Disponível em: <<http://www.es.gov.br>>. Acesso em: 27 set. 2013.

GONZALES, A. D. F. et al. Desenvolvimento sustentável para o resgate da cultura do cacau baseado no aproveitamento de resíduos. **Interfaces Científicas-Saúde e Ambiente**, v.1, N.2, p. 41-52. Aracaju, 2013.

PEÇANHA, R. P., MASSARANI, G. **Dimensão Característica e Forma de Partículas**. Anais do XIV Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, Campinas, p.302-312, 1986.
PRATI, Lisandro. **Geração de energia elétrica a partir do biogás gerado por biodigestores**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZANETTE, A. L. **Potencial de aproveitamento energético do biogás no Brasil**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro recebido do CNPq, CAPES e PRPPG/UFES.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE PERMEABILIDADE DE FILMES PRODUZIDOS COM QUITOSANAS DE DIFERENTES MASSAS MOLARES

J. M. MOURA^{1*}, B. S. FARIAS¹, D. A. S. RODRIGUES¹, J. S. DIAS¹, C. M. MOURA¹, L. A. A. PINTO¹.

¹Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos

*e-mail: jaquefurg@gmail.com

RESUMO

A quitosana é um polissacarídeo linear obtido por desacetilação da quitina. As variações dos métodos de preparação da quitosana proporcionam diferenças em relação ao seu grau de desacetilação, viscosidade e massa molar, parâmetros estes que definem suas aplicações. Há grande interesse nas aplicações da quitosana e de seus derivados devido suas características, tais como, biocompatibilidade, biodegradabilidade, atoxicidade e bioadesão, sendo um composto útil para elaboração de produtos farmacêuticos, cosméticos, médicos, alimentares e no tratamento de águas. Além disso, a quitosana é uma eficiente matriz filmogênica, e neste sentido tem sido estudada principalmente na conservação de produtos alimentícios e no tratamento de efluentes. Nesta pesquisa, diferentes quitosanas foram elaboradas e aplicadas para produzir filmes biopoliméricos. As quitosanas foram produzidas por desacetilação alcalina da quitina a partir de um planejamento experimental fatorial (2^4). Foram obtidas 16 quitosanas com diferentes valores de massa molar que variaram de 101,0 a 201,7 kDa. Após, foram produzidos filmes a partir de todas as amostras de quitosana. Os filmes apresentaram uma espessura média de 62 μm , tensão de ruptura que variaram entre 23,2 e 39,8 MPa, alongamento à ruptura de 8,7 a 15,7% e permeabilidade ao vapor de água de $1,6 \times 10^{-11}$ a $4,2 \times 10^{-11}$ $\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-1}$.

1 INTRODUÇÃO

A quitosana é um polissacarídeo composto por unidades de glucosamina e N-acetilglucosamina, e é obtida por N-desacetilação da quitina, que é o polímero natural mais abundante depois da celulose (TOLAIMATE et al., 2000). A conversão de quitina em quitosana consiste basicamente na remoção de grupos acetil da cadeia molar da quitina.

Geralmente, essa reação é realizada utilizando soluções altamente concentradas de hidróxido de sódio (40 a 60%), que tendem a promover a degradação do polímero (OTTØY et al., 1996). Esta reação de hidrólise remove os grupos acetil da quitina, mantendo os grupos amino ao longo da macromolécula. A massa molar da quitosana é influenciada por vários parâmetros, sendo os principais, o tempo de reação, temperatura e condições atmosféricas. Assim, dependendo das condições de reação, a quitosana pode

apresentar características diferentes em relação a sua massa molar (MM), sendo este um dos parâmetros que influencia diretamente na aplicação final do polímero (CHEN e HWA, 1996).

A quitosana é um biopolímero promissor em relação ao desenvolvimento de embalagens, devido às suas boas propriedades mecânicas, capacidade antimicrobiana, atoxicidade, biocompatibilidade e por apresentar uma excelente capacidade para formar filmes (NO et al., 2007). No entanto, as películas formadas a partir deste biopolímero são altamente permeáveis ao vapor de água, devido à sua natureza altamente hidrofílica (FERNANDEZ-SAIZ, LAGARON e OCIO, 2009).

O objetivo deste trabalho foi estudar as condições de hidrólise alcalina da quitina para a produção de quitosana com diferentes massas molares. Para este fim, foi utilizada um delineamento experimental fatorial (2^4). Os fatores de estudo foram: tamanho da quitina (1 a 5 mm), proporção de solução de NaOH:quitina (20:1 e 60:1, mL g^{-1}), concentração da solução de NaOH (40 e 45% p/p) e tempo de reação (90 e 240 min), obtendo-se como resposta a massa molar. As diferentes quitosanas produzidas foram então utilizadas para elaborar filmes, que foram caracterizados em relação à tensão de ruptura, alongamento e permeabilidade ao vapor de água, sendo possível verificar a influência da massa molar da quitosana nas propriedades dos filmes produzidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção da quitina

A quitina foi obtida a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) através das etapas de desmineralização, desproteinização e desodorização (WESKA et al., 2007).

2.2 Procedimento experimental

Para estudar as diferentes condições de reação de desacetilação, foi utilizada a metodologia de planejamento experimental fatorial. Os fatores e níveis de estudo são apresentados na Tabela 1.

Os fatores e os níveis utilizados foram determinados de acordo com testes preliminares e valores encontrados na literatura (CHEN e HWA, 1996, TOLAIMATE et al., 2000, GALED et al., 2005, WESKA et al., 2007, BASKAR e KUMAR, 2009, MOURA et al., 2011). Os resultados foram analisados utilizando estatística versão 7.0 (StatSoft Inc., EUA) software.

2.3 Produção do filme

O filme foi produzido através da técnica *casting*, que consiste em dissolver uma massa conhecida de quitosana em solução de ácido acético 0,1 M por dispersão do pó de quitosana, durante 2 h de agitação (752A FISATOM, Brasil), à temperatura ambiente. Um volume adequado (50 mL) da solução formadora de filme foi vertida em uma placa plexiglas, a fim de manter constante a quantidade total de polímero depositado. Os filmes foram obtidos por evaporação do solvente em uma estufa com circulação forçada de ar a 40°C durante 24 h. Logo, as amostras de filme foram removidos das placas e acondicionados em dessecadores a 25±1°C durante pelo menos 48 h antes dos ensaios. A espessura das amostras de filme foram medidas por um micrômetro digital (MDC-25S, Mitutoya Corp, Tóquio, Japão) com 0,0010 mm de resolução. A espessura média foi calculada a partir de dez medições efetuadas em locais diferentes na amostra de filme de acordo com Ferreira et al., 2009.

Tabela 1 – Matriz de planejamento experimental com fatores na forma real e codificada.

Teste	Diâmetro da quitina (mm)	Relação NaOH:quitina (mL g ⁻¹)	Concentração de NaOH (%)	Tempo de reação (min)
1	1 (-1)*	20:1 (-1)*	40 (-1)*	90 (-1)*
2	5 (+1)*	20:1 (-1)*	40 (-1)*	90 (-1)*
3	1 (-1)*	60:1 (+1)*	40 (-1)*	90 (-1)*
4	5 (+1)*	60:1 (+1)*	40 (-1)*	90 (-1)*
5	1 (-1)*	20:1 (-1)*	45 (+1)*	90 (-1)*
6	5 (+1)*	20:1 (-1)*	45 (+1)*	90 (-1)*
7	1 (-1)*	60:1 (+1)*	45 (+1)*	90 (-1)*
8	5 (+1)*	60:1 (+1)*	45 (+1)*	90 (-1)*
9	1 (-1)*	20:1 (-1)*	40 (-1)*	240 (+1)*
10	5 (+1)*	20:1 (-1)*	40 (-1)*	240 (+1)*
11	1 (-1)*	60:1 (+1)*	40 (-1)*	240 (+1)*
12	5 (+1)*	60:1 (+1)*	40 (-1)*	240 (+1)*
13	1 (-1)*	20:1 (-1)*	45 (+1)*	240 (+1)*
14	5 (+1)*	20:1 (-1)*	45 (+1)*	240 (+1)*
15	1 (-1)*	60:1 (+1)*	45 (+1)*	240 (+1)*
16	5 (+1)*	60:1 (+1)*	45 (+1)*	240 (+1)*

(Forma codificada)*

2.4 Métodos Analíticos

2.4.1 Massa molar (MM)

O método viscosimétrico é um método simples e rápido para a determinação da massa molar da quitosana (ROBERTS e DOMSZY, 1982). As constantes α e K na equação de Mark-Houwink foram utilizadas, adotando como sistema solvente soluções de ácido acético a 0,1 M e solução de cloreto de sódio 0,2 M. A viscosidade intrínseca é expressa conforme Equação 1:

$$[\eta] = K \times MM^\alpha = 1,81 \times 10^{-3} \times MM^{0,93} \quad (1)$$

2.4.2 Tensão de ruptura (TR) e Alongamento (A)

A TR e a percentagem de A ao ponto de ruptura foi medido pelo alongamento uniaxial da amostra em uma direção utilizando um Analisador de Textura (Stable Microsystems SMD, TA.XP2i, Reino Unido)

de acordo com a norma da ASTM D-882-02, (ASTM, 2001a), com uma célula de 50 N de carga. As amostras de filme foram cortados em 25 mm de largura e 100 mm de comprimento.

2.4.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada gravimetricamente, a 25°C, utilizando o método padrão ASTM E96/E96M-05 (ASTM, 2001b). Amostras de cada um dos filmes foram fixadas em células de permeação (diâmetro = 50 mm), contendo cloreto de cálcio anidro. Estas células foram colocadas em dessecadores à 25°C e 75% de umidade relativa. Através do aumento da massa de cloreto de cálcio anidro (medido em intervalos de 24 h por 7 dias), foi possível determinar o vapor de água transferida através do filme de acordo com a Equação 2.

$$PVA = \frac{M_{ab}}{t} \frac{L}{A \cdot \Delta P} \quad (2)$$

Os filmes elaborados a partir dos pós de mais baixa e mais elevada massa molar foram avaliados quanto a sua superfície através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 2 - Matriz de planejamento experimental para a reação de desacetilação e as respectivas massas molares.

Teste	Diâmetro da quitina (mm)	Relação NaOH:quitina (mL g ⁻¹)	Concentração de NaOH (%)	Tempo de reação (min)	Massa Molar (kDa)
1	1	20:1	40	90	195±5
2	5	20:1	40	90	202±4
3	1	60:1	40	90	176±1
4	5	60:1	40	90	193±6
5	1	20:1	45	90	160±1
6	5	20:1	45	90	161±3
7	1	60:1	45	90	154±7
8	5	60:1	45	90	159±4
9	1	20:1	40	240	191±2
10	5	20:1	40	240	192±3
11	1	60:1	40	240	142±1
12	5	60:1	40	240	152±2
13	1	20:1	45	240	144±1
14	5	20:1	45	240	156±1
15	1	60:1	45	240	101±1
16	5	60:1	45	240	112±2

*mean±standard error (n=3)

A análise de variância (ANOVA) foi realizada a fim de verificar a importância dos fatores sobre a resposta. Através desta, verificou-se que todos os efeitos principais foram significativos ($p \leq 0,05$) para a massa molar.

A fim de verificar como os parâmetros de reação afetaram na resposta foi utilizado um gráfico de Pareto, conforme mostrado na Figura 1.

3.1 Estudo da reação de desacetilação

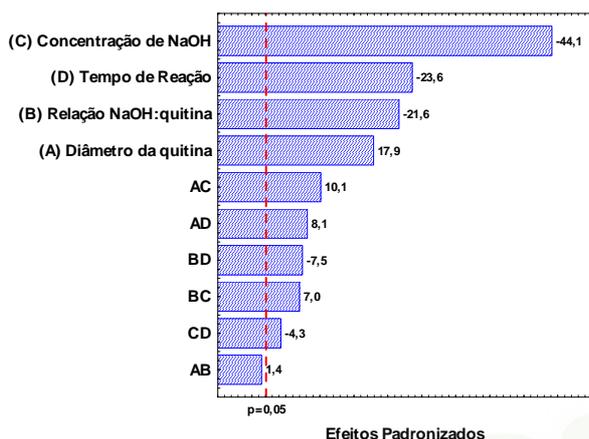
Um planejamento experimental fatorial (2^4) foi utilizado para avaliar os efeitos do diâmetro da quitina, relação de NaOH:quitina, a concentração de NaOH e o tempo de reação sobre a massa molar das amostras de quitosana. A Tabela 2 apresenta a matriz de planejamento experimental e os respectivos resultados de massa molar.

A Figura 1 mostra que todos os efeitos principais da reação de desacetilação foram significativos ao nível de 95% ($p \leq 0,05$).

Pode-se observar também que, um aumento na concentração de NaOH causou um decréscimo na massa molar da quitosana. Este comportamento pode ser explicado porque os grupos acetil da quitina não podem ser removidos a partir das cadeias de polissacarídeos, sem que ocorra a degradação

do polímero, resultando em despolimerização (PRASHANTH, KITTUR E THARANATHAN, 2002).

Figura 1 – Gráfico de Pareto para massa molar da quitosana.



O aumento do tempo de reação causou uma diminuição na massa molar da quitosana (Figura 1), provavelmente devido à degradação das cadeias de polímero. Chang et al. (1997), estudando a desacetilação heterogênea da quitina em solução alcalina também relatou que o tempo de reação e a concentração de NaOH afetam drasticamente a velocidade da reação, levando a um aumento da desacetilação do polímero, e consequentemente aumentando a degradação das cadeias.

O aumento da relação de NaOH:quitina levou a uma diminuição dos valores de massa molar (Figura 1). Isto ocorreu porque um excesso de NaOH provoca um deslocamento da reação em direção a formação dos produtos. Segundo Methacanon et al. (2003), este efeito leva a um aumento na taxa de reação.

O aumento no diâmetro da quitina aumentou a massa molar da quitosana (Figura 1). Sashiwa et al. (1991) sugere que a N-desacetilação ocorre preferencialmente na região amorfa de quitina, transcorrendo a partir da borda para o interior da região

cristalina. Esta afirmação explica o efeito positivo do diâmetro da quitina em relação os valores de massa molar.

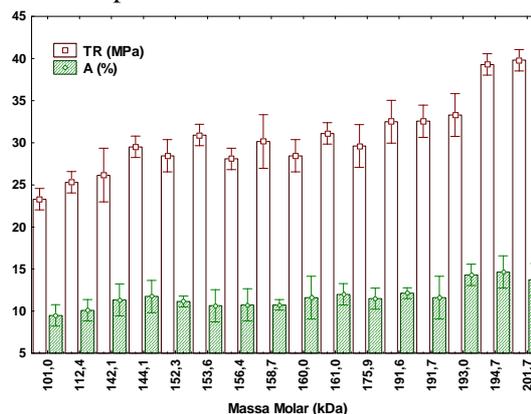
3.2 Avaliação das características dos filmes de quitosana produzidos a partir da matriz de planejamento experimental

As espessuras dos filmes de quitosana não apresentaram diferença significativa ao nível de 95% ($p > 0.05$), sendo o valor médio de $62 \pm 4 \mu\text{m}$ em todas as amostras.

TR, A e PVA são características utilizadas para descrever a forma como as propriedades mecânicas estão relacionadas com a estrutura química do polímero. TR indica a tensão de tração máxima que o filme pode suportar, o A é a alteração máxima no comprimento de uma amostra antes do rompimento e PVA é a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme (ASTM, 2001a,b).

As propriedades mecânicas (tensão de ruptura (TR) e de alongamento (A)) dos filmes de quitosana estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Gráfico das propriedades mecânicas (TR e A) em função da massa molar das quitosanas produzidas.



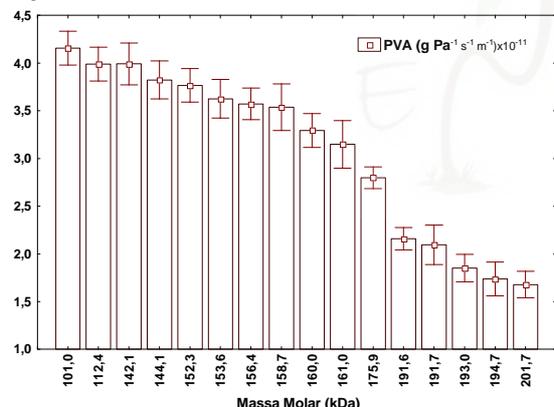
A Figura 2 mostra que a TR variou de $23,8 \pm 0,1$ a $39,2 \pm 0,1$ MPa, em função do aumento da massa molar da quitosana. Pode-se observar que a massa molar afeta a flexibilidade das cadeias em solução, e,

consequentemente, as propriedades físicas do filme. De acordo com Chen e Hwa (1996), a quitosana com baixa massa molar leva a filmes com menor tensão de ruptura.

Observa-se também que o aumento da massa molar causou um pequeno aumento no percentual de (A). Isto pode ser atribuído ao aumento no emaranhamento intermolecular durante a formação da película, resultando em melhor alongamento. De acordo com Hwang et al. (2003), as diferenças entre os valores de alongamento, se devem ao fato de que as propriedades físico-químicas dos filmes foram afetados pela estrutura do polímero.

A Figura 3 apresenta o gráfico da permeabilidade do vapor de água (PVA) dos filmes de quitosana.

Figura 3 – PVA dos filmes de quitosana em função da massa molar.

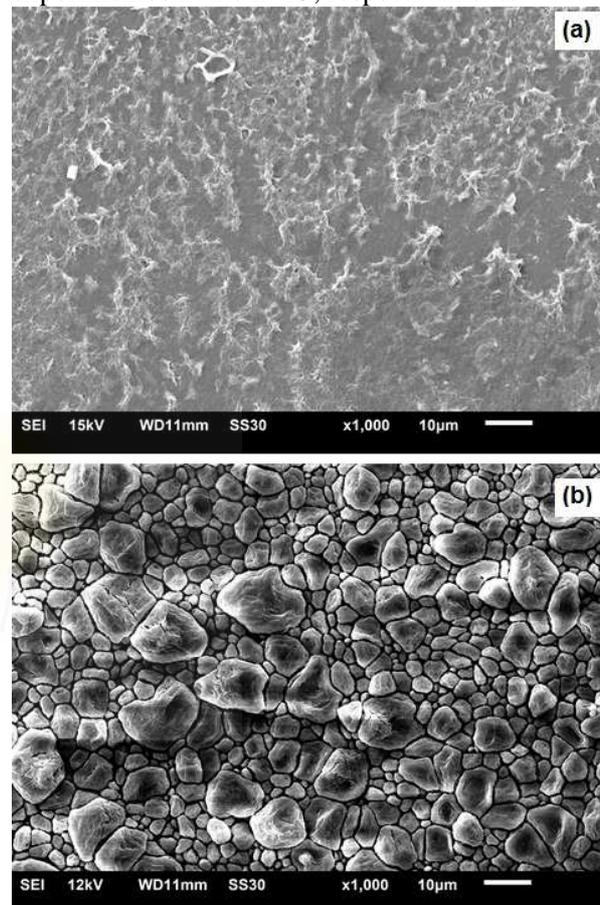


A Figura 3 mostra que a PVA variou de $1,6 \pm 0,2$ a $4,2 \pm 0,2$ $\text{g Pa}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^{-2} \times 10^{-11}$. Pode-se observar que o aumento da massa molar causou uma diminuição na PVA. Este mesmo comportamento foi observado por Leceta, et al. (2012) e Kerch e Korkhov (2011). Isto pode ser justificado devido à organização estrutural do polímero que quanto maior a cadeia polimérica, mais coesa é a estrutura do filme, dificultando a passagem de vapor de água através deste.

As Figuras 4 (a, b) apresentam as imagens de MEV dos filmes produzidos a partir do pó de quitosana de mais alta (202

kDa) e mais baixa massa molar (101 kDa), respectivamente.

Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura dos filmes elaborados a partir dos pós obtidos nos experimentos n° 2 e n° 15, respectivamente.



Pode-se observar na Figura 4a que o filme elaborado a partir do pó de quitosana de massa molar mais elevada (experimento n° 2) apresenta uma superfície mais coesa e contínua. Já o filme produzido a partir do pó de quitosana de menor massa molar (experimento n° 15) mostra uma superfície com protuberâncias e lacunas (Figura 4b), o que justifica a diminuição nos valores de tensão de ruptura e o aumento na permeabilidade ao vapor de água dos filmes elaborados com quitosana de menores massas molares.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, quitosanas com diferentes massas molares foram produzidas. A partir destas foram preparados filmes que foram caracterizados quanto as suas propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água. Os resultados mostraram que a massa molar das amostras de quitosana variaram de 101,0 a 202 kDa. Os filmes de quitosana apresentaram tensão de ruptura que variou de 23,2 a 39,8 MPa, alongamento de 8,7 a 15,7% e permeabilidade ao vapor de água de $1,6 \pm 0,2$ a $4,2 \pm 0,2 \text{ g Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1} \times 10^{-11}$. Estes resultados sugerem que a massa molar da quitosana utilizada na elaboração de filmes é um importante fator a ser considerado, pois as propriedades dos filmes apresentam grande dependência desta característica.

NOMENCLATURA

η	Viscosidade Intrínseca	mL/g
K	Constante dependente do sistema solvente/polímero (Equação 1)	mL/g
α	Constante dependente do sistema solvente/polímero (Equação 1)	adimensional
MM	Massa Molar	kDa
TR	Tensão de ruptura	MPa
A	Alongamento	%
PVA	Permeabilidade ao vapor de água	$\text{g.Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 10$
M_{ab}	Massa absorvida	g
t	Tempo	s

L	Espessura do filme	m
A	Área de permeação	m^2
ΔP	Variação de pressão	Pa

REFERÊNCIAS

- TOLAIMATE, A.; DESBRIÈRES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A.; VINCENDON, M. e VOTTERO P. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. **Polymer**, v. 41, p. 2463–2469, 2000.
- OTTØY, M. H.; VÅRUM, K. M.; CHRISTENSEN, B. E.; ANTHONSEN, M. W. e SMIDSRØD, O. Preparative and analytical size-exclusion chromatography of chitosans. **Carbohydrate Polymers**, v. 31, p. 253–261, 1996.
- CHEN, R. H. e HWA, H. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, p. 353–358, 1996.
- NO, H. K.; MEYERS, S. P.; PRINYAWIWATKUI, W. e XU, Z. Application of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: A review. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 87–100, 2007.
- FERNANDEZ-SAIZ, P.; LAGARON, J. M. e OCIO, M. J. Optimization of the biocide properties of chitosan for its application in the design of active films of interest in the food area. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 913–921, 2009.
- FERREIRA, C. O.; NUNES, C. A.; DELGADILLO; LOPES DA SILVA, J. A. Characterization of chitosan whey-protein

films at acid pH. **Food Research International**, v. 42, p. 807-813, 2009.

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J. e PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 749–753, 2007.

GALED, G.; MIRALLES, B.; PAÑOS, I.; SANTIAGO, A. e HERAS, A. N-Deacetylation and depolymerization reactions of chitin/chitosan: Influence of the source of chitin. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, p. 316–320, 2005.

BASKAR, D. e KUMAR, T. S. S. Effect of deacetylation time on the preparation, properties and swelling behavior of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 767–772, 2009.

MOURA, C. M.; MOURA, J. M.; SOARES, N. M. e PINTO, L. A. A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, p. 351–355, 2011.

ROBERTS, G. A. F. e DOMSZY, J. G. Determination of the viscometric constants for chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 4, p. 374–377, 1982.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard test methods for water vapor transmission of materials. Standard Designations: E96/E96M–05. In Annual book of ASTM, p. 406–413, 2001a.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Standard

D882–02. In Annual book of ASTM, p. 162–170, 2001b.

PRASHANTH, K. V. H.; KITTUR, F. S. e THARANATHAN, R. N. Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 27–33, 2002.

CHANG, K. L. B.; TSAI, G.; LEE, J. e FU, W. Heterogeneous N-deacetylation of chitin in alkaline solution. **Carbohydrate Research**, v. 303, p. 327–332, 1997.

METHACANON, P.; PRASITSILP, M.; POTHREE, T. e PATTARAARCHACHAI, J. Heterogeneous N-deacetylation of squid chitin in alkaline solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, p. 119–123, 2003.

SASHIWA, H.; SAIMOTO, H.; SHIGEMASA, Y.; OGAWA, R. e TOKURA. Distribution of the Acetamide Group in Partially Deacetylated Chitins. **Carbohydrate Polymers**, v. 16, p. 291–296, 1991.

HWANG, K. T.; KIM, J. T.; JUNG, S. T.; CHO, G. S. e PARK, H. J. Properties of Chitosan-Based Biopolymer Films with Various Degrees of Deacetylation and Molecular Weights. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 3476–3484, 2003.

LECETA, I.; GUERRERO, P.; IBARBURU, I.; DUEÑAS, M. T. e CABA, K. Characterization and antimicrobial analysis of chitosan-based films. **Journal of Food Engineering**, v. 116, p. 889–899, 2011.

KERCH, G. e KORKHOV, V. Effect of storage time and temperature on structure, mechanical and barrier properties of chitosan-based films. **European Food Research Technology**, v. 232, p. 17-22, 2011.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Capes, CNPq e Fapergs pelo auxílio financeiro.



AValiação DAS PROTEÍNAS DO HIDROLISADO ENZIMÁTICO DE FARELO DE SOJA SUBMETIDO À ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO

R. STROHER^{1*}, N. C. PEREIRA¹, G. M. ZANIN¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
*e-mail: raquel_stroher@hotmail.com

RESUMO

A hidrólise enzimática do farelo de soja é uma alternativa para o aproveitamento da proteína contida no farelo de soja e resulta em produto com potencial uso como ingrediente para alimentos à base de soja. Entretanto, o sabor amargo decorrente dessa reação de catálise ainda é considerado um obstáculo à aplicação generalizada desse ingrediente e deve ser investigado. O processo de adsorção com carvão ativado tem sido utilizado na remoção ou modificação de sabor e pode ser uma forma eficiente de remover esse sabor desagradável ao paladar humano. Diante do exposto, o presente trabalho teve por objetivo analisar, por meio de cromatografia líquida, as proteínas e aminoácidos do hidrolisado enzimático do farelo de soja o qual foi submetido ao tratamento com carvão ativado. O tratamento do hidrolisado foi realizado por meio da percolação do material por uma coluna contendo 5g carvão. As amostras, retiradas em intervalos de 15 minutos, foram analisadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência utilizando uma coluna de exclusão de tamanho. Os resultados obtidos indicam que a maior parte dos peptídeos do hidrolisado enzimático de farelo de soja está na faixa molecular entre 1000 e 65000 Da, que corresponde aos oligopeptídeos e aminoácidos livres. Concluiu-se ainda que o processo de adsorção com carvão ativado altera o teor de aminoácidos livres do hidrolisado devido à capacidade do material em adsorver compostos hidrofóbicos.

1 INTRODUÇÃO

O uso e produção de enzimas, em diferentes áreas da indústria de alimentos, mostram perspectivas futuras promissoras devido às várias características inerentes à ação das enzimas, que são compostos naturais, biodegradáveis e capazes de desempenhar reações específicas sem produzirem produtos secundários (SANTOS e FERRARI, 2005). Segundo Martins (2005), o uso de enzimas também é considerada a tecnologia mais adequada em relação aos

métodos químicos quando a aplicação é dirigida a fins nutricionais uma vez que confere a melhoria da qualidade nutricional e funcional de uma proteína.

Hrčková et al. (2002) observaram especificamente para a proteína de soja, que os hidrolisados produzidos tem várias aplicações em fórmulas nutricionais específicas para adultos, geralmente utilizados em combinação com outros hidrolisados de proteínas ou então com proteínas intactas. Sendo assim, modificações enzimáticas das proteínas de soja poderiam oferecer uma segunda ou terceira geração de produtos que

poderiam permitir uma gama ainda mais ampla da utilização dos mesmos. Segundo Hrčková et al. (2002), tal fato pode ser exemplificado pelo desenvolvimento de um produto com proteína de soja hidrolisada pela ação da pepsina, o qual poderia ser utilizado em substituição à clara do ovo.

O desenvolvimento de gosto amargo no decorrer da catálise é considerado uma desvantagem encontrada no processo de hidrólise enzimática. Acredita-se que tal fato decorra da exposição de aminoácidos hidrofóbicos ao ambiente aquoso, pois a massa molar dos peptídeos é tal que eles não podem se esconder dentro da molécula proteica, o que ocorreria normalmente na proteína intacta. A intensidade desse sabor depende do grau de hidrólise e da especificidade da protease, ou seja, do tamanho dos peptídeos gerados e da intensidade da quebra das ligações (HALL e AHMAD, 1992).

Salado (1997) observa que os hidrolisados enzimáticos de caseína e soja são frequentemente amargos, e os peptídeos que conferem esse sabor podem ser isolados. Os peptídeos com sabor amargo isolados de hidrolisado enzimático de soja, são principalmente os que contém 2, 3 ou 4 resíduos de aminoácidos, contendo principalmente leucina e fenilalanina. Arginina, fenilalanina, valina, leucina e isoleucina são aminoácidos amargos típicos com diferentes potência de amargor (TAMURA et al., 1990).

Desde que se sabe que os peptídeos amargos são produzidos durante a hidrólise enzimática, as primeiras tentativas feitas para reduzir a produção de peptídeos amargos durante o processo alteraram as enzimas e/ou as condições da reação (TAMURA et al., 1990). Alguns autores utilizaram a propriedade de adsorção do carvão ativo no tratamento de hidrolisados enzimáticos de diferentes fontes de proteína: para a adsorção

de compostos tóxicos ao metabolismo no tratamento do hidrolisado hemicelulósico de palha de arroz (MUSSATTO e ROBERTO, 2004); para a melhoria do sabor dos produtos no tratamento de hidrolisados enzimáticos de caseína (MURRAY e BAKER, 1952; COGAN et al., 1981); para a remoção de fenilalanina de hidrolisados enzimáticos de leite em pó (SOARES et al., 2004; SILVA et al., 2005), de hidrolisados enzimáticos de extrato protéico de fubá de milho (CAPOBIANGO, 2006) e de hidrolisados protéicos de feijão (LOPES JR, 2008).

Soares et al. (2004), visando o desenvolvimento de formulações dietéticas especiais para fenilcetonúricos, empregaram o carvão ativado para a remoção de fenilalanina (Phe) de hidrolisados enzimáticos de leite em pó. Foram testados os tratamentos em béquer e em coluna consituída por seringa descartável e a avaliação da remoção do aminoácido foi realizada por espectrofotometria derivada segunda. O carvão ativado mostrou-se eficaz na remoção de Phe (94 a 98%) dos hidrolisados enzimáticos produzidos, sendo que o tratamento em coluna foi mais vantajoso do que em béquer. Das condições testadas, o tratamento em coluna por corrida direta com 90g de carvão hidratado por grama de caseína, em seringa de 20 mL, propiciou elevada remoção de Phe (98%) e maior praticidade.

Desta forma, fica evidente que a obtenção de produtos com qualidade nutricional elevada e características organolépticas agradáveis ao consumidor é uma etapa importante na aplicação generalizada dos hidrolisados proteicos. A fim de conhecer a composição do ingrediente a ser direcionado a fins nutricionais, o presente trabalho avaliou os dados de cromatografia para o tratamento com carvão ativado investigando possíveis interações desses materiais com as proteínas e

aminoácidos presentes no hidrolisado enzimático de farelo de soja.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

2.2.1 Farelo de Soja

O farelo de soja desengordurado tostado utilizado nos experimentos possui um teor de 49% de proteína e foi cedido pela indústria de extração de óleos da Cocamar, situada em Maringá, Paraná.

Após a extração do óleo, o farelo foi submetido à dessolventização com vapor, ponto em que foi coletado para ser utilizado como substrato da reação enzimática deste trabalho. O material então coletado foi submetido ao processo de extração carboidratos por meio de solução etanólica a 70% (V/V) numa proporção de 1:4 (m/V). A mistura permaneceu em ebulição por 4 horas com agitação magnética. Após o término do processo e depois da secagem em estufa, o farelo possui em torno de 78% de proteína.

2.1.2 Enzima

A enzima utilizada na reação foi a Alcalase 2,4L®, que é fabricada pela Novozymes Latin America Ltda. Produzida por fermentação submersa de uma cepa selecionada do *Bacillus licheniformis*, é altamente eficiente na hidrólise de todos os tipos de proteínas. O principal componente enzimático, a Subtilisina A, é uma endoproteínase com condições ótimas de temperatura 55 e 70 °C, dependendo do tipo do substrato, e pH entre 6 e 8 (NOVO NORDISK A/S, 2002).

Segundo ainda informações da ficha técnica dessa enzima, ela pode ser inativada em 30 minutos na temperatura de 50 °C ou em temperatura mais alta quando o pH for de 4, e em 10 minutos na temperatura de 85 °C ou mais alta, quando o pH for igual a 8. No

entanto, a inativação é muito dependente do substrato (concentração do substrato, pH, etc.).

2.1.3 Carvão Ativado

O carvão ativado utilizado estava na forma granular, não-tratado e possuía granulometria situada na faixa de 1 a 2 mm. Para sua utilização nos ensaios, o material foi previamente lavado com água deionizada até a completa eliminação da coloração escura. Após este procedimento, o carvão foi submetido ao processo de secagem em estufa.

2.2 Métodos

2.2.1 Hidrólise Enzimática do Farelo de Soja

A reação de hidrólise enzimática do farelo de soja seguiu algumas condições da metodologia proposta por Stenzel (2007). As dispersões foram preparadas a uma concentração de substrato de 10% (m/v), e a enzima Alcalase 2,4L® foi acrescentada ao meio reacional a uma concentração de 1% proteína enzimática/proteína contida no farelo de soja.

A reação foi realizada no pH da suspensão, que era próximo de 6,5, e as dispersões foram mantidas em uma incubadora a 60 °C e 100 rpm por 2 horas. A reação foi finalizada com a imersão dos recipientes em um banho termostático ajustado a 90 °C por 15 minutos, para a inativação da enzima e assim encerrar a atividade catalítica enzimática. Ao final desse procedimento, o material era filtrado.

2.2.2 Tratamento do Hidrolisado com Carvão Ativado

O hidrolisado de farelo de soja foi submetido ao tratamento com carvão ativado com o intuito de reduzir o sabor amargo consequente da reação de hidrólise. A metodologia utilizada baseou-se na descrita

por Soares et al., (2004) com algumas adaptações.

O tratamento do hidrolisado foi realizado por meio da percolação do material por uma coluna contendo 5g carvão ativado e, filtro de nylon e algodão como suportes. As amostras eram retiradas em tempos de 15 minutos.

2.2.3 Determinação do Perfil Cromatográfico

As amostras foram analisadas utilizando-se a cromatografia líquida de exclusão de tamanho (SE-HPLC) por meio da coluna Superdex 20010/300 GL.

A fase móvel, mantida em um fluxo de 0,25 mL/min, era constituída por tampão fosfato de sódio 50 mM, pH 7, contendo NaCl 0,15 M. O volume de injeção das amostras era de 25 µL e a detecção feita no UV-Vis no comprimento de onda de 214 nm.

As amostras foram centrifugadas, para posteriormente serem diluídas com água mili-Q® na proporção de 1:2 e, em seguida, filtradas em filtro de 0,22 µm.

O teor de proteína solúvel foi determinado a partir da concentração de proteína em solução, obtida por meio do Método de Lowry (LOWRY et al., 1951). As leituras das absorvâncias foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1601PC a 625 nm, comparando-se os valores com a curva padrão de concentração de proteína construída a partir de uma solução de albumina bovina com concentração 2 mg/mL.

2.2.4 Determinação do Teor de Aminoácidos Livres

As análises para a determinação do teor de aminoácidos livres foram realizadas por meio de cromatografia de troca iônica e reação dos aminoácidos com ninidrina, pos-coluna (BLACKBURN, 1978) em autoanalisador de aminoácidos Beckman, modelo 406, (Goldsystem). O equipamento e constituído por uma coluna de 200 mm de

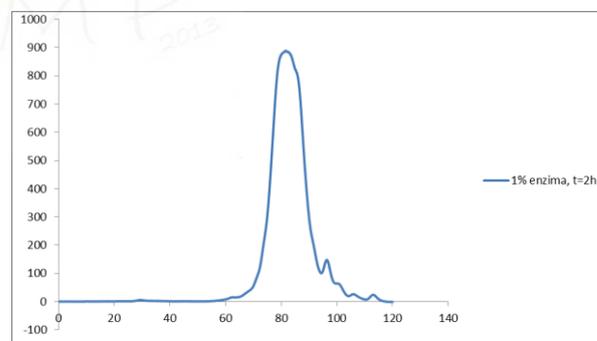
comprimento contendo resina de troca iônica de sódio operando em condições para hidrolisados proteicos, definidas pelo fabricante.

3 RESULTADOS E DISCUSSAO

Por meio das análises de cromatografia líquida, foi possível obter o perfil peptídico do hidrolisado enzimático de farelo de soja. A Figura 1 representa composição dos peptídeos desse hidrolisado.

A maior parte desses peptídeos esta na faixa molecular entre 1000 e 65000 Da, que corresponde aos oligopeptídeos (até 30 resíduos de aminoácidos) e aminoácidos livres.

Figura 1: Perfil peptídico do hidrolisado enzimático de farelo de soja utilizando 1% de enzima e 2 horas de reação.



Para a avaliação do tratamento do hidrolisado com carvão ativado, analisou-se a concentração de proteína em solução por meio da área do maior pico cromatográfico correspondente ao tempo de retenção de 81 minutos.

Avaliou-se o teor de proteínas do maior pico cromatográfico das amostras por meio do método de Lowry (LOWRY et al., 1951). Comparou-se o teor de proteína de cada amostra com o teor de proteína da amostra inicial (tempo zero). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados cromatográficos do tratamento com carvão ativado.

Tempo de Retirada das Amostras (h)	Teor de Proteínas do Pico (%)	Diferença (%)
0	96,978	-
0,25	82,306	14,672
0,5	84,355	12,263
0,75	85,588	11,390
1	87,458	9,520
1,25	89,188	7,790
1,5	91,542	5,436
1,75	93,372	3,606
2	93,441	3,537
2,5	95,847	1,131
3	96,887	0,091

Verifica-se que houve diferença no teor de proteína pico cromatográfico analisado devido a presença de interações entre os poros do carvão e os aminoácidos de tamanho entre 1000 e 65000 Da. Também existe a possibilidade da ocorrência de interações com os aminoácidos livres das amostras.

Sendo assim, procedeu-se a análise para a determinação dos aminoácidos livres e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados obtidos na análise cromatográfica para a determinação do teor de aminoácidos livres presentes nas amostras de hidrolisado de farelo de soja submetido ao tratamento com carvão ativado.

Aminoácido (%)	Tempo de Retirada das Amostras (h)										
	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,50	3,00
asp	0,398	0,366	0,268	0,258	0,266	0,297	0,294	0,342	0,298	0,348	0,313
glu	0,923	0,840	0,758	0,749	0,755	0,801	0,778	0,853	0,767	0,848	0,791
ser	0,330	0,378	0,200	0,270	0,290	0,300	0,280	0,310	0,310	0,280	0,380
gly	0,290	0,250	0,110	0,180	0,190	0,210	0,190	0,210	0,220	0,200	0,290
his	0,092	0,091	0,075	0,080	0,081	0,087	0,085	0,077	0,082	0,085	0,077
arg	0,206	0,226	0,241	0,195	0,256	0,221	0,210	0,338	0,207	0,270	0,279
thr	0,248	0,294	0,270	0,288	0,289	0,238	0,232	0,308	0,214	0,298	0,275
ala	0,522	0,460	0,403	0,364	0,345	0,379	0,368	0,411	0,391	0,385	0,407
pro	0,511	0,459	0,348	0,347	0,376	0,436	0,420	0,453	0,412	0,416	0,423
tyr	0,185	0,149	0,100	0,083	0,167	0,121	0,113	0,134	0,119	0,110	0,114
val	0,710	0,720	0,550	0,560	0,584	0,660	0,680	0,595	0,690	0,690	0,830
met	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
cys	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ile	0,381	0,425	0,325	0,330	0,451	0,416	0,384	0,408	0,380	0,399	0,400
leu	0,790	0,782	0,590	0,537	0,753	0,707	0,723	0,771	0,717	0,786	0,785
phe	0,065	0,098	0,066	0,041	0,061	0,082	0,074	0,085	0,077	0,080	0,076

Pelos resultados da Tabela 2, observou-se que os aminoácidos essenciais presentes em maiores quantidades foram ácido glutâmico (0,840%), leucina (0,782%) e

isoleucina (0,425%). Os aminoácidos metionina e cistina não foram detectados.

Apesar de alguns aminoácidos estarem presentes em menor quantidade o hidrolisado de farelo de soja submetido ao tratamento

com carvão ativado apresentou os aminoácidos essenciais aos seres humanos.

Segundo Soares (2008), os principais aminoácidos responsáveis pelo sabor amargo são a fenilalanina, a tirosina, a arginina, a leucina, a isoleucina, a valina, a metionina e a histidina. Ao submeter o hidrolisado enzimático de farelo de soja ao processo de adsorção com carvão ativado, verificou-se uma diminuição do teor de todos esses aminoácidos de sabor amargo.

Stroher et al. (2011) detectaram mudanças nas características sensoriais do hidrolisado enzimático de farelo de soja tratado com carvão ativado. A diminuição do teor de proteína solúvel bem como do teor de aminoácidos possivelmente favoreceu a redução do o amargor residual decorrente da reação de hidrólise enzimática de forma a melhorar a aceitabilidade desse produto.

Santos et al. (2010) produziram farinha de soja hidrolisada com as enzimas α -amilase, Alcalase e flavourzyme, e obtiveram um alimento de excelente qualidade protéica, com quantidades elevadas de aminoácidos essenciais (principalmente treonina, lisina, triptofano e leucina) e não essenciais como o ácido aspártico, arginina, prolina, ácido glutâmico e serina. Observa-se que os aminoácidos essenciais presentes em maiores quantidades foram a treonina (0,2887 %), a lisina (0,0966 %), triptofano (0,0879 %) e a leucina (0,0864 %). Já os aminoácidos presentes com menores valores foram metionina (0,0433 %), isoleucina (0,0489) e histidina (0,0499 %).

Salado (1997) sugeriu que a capacidade do carvão ativado em adsorver compostos hidrofóbicos poderia ser utilizada em métodos para remover o amargor consequente da hidrólise enzimática. Stroher et al. (2011) constataram que o tratamento do hidrolisado com carvão ativado modificou sensorialmente as características da formulação preparada utilizando o hidrolisado. Sendo assim, é

possível afirmar que a diminuição do teor de proteína obtido na Tabela 1 pode ser relacionada à capacidade do carvão ativado em adsorver aminoácidos hidrofóbicos, o que conferiu modificações nas características sensoriais de uma formulação preparada a partir desse hidrolisado.

Stroher et al. (2011) destacam a potencialidade do hidrolisado de farelo de soja obtido via enzimática na produção de alimentos destinados ao consumo humano. Pelos dados da Tabela 1, é possível afirmar que o hidrolisado enzimático, mesmo após o

O hidrolisado enzimático de farelo de soja submetido ao tratamento com carvão ativado pode ser considerado uma fonte de aminoácidos para a produção de alimentos à base de soja.

4 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos, é possível afirmar que o processo de adsorção pelo carvão ativado ao qual o hidrolisado foi submetido diminui o teor dos aminoácidos responsáveis pelo sabor amargo do produto.

Conclui-se que o processo de adsorção com carvão ativado é eficiente a medida que fornece a possibilidade de utilização do hidrolisado produzido na formulação de alimentos a base de soja destinados ao consumo humano.

5 REFERÊNCIAS

BLACKBURN, S. Sample Preparation and Hydrolytic Methods. In: Amino Acid Determination Methods and Techniques. New York: Marcel Vekkei Inc., p. 7-37, 1978

CAPOBIANGO, M. Extração das Proteínas do Fubá de Milho e Obtenção de Hidrolisados Protéicos com Baixo Teor de Fenilalanina. Dissertação de Mestrado - Faculdade de

Farmácia/UFMG, Belo Horizonte – MG,
79p., 2006.

COGAN, et al. Debittering and Nutritional
Upgrading of Enzymic Casein Hydrolyzates.
J. Sci. Food Agric., v. 32, p. 459-466, 1981.

HALL, G. M.; AHMAD, N. H. Functional
Properties of Fish-Protein Hydrolysates. In:
HALL, G. M. ed. Fish Processing
Technology. Glasglow: Blackie Academic &
Professional, p. 249-274, 1992.

HRČKOVÁ, et al. Enzymatic Hydrolysis of
Defatted Soy Flour by Three Different
Proteases and Their Effect on The Functional
Properties of Resulting Protein Hydrolysates.
Czech J. Food Sci., v. 20, n. 1, p. 7-14, 2002.

LOPES Jr., C. O. Extração Protéica e
Obtenção de Hidrolisados Protéicos de Feijão
com Baixo Teor de Fenilalanina. Dissertação
de Mestrado – Faculdade de
Farmácia/UFMG, Belo Horizonte, MG, 81p.,
2008.

LOWRY, et al. “Protein Measurement with
the Folin Phenol Reagent”. J. Biol. Chem., v.
193, n. 1, p. 265-275, 1951.

MARTINS, M. T. S. Caracterização Química
e Nutricional de Plasteína Produzida a Partir
de Hidrolisado Pancreático de Isolado
Protéico de Soja. Ciênc. Tecnol. Aliment.,
Campinas, v. 25, n. 4, p. 683-690, out./dez.
2005.

MURRAY, T. K.; BAKER B. E. Studies on
Protein Hydrolysis: I. Preliminary
Observations on the Taste of Enzymic Protein
Hydrolyzates. J. Sci. Food Agric., v. 3, p.
470-475, 1952.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C.
Avaliação de Diferentes Tipos de Carvão

Ativo na Destoxificação de Hidrolisado de
Palha de Arroz para Produção de Xilitol.
Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v. 24, n.
1, p. 94-100, jan./mar. 2004.

NOVO NORDISK A/S. Ficha Técnica -
Alcalase® de Grau Alimentício. Enzyme
Process Division. 4 p. 2002.

SALADO, G. A. Resposta Nutricional e
Pacientes Hospitalizados Tratados com Dieta
Formulada de Hidrolisado Protéico de Soja.
Tese de Doutorado - FEA/UNICAMP,
Campinas – SP, 181p., 1997.

SANTOS, R. D.; FERRARI, R. A. Extração
Aquosa Enzimática de Óleo de Soja. Ciênc.
Tecnol. Aliment., Campinas, v. 25, n. 1, p.
132-138, jan./mar. 2005.

SANTOS, R. E.; GROFF, A. M. ASSAD, N.
“Teores de Proteína Solúvel e Aminoácidos
Livres em Farinha de Soja Hidrolisada com
Enzimas”. V EPCT Encontro de Produção
Científica e Tecnológica - FECILCAM 2010.
Disponível em: <
[http://www.fecilcam.br/nupem/anais_v_epct/
PDF/engenharias/01_SANTOS_%20GROFF
_ASSAD.pdf](http://www.fecilcam.br/nupem/anais_v_epct/PDF/engenharias/01_SANTOS_%20GROFF_ASSAD.pdf)>. Acessado em 18 de Agosto de
2013.

SILVA, et al. Emprego da Pancreatina
Imobilizada no Preparo de Hidrolisados de
Soro de Leite com Teor Reduzido de
Fenilalanina. Alim. Nutr., Araraquara, v. 16,
n. 1, p. 21-31, jan./mar. 2005.

SOARES, et al. Emprego do Carvão Ativado
Para a Remoção de Fenilalanina de Leite em
Pó. Bol. Centro Pesq. Proc. Alim., Curitiba, v.
22, n. 1, p. 65-84, 2004.

SOARES, A. K. M. C. Aminoácidos.
Universidade Potiguar – UnP, Bioquímica
(2008). Disponível em:

<<http://www.scribd.com/doc/2216509/Estudo-Dirigido-Aminoacidos>>. Acessado em 13 de Agosto de 2013.

STENZEL, M. Solubilização Enzimática de Proteína do Farelo de Soja e Caracterização Funcional dos Hidrolisados Formados. Tese de Doutorado - PEQ/UEM, Maringá – PR, 136p., 2007.

STROHER, et al. Remoção do Sabor Amargo do Hidrolisado de Farelo de Soja Utilizando Carvão Ativado. In: XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Vassouras. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro 2011.

TAMURA, et al. Practical Debittering Using Model Peptides and Related Compounds. Agric. Biol. Chem., v. 54, p. 41-51, 1990.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

PREVISÃO DA RETENÇÃO GASOSA GLOBAL EM BIORREATORES PNEUMÁTICOS DE CIRCULAÇÃO INTERNA POR FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

G. Y. RODRIGUEZ^{1*}, R. BÉTTEGA¹, A. C. BADINO¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
*e-mail: guilherme.ry@gmail.com

RESUMO

Os biorreatores pneumáticos são equipamentos industriais isentos de partes móveis que têm a finalidade de converter matérias-primas em produtos de interesse comercial utilizando enzimas ou células. A agitação e a mistura são realizadas exclusivamente pela injeção de ar (ou outro gás) na parte inferior desses sistemas. Biorreatores de circulação interna (*airlift*) possuem anteparos que induzem a recirculação do meio, contribuindo para a homogeneização das fases e componentes. Considerando os estudos experimentais conduzidos no DEQ/UFSCar, a escassez de trabalhos científicos nacionais relacionados com a Fluidodinâmica Computacional (CFD) aplicada à biorreatores e a necessidade de aprimorar a modelagem da fluidodinâmica de sistemas pneumáticos, no presente trabalho foi simulado numericamente o escoamento em biorreatores *airlift* de 5 L do tipo cilindros concêntricos e *split* no intuito de se estimar a retenção gasosa global desses sistemas aplicando estratégias de média espacial e temporal. Foi empregado o pacote comercial ANSYS[®] para a realização das simulações numéricas, implementando-se para tal fim um modelo euleriano multifásico para o sistema água-ar. Os resultados simulados de retenção gasosa foram comparados com dados experimentais da literatura. Resultados preliminares indicaram que o modelo e o procedimento numérico adotado foram capazes de representar o comportamento fluidodinâmico do sistema para baixas a moderadas condições de alimentação de ar.

1 INTRODUÇÃO

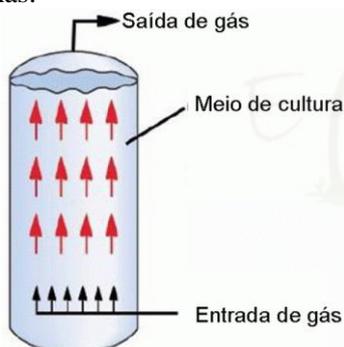
Os biorreatores são equipamentos industriais que têm a finalidade de converter matérias-primas em produtos de interesse comercial utilizando enzimas ou células. Esses equipamentos operam de forma a manter um ambiente físico e químico adequado, ajustando e mantendo valores de pH, temperatura, concentração de nutrientes e de oxigênio dissolvido, a fim de que o produto de interesse seja gerado satisfatoriamente.

Os biorreatores pneumáticos são caracterizados pela ausência de partes móveis (trabalho de eixo) para promover a mistura do sistema reacional. A homogeneização é feita exclusivamente através da injeção de gás, em geral ar ou ar enriquecido com oxigênio em cultivos aeróbios. A injeção é realizada por via de um aspersor na base da coluna. Essa modalidade de biorreator, comparativamente com o modelo convencional tipo tanque agitado e aerado, é capaz de transferir oxigênio com menor consumo de energia, além de facilitar fatores relacionados à

implementação do sistema, como o projeto, construção e aumento de escala.

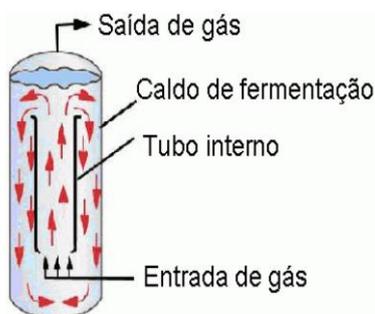
Enquanto um biorreator tipo coluna de bolhas (Figura 1) opera exclusivamente com a gaseificação do meio de cultivo, os modelos da categoria *airlift* são projetados para que o fluido recircule pelo sistema, ocorrendo então duas regiões distintas: região de subida (*riser*) e região de descida (*downcomer*) (CHISTI, 1989). As Figuras 2 e 3 ilustram simplificada os biorreatores *airlift* de cilindros concêntricos e *airlift* tipo *split*. De acordo com Merchuk (2003), os biorreatores pneumáticos possuem aplicações no tratamento de efluentes e em processos bioquímicos diversos.

Figura 1 - Esquema simplificado de um biorreator pneumático do tipo coluna de bolhas.



Fonte: CERRI (2005).

Figura 2 - Esquema simplificado de um biorreator pneumático do tipo *airlift* de cilindros concêntricos.



Fonte: CERRI (2005).

Figura 3 - Esquema simplificado de um biorreator pneumático do tipo *airlift split*.



Fonte: CERRI (2005).

São encontrados processos de desnitrificação, remoção de corantes em efluentes de indústrias têxteis, retirada de compostos fenólicos, oxidação de nitritos a nitratos, bio-oxidação de minerais, produção de enzimas por fermentação, cultura de algas, etc. O mesmo autor cita que o estudo da fluidodinâmica em biorreatores pneumáticos tem um grande apelo tecnológico, sendo um critério essencial na comparação entre sistemas.

1.1 Principais variáveis e parâmetros de desempenho

A vazão específica de ar (ϕ) é definida como sendo o quociente entre a vazão volumétrica de gás injetado (Q_G) e o volume da fase líquida (V_L), conforme mostra a Equação 1. A unidade mais usada para ϕ é min^{-1} , sendo que na terminologia tradicional denota-se por "vvm" (vazão de gás por volume de meio).

$$\phi = \frac{Q_G}{V_L} \quad (1)$$

A retenção gasosa global ($\bar{\alpha}$) corresponde à fração de ar presente na dispersão após a aeração. É o quociente entre o volume de gás (V_G) e o volume da dispersão

(V_L+V_G) , conforme apresentado na Equação 2.

$$\bar{\alpha} = \frac{V_G}{V_L + V_G} \quad (2)$$

1.2 Objetivo

Considerando a importância da quantidade de ar retida na dispersão em cultivos submersos e aerados, o objetivo deste trabalho foi modelar a fluidodinâmica, bem como utilizar o modelo proposto para prever a retenção gasosa global ($\bar{\alpha}$) em biorreatores de circulação interna de 5 L (escala de bancada), utilizando água destilada como fase líquida sob diferentes vazões de alimentação de ar. Adotou-se 2 geometrias: *airlift* de cilindros concêntricos e *airlift* tipo *split*. Foi empregada a técnica de CFD para resolver as equações governantes e fornecer perfis transientes e espaciais de retenção gasosa para cada condição de alimentação de ar, que foi variada de 1 a 10 vvm. Os valores previstos pelo modelo foram confrontados com resultados experimentais obtidos por Thomasi (2010). Esse trabalho é parte integrante de uma linha de pesquisa que objetiva avaliar o desempenho de biorreatores pneumáticos de diferentes geometrias operando com diferentes fluidos.

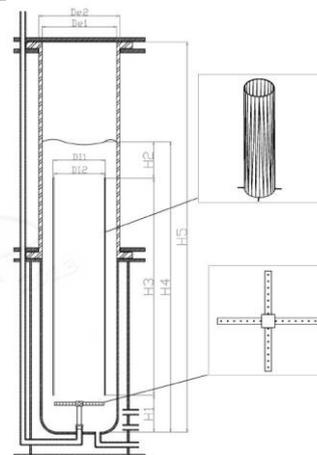
2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Aparatos experimentais

Os aparatos experimentais utilizados estão apresentados no trabalho de Thomasi (2010). Foram estudadas 2 configurações de biorreatores pneumáticos *airlift*: cilindros concêntricos (Figura 4) e *split* (Figura 5). Ambos operaram com 5 L com água destilada. O primeiro apresenta um tubo interno concêntrico à parede externa, sendo que o segundo dispõe de um anteparo que divide o sistema em 2 regiões. Ambos os modelos foram construídos de forma que o líquido e o gás recirculem pelo sistema a fim

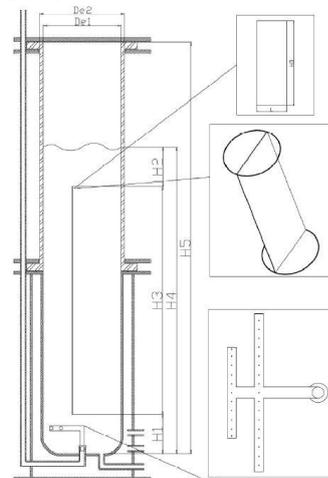
de promover melhor agitação e mistura do meio. Possuem uma base circular de 12,5 cm de diâmetro e altura de líquido de 45 cm. O ar é injetado na base da coluna através de aspersor do tipo cruzeta, no caso do *airlift* de cilindros concêntricos, e do tipo espinha de peixe, para o sistema *airlift split*. O aspersor do tipo cruzeta possui 84 orifícios de 500 μm de diâmetro, espaçados igualmente em 5 mm, conforme ilustra a Figura 6. O aspersor do tipo espinha de peixe dispõe de 78 orifícios de 500 μm com espaçamento variável (Figura 7).

Figura 4 - Esquema do biorreator *airlift* do tipo cilindros concêntricos.



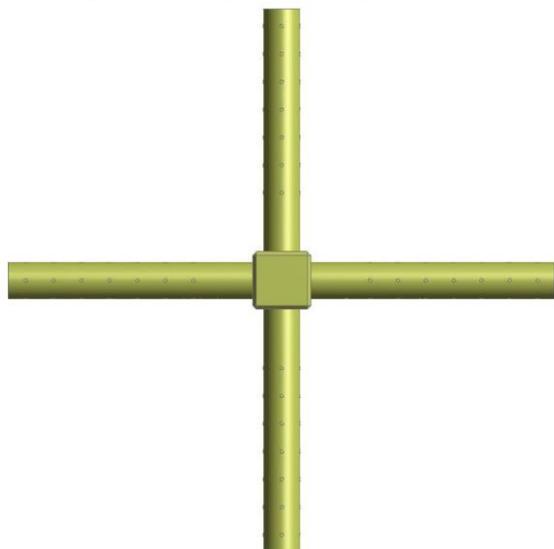
Fonte: THOMASI (2010).

Figura 5 - Esquema do biorreator *airlift* do tipo *split*.



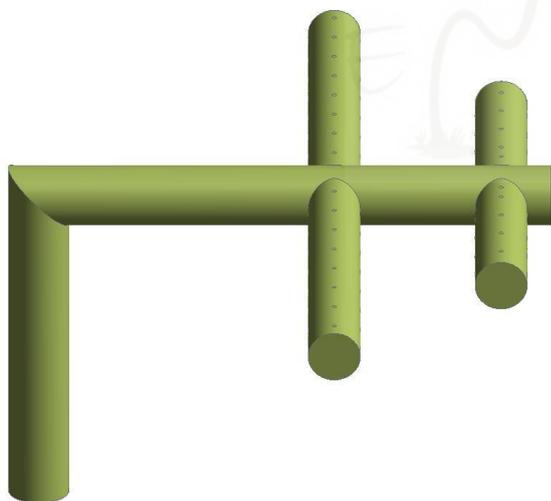
Fonte: THOMASI (2010).

Figura 6 - Aspersor do tipo cruzeta.



Fonte: AUTOR (2013).

Figura 7 - Aspersor do tipo espinha de peixe.



Fonte: AUTOR (2013).

2.2 Software

Foi empregada a suíte de aplicativos ANSYS® para gerar a geometria do sistema e as malhas computacionais, bem como resolver as equações hidrodinâmicas resultantes dos balanços de massa e de quantidade de movimento. As simulações

numéricas foram conduzidas no *software* comercial ANSYS CFX® v. 14.0.

2.3 Hardware

As simulações foram conduzidas em um servidor especializado em cálculos de CFD, com 2 processadores Intel Xeon (12 núcleos por processador), 16 Gb de memória RAM e placa de vídeo QUADRO PNY 1Gb.

2.4 Geometria

A geometria computacional dos biorreatores *airlift* foi gerada no *software* ANSYS Design Modeler®. As Figuras 8 e 9 mostram a geometria referente ao *airlift* tipo cilindros concêntricos e ao *split*, respectivamente.

Figura 8 - Geometria computacional do biorreator *airlift* do tipo cilindros concêntricos.



Fonte: AUTOR (2013).

Figura 9 - Geometria computacional do biorreator *airlift* do tipo *split*.



Fonte: AUTOR (2013).

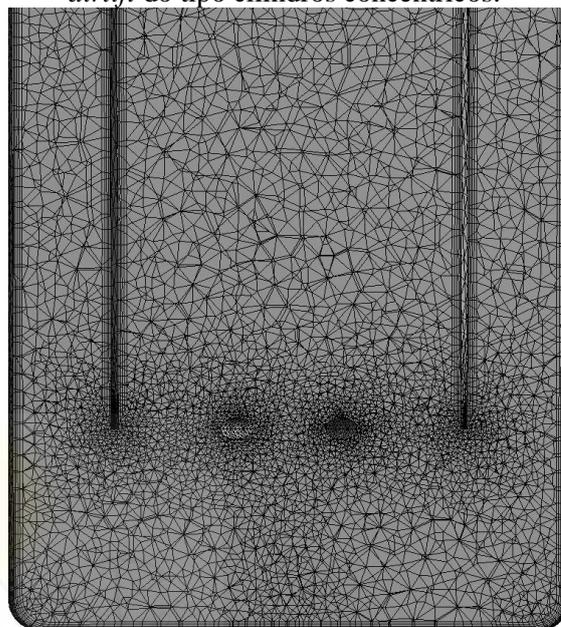
A fim de reduzir o esforço computacional no momento da simulação numérica, foi considerada a hipótese de simetria planar, isto é, foi assumido que o escoamento é simétrico a um determinado plano.

2.5 Malha

Por ser mais versátil, uma malha com elementos de volume tetraédricos foi escolhida para se ter refinamento necessário em torno do aspersor, tal como recomendado por Blazej et al. (2004). Hekmat et al. (2010) também adotaram a mesma estratégia de malha. Após testes preliminares de convergência em malha e busca na literatura, foram utilizados aproximadamente 300.000 elementos (54.000 nós), com espaçamento

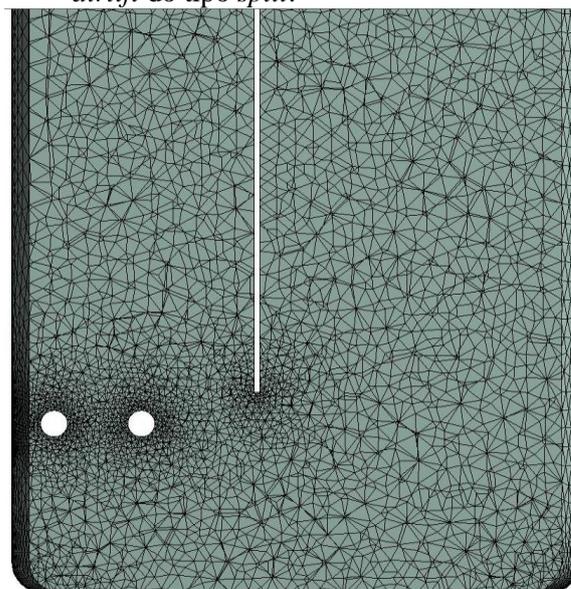
máximo entre nós de 5 mm, conforme ilustrado nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 - Detalhe da malha computacional na base do biorreator *airlift* do tipo cilindros concêntricos.



Fonte: AUTOR (2013).

Figura 11 - Detalhe da malha computacional na base do biorreator *airlift* do tipo *split*.



Fonte: AUTOR (2013).

2.6 Equações e hipóteses

A abordagem Euler-Euler foi adotada por ser computacionalmente menos onerosa e fornecer resultados satisfatórios. No intuito de se ter duas fases bem definidas, optou-se pelo modelo compartimentado heterogêneo (cada fluido possui seu próprio campo de velocidade e pressão). A água foi definida como fluido contínuo e o ar como fluido disperso presente na forma de bolhas de 5 mm de diâmetro médio.

A fim de se obter a curva de retenção gasosa global em função da vazão específica de ar, foram realizados 2 ensaios computacionais para cada vazão na faixa de 1 a 10 vvm: 1 em regime permanente e 1 em regime transiente. Cada resultado convergido em regime permanente foi utilizado como condição inicial para o respectivo cálculo em regime transiente. Esse procedimento evita problemas de convergência inicial e pode ser adequado para o estudo e monitoramento de variáveis globais. Obteve-se a retenção gasosa global pela aplicação do Teorema do Valor Médio, isto é, por via da avaliação da média espacial e temporal.

A turbulência foi proposta seguindo o modelo SST (*Shear Stress Transport*). A condição de contorno imposta entre a interface dispersão-gás no topo das 2 geometrias abordadas foi a *degassing condition*. Essa hipótese, assume que a interface é uma parede rígida (sem atrito) para o líquido e uma condição de saída para o gás.

O critério de convergência estipulado foi RMS (*Root Mean Square*) $\leq 10^{-4}$, suficiente para o estudo e monitoramento de variáveis globais.

As principais equações de transferência de movimento entre as fases água-ar foram as seguintes:

2.6.1 Força de arraste (GRACE et al., 1976)

A força de arraste ou de resistência age paralelamente à direção do escoamento,

porém em sentido oposto. Para diâmetros convencionais de bolha (entre 3 e 6 mm), o modelo de Grace et al. (1976) pode ser usado satisfatoriamente para se calcular o coeficiente de arraste (C_D). Além disso, a escolha dessa correlação foi motivada pelo fato da mesma considerar a deformação da bolha conforme o regime de escoamento. A Equação 3 apresenta o cálculo do coeficiente de arraste para uma bolha de formato elipsoidal.

$$C_D^{el} = \frac{4}{3} \frac{g d_b |\rho_L - \rho_G|}{v_\infty^2 \rho_L} \quad (3)$$

2.6.2 Força de sustentação (TOMIYAMA, 1998)

A força de sustentação age perpendicularmente à direção do escoamento quando se trata de objetos assimétricos, como bolhas que se deformam. A correlação de Tomiyama (1998) pode ser empregada no cálculo do coeficiente de sustentação (C_L) para diâmetros de bolha entre 3 a 6 mm (Equação 4). Além disso, ela também considera a deformação das bolhas conforme o regime de escoamento. Pode-se observar que na Equação 4, C_L é uma função do número de Eotvos modificado (Eo') que relaciona forças de empuxo e forças de tensão superficial.

$$C_L = \begin{cases} \min[0.288 \tanh(0.121 \text{Re}_p, f(Eo'))] & Eo' \leq 4 \\ f(Eo') & 4 < Eo' \leq 10 \\ -0.27 & 10 < Eo' \end{cases}$$

$$f(Eo') = 0.00105 Eo'^3 - 0.0159 Eo'^2 - 0.0204 Eo' + 0.474$$

$$Eo' = \frac{g(\rho_L - \rho_G)d_H^2}{\sigma} \quad d_H = d_p (1 + 0.163 Eo'^{0.757})^{1/3}$$

$$Eo = \frac{g(\rho_L - \rho_G)d_p^2}{\sigma} \quad (4)$$

2.6.3 Força devida à dispersão turbulenta (LOPEZ DE BERTODANO, 1991)

A força de dispersão turbulenta (M^{DT}) ocorre devido ao transporte da fase dispersa por meio dos vórtices formados pela turbulência na fase líquida (SILVA JÚNIOR, 2011). Em geral, a correlação de Lopez de Bertodano (1991) (Equação 5) fornece bons resultados na predição de M^{DT} em escoamentos com bolhas de tamanhos médios (~3 a 6 mm).

$$M_L^{DT} = -M_G^{DT} = -C_{DT} \rho_L k_L \nabla \alpha_L \quad (5)$$

2.6.4 Turbulência induzida pela fase dispersa (SATO et al., 1981)

A turbulência induzida pela fase dispersa foi calculada de acordo com o modelo proposto por Sato et al. (1981), representado pela Equação 6, através da definição do conceito de viscosidade turbulenta induzida pelas bolhas (SILVA JÚNIOR, 2011).

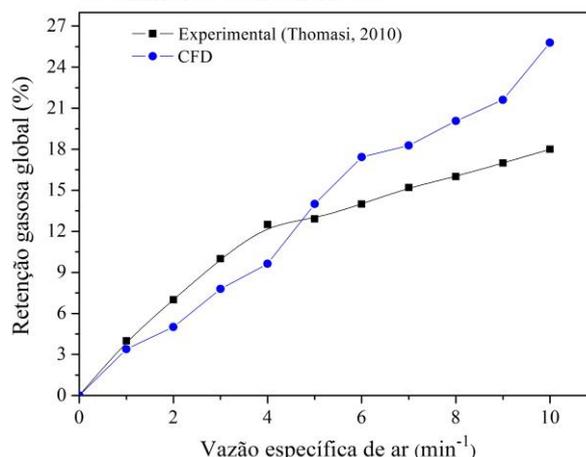
$$\mu_{TB} = C_{\mu P} \rho_L \alpha_G d_P |\mathbf{v}_G - \mathbf{v}_L| \quad (6)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 12 e 13 apresentam os perfis de retenção gasosa global em função da vazão específica de ar para os biorreatores *airlift* do tipo cilindros concêntricos e *split*, respectivamente.

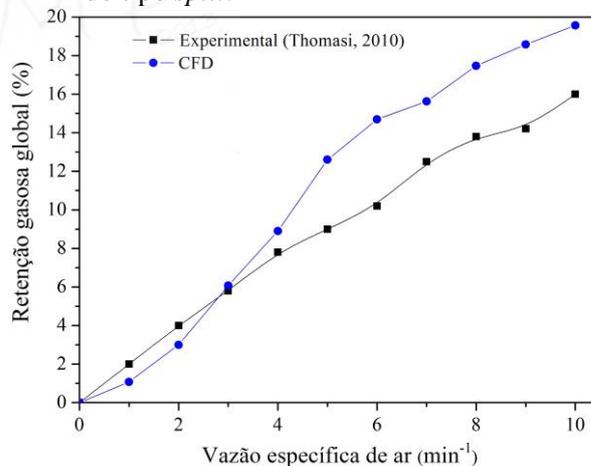
Em condições de baixa vazão específica (<4 vvm) nota-se que a retenção gasosa global foi subestimada, sendo que nas demais condições a fração volumétrica de gás torna-se superestimada pelo modelo matemático. Esse comportamento pode ser devido à *degassing condition*, condição de contorno adotada na interface dispersão-gás.

Figura 12 - Perfil de retenção gasosa global em função da vazão específica de ar obtido no para o biorreator *airlift* de cilindros concêntricos.



Fonte: AUTOR (2013).

Figura 13 - Perfil de retenção gasosa global em função da vazão específica de ar obtido no para o biorreator *airlift* do tipo *split*.



Fonte: AUTOR (2013).

Quando as simulações são conduzidas em baixas vazões, esta condição hipotética faz com que a maior parte do gás deixe o sistema, contribuindo para a diminuição da retenção gasosa global calculada. Em contrapartida, a condição de contorno se torna incapaz de expulsar o gás em altas vazões de operação, retendo-o no sistema e contribuindo para o aumento da fração gasosa calculada.

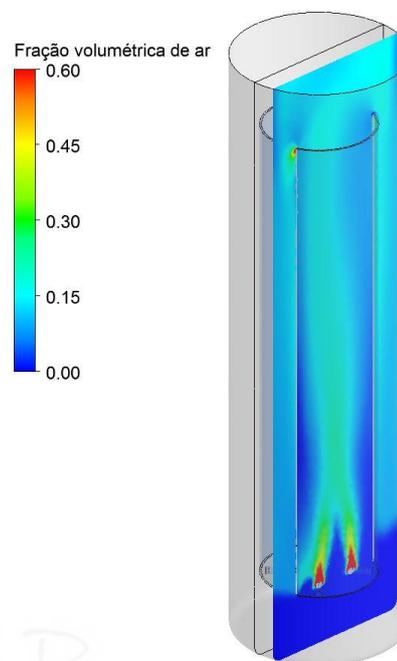
Embora os resultados tenham sido discrepantes em altas vazões de operação, os mesmos são satisfatórios em baixas condições de aeração ($\phi < 4$ vvm) onde os cultivos devem ser conduzidos, a fim de evitar fragmentação das células por cisalhamento, provocando morte do microrganismo e outros efeitos indesejáveis.

Alguns autores (BLAZEJ et al., 2004; SIMCIK et al., 2011) relataram dificuldades na estimativa da retenção gasosa parcial, obtidas na região de subida e descida. No entanto, a metodologia adotada por eles valeu-se de métodos manométricos para calcular a retenção gasosa, tal como descrito por Chisti (1989) e Gouveia et al. (2003).

As Figuras 14 e 15 exibem a distribuição espacial da fração volumétrica de ar referentes aos biorreatores *airlift* do tipo cilindros concêntricos e *split*, respectivamente, obtidas à 5 vvm após 5 segundos de operação.

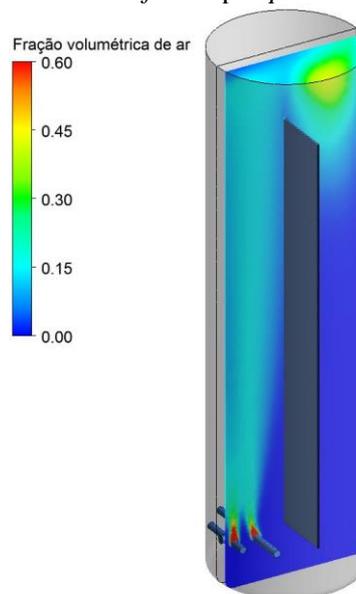
Em relação ao biorreator *airlift* do tipo cilindros concêntricos nota-se que boa parte do gás alcançou toda a extensão da região de descida. Isso indica que a fase gasosa está recirculando pelo sistema, promovendo a homogeneização do meio e melhorando a transferência de oxigênio. No caso da geometria do tipo *split*, observa-se acúmulo de gás na parte superior do *downcomer*, fato observado experimentalmente.

Figura 14 - Distribuição espacial da fração volumétrica obtida para o biorreator *airlift* do tipo cilindros concêntricos.



Fonte: AUTOR (2013).

Figura 15 - Distribuição espacial da fração volumétrica obtida para o biorreator *airlift* do tipo *split*.



Fonte: AUTOR (2013).

4 CONCLUSÃO

A proposta deste trabalho foi a modelagem, simulação e verificação de um modelo matemático que visou prever os valores de retenção gasosa global em função da vazão específica de ar. Essa abordagem foi aplicada para biorreatores *airlift* do tipo cilindros concêntricos e *split*, ambos em escala de bancada (5 L).

O modelo foi satisfatório a baixas vazões de operação ($\phi < 4$ vvm), condições nas quais são normalmente conduzidos os cultivos de microrganismos. No entanto, em condições de vazões mais altas, observou-se discrepância do modelo em relação aos dados experimentais, fato que pode ser devido à *degassing condition*, hipótese simplificadora que transforma a interface dispersão-gás em uma parede rígida sem atrito, permitindo a saída do gás e a retenção do líquido no sistema.

Conclui-se, portanto, que a validade do modelo está restrita à faixa de operação na qual se deseja conduzir o processo. Caso haja necessidade de predição em altas vazões, é necessário buscar outras abordagens mais reais, como por exemplo a construção de uma interface dispersão-gás que permita a expansão do sistema após a aeração.

NOMENCLATURA

C_{DT} - Coeficiente de dispersão turbulenta (-);
 $C_{\mu P}$ - Constante do modelo de turbulência induzida pela fase dispersa (-);
 C_D^{el} - Coeficiente de arraste para uma bolha elipsoidal (-);
 C_L - Coeficiente de sustentação (-);
 d_b - Diâmetro da bolha (m);
 d_H - Máxima dimensão horizontal da bolha (m);
 Eo' - Número de Eotvos modificado (-);

Eo - Número de Eotvos (-);
 g - Constante gravitacional (m/s^2);
 k_L - Energia cinética turbulenta da fase líquida (m^2/s^2);
 M_L^{DT}, M_G^{DT} - Força de dispersão turbulenta que atua nas fases líquida e gasosa ($kg/(m^2 \cdot s^2)$);
 Q_G - Vazão de gás (L/min);
 v_L - Velocidade do líquido (m/s);
 v_G - Velocidade do gás (m/s);
 v_∞ - Velocidade terminal das bolhas (m/s);
 V_G - Volume de gás (L);
 V_L - Volume de líquido (L);

Letras gregas

$\bar{\alpha}$ - Retenção gasosa global (-);
 α_G - Fração volumétrica de gás (-);
 α_L - Fração volumétrica de líquido (-);
 ϕ - Vazão específica de ar (-);
 ρ_L - Densidade do líquido (kg/m^3);
 ρ_G - Densidade do gás (kg/m^3);
 σ - Tensão superficial (-);
 μ_{TB} - Viscosidade turbulenta induzida pelas bolhas ($kg/(m \cdot s)$);
 ∇ - Operador nabla;

REFERÊNCIAS

BLAZEJ, M.; CARTLAND GLOVER, G. M.; GENERALIS, S. C.; MARKOS, J. Gas-liquid simulation of an airlift bubble column reactor. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, p. 137-144, 2004.

CERRI, M. O. **Avaliação de transferência de calor e massa de um biorreator airlift de circulação interna de bancada para a produção de ácido clavulânico**. 2005. 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

CHISTI, M. Y. **Air-lift bioreactors**. New York: Elsevier, 1989.

GOUVEIA, E. R.; HOKKA, C. O.; BADINO JR, A. C. The effects of geometry and operational conditions on gas holdup, liquid circulation and mass transfer in an airlift reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 363-374, 2003.

GRACE, J. R.; WAIREGI, T.; NGUYEN, T. H. Shapes and velocities of single drops and bubbles moving freely through immiscible liquids. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 54, p. 167-173, 1976.

HEKMAT, A.; AMOOGHIN, A. E.; MORAVEJI, M. K. CFD simulation of gas-liquid flow behaviour in an air-lift reactor: determination of the optimum distance of the draft tube. **Simulation Modeling Practice and Theory**, v. 18, p. 927-945, 2010.

LOPEZ DE BERTODANO, M. Two-fluid model for two-phase turbulent jets. **Nuclear Engineering and Design**, v. 179, p. 65-74, 1991.

MERCHUK, J. C. Airlift bioreactors: review of recent advances. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 81, p. 324-337, 2003.

SATO, Y; SADATOMI, M.; SEKOGUCHI, K. Momentum and heat transfer in two-phase bubble flow. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 7, p. 167-177, 1981.

SILVA JÚNIOR, J. L. **Investigação do escoamento bifásico gás-líquido em uma coluna de bolhas retangular por meio da**

técnica de CFD. 2011. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SIMCIK, M.; MOTA, A.; RUZICKA, M. C.; VICENTE, A.; TEIXEIRA, J. CFD simulation and experimental measurement of gas hold up and liquid interstitial velocity in internal loop airlift reactor. **Chemical Engineering Science**, DOI 10.1016/j.ces.2011.01.059, 2011.

THOMASI, S. S. **Avaliação de parâmetros de desempenho de três modelos de biorreatores pneumáticos de bancada**. 2010. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

TOMIYAMA, A. Struggle with computational bubble dynamics. **Third international conference on multi-phase flow**, Lyon, France, 1998.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Procs: 140466/2011-8 e 478472/2011-0), ao PRH-ANP (PRH 44) e à FAPESP (Proc: 2011/23807-1) pelos suportes financeiros prestados.



INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA NA REOLOGIA DA FRAÇÃO ARENOSA (QUARTZO) EM OPERAÇÕES DE LAVAGEM DA LAMA VERMELHA

D.N.P.CARDOSO^{1*}, M.S.S. LEANDRO², J.A.S. SOUZA¹, C. A. G. SOUZA¹,
A. M. P.F. FELIPE¹

¹PPEQ -Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

²PRODERNA- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia
Laboratório de Reologia - Instituto de Tecnologia - Universidade Federal do Pará

*e-mail: dilson_ufpa@yahoo.com.br

RESUMO

Estudou-se a influência da retirada fração arenosa sobre as características reológicas da lama vermelha, a qual será destinada aos processos de decantação, lavagem e filtração, para a obtenção da alumina. O quartzo (sílica não reativa) é um mineral do silício que, neste caso é considerado um rejeito. O trabalho teve como objetivo verificar a influência da retirada desse rejeito que influi de forma negativa nos processos posteriores, para isso fez-se necessário o estudo reológico das polpas oriundas do processo de digestão. Foram realizadas análises granulométricas utilizando equipamento Mastersizer 2000 da Malvern e reológicas utilizando um viscosímetro rotacional ThermoHaake 6L, com spindle L₁ na taxa de 100 s⁻¹. Os resultados das análises granulométricas mostraram que a maioria das partículas encontra-se abaixo de 20µm, apresentando um d₅₀ de 5,2 e 4,8µm respectivamente. Os estudos do comportamento reológico indicaram que, mantendo-se constante a concentração de sólidos o principal fator para o aumento da viscosidade aparente é a presença de uma maior quantidade de partículas finas.

1 INTRODUÇÃO

O sistema de produção de Alumina processo Bayer que atualmente é o meio mais empregado na obtenção de alumina, demanda um elevado consumo de energia. Segundo Hill & Sehnke (2006), o processo Bayer tem por objetivo a produção de alumina pura (Al₂O₃) a partir de reações químicas promovidas por adições de soda cáustica.

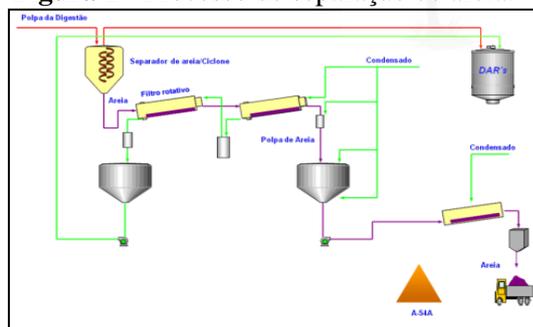
O processo se divide em quatro subáreas: a digestão, onde a polpa de bauxita é misturada ao licor Bayer (solução de soda cáustica aquecida) e por influência de

temperatura e pressão dentro dos digestores, a Gibsita (principal forma de hidrato de alumínio presente na bauxita) é dissolvida, formando o aluminato de sódio; filtração, onde a polpa digerida é separada em duas fases, uma formada pelo licor rico em hidrato de alumínio dissolvido e a outra em lama vermelha (nome dado ao resíduo gerado); a precipitação, etapa onde o hidrato dissolvido no licor precipita-se; e a calcinação, processo de aquecimento no qual o hidrato precipitado submete-se, de modo a se obter a alumina calcinada. (HIND, BHARGAVA e GROCOTT, 1999)

Inerte durante o processo de digestão a sílica não reativa (quartzo) é removida em uma etapa específica do processo como mostra a Figura 1. Quando se apresenta em frações grossas maior que 100 mesh, torna-se um interferente nas etapas posteriores de decantação, lavagem e filtração do produto de interesse (alumina). Essa etapa é conhecida como separação de areia e no caso da Hydro, é realizada através de processos de decantação e/ou centrifugação.

A polpa digerida é encaminhada para decantadores e/ou ciclones, onde a sílica é removida. A polpa do overflow é encaminhada para os decantadores de alto rendimento e a polpa com maior quantidade de areia (underflow) é bombeada para tanques lavadores rotativos, com a finalidade de recuperar a soda caustica utilizada no processo. Logo após o resíduo de areia é bombeado, sendo posteriormente transferido para o depósito de rejeitos sólidos (DRS).

Figura 1 - Processo de separação de areia.



Fonte: Hydro (2012)

Tendo em vista que a operação de beneficiamento da bauxita em alumina se dá no estado fluido, um estudo do comportamento reológico do escoamento se faz necessário para a melhoria do processo de bombeamento entre cada processo. Em muitas indústrias de beneficiamento, o processo de descarte do rejeito gerado é feito diretamente através do bombeamento da polpa de lama vermelha, até o local de disposição do rejeito,

essas distâncias chegam a ser de 3 a 6 Km.(OEBERG & STEINLECHNER, 1996; PURNELL, 2004).

Suspensões de material mineral com elevada concentração de sólidos, como a lama vermelha, são geralmente fluidos não-newtonianos (SOFRA & BOGER, 2002).

Uma vez que as características reológicas da polpa são fortemente modificadas com a variação da distribuição granulométrica, estas características influem de forma direta em grandezas como: menor custo operacional potência de bombeamento e consumo de energia elétrica (NUNN 1998).

1.1 Materiais e Métodos

1.1.1 Matéria - Prima

As matérias primas foram obtidas após o processo de digestão e após a etapa de separação da fração arenosa, as amostras foram homogeneizadas de forma contínua mecanicamente de modo a conservá-las o mais próximo possível da temperatura em que se encontrava durante o processo, em torno de 105 °C, para minimizar o efeito de precipitação da alumina. Em seguida fracionou-se e armazenaram-se em provetas de 1 litro colocando-as em um de banho termostático a 95°C (máxima temperatura atingida pelo equipamento), simulando a temperatura atingida no processo.

1.1.2 Análise de Distribuição Granulométrica

As análises granulométricas se deram em equipamento de espalhamento de luz (Mastersizer 2000 da Malvern). As suspensões foram colocadas por 4 minutos no aparelho de ultra-som antes da análise a fim de desagregar os possíveis aglomerados.

1.1.3 Ensaio Reológicos

Os ensaios reológicos foram realizados em viscosímetro MODELO HAAKE, Viscotester 6L, utilizando sensor tipo cilindro coaxiais L₁ a uma taxa constante de 100s⁻¹

durante 1min . Antes de proceder a análise as amostra foram novamente homogeneizadas em um agitador mecânico, afim de minimizar os erros experimentais devido os efeitos de sedimentação.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Análise Granulométrica das amostras com e sem areia

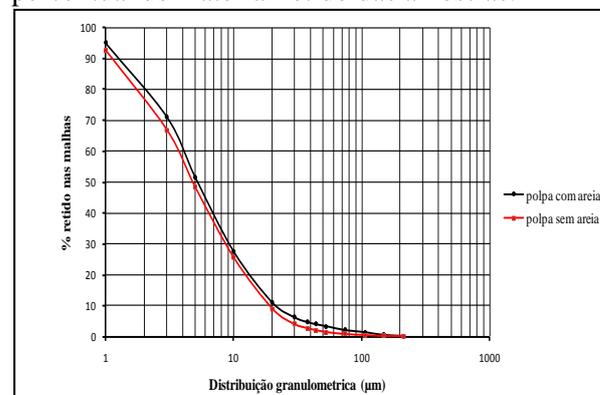
De acordo com os resultados das análises de distribuição granulométrica apresentados na Tabela I, efetuadas para as amostras de lama vermelha com e sem areia, observou-se a ocorrência de uma grande proporção de partículas finas em ambas as amostras coletadas no processo, cujo tamanho estava abaixo de 20 μm . Contudo, nota-se que para a amostra com areia essa quantidade é em média 20% maior do que a sem areia, como pode ser observado pelo distanciamento das curvas, mostradas no Gráfico 1, que ilustra o perfil granulométrico das amostras analisadas. Para efeito de escoamento, a presença de finos causa aumento da viscosidade aparente, nisto destacam-se os efeitos de carga e demais propriedades da superfície das partículas que passam a ter relevância no comportamento de fluxo da suspensão (BHATTACHARYA et al., 1998).

Tabela 1. Distribuição Granulométrica – Amostras de lama vermelha com e sem areia.

Malha (μm)	Polpa com areia	Polpa sem areia
212	0,1	0,1
149	0,6	0,2
106	1,3	0,4
74	2,2	0,8
53	3,3	1,4
44	4	2
38	4,7	2,6
30	6,2	4
20	11	8,9
10	27,4	25,5
5	51,5	48,3
3	71,1	66,8
1	95,1	92,7
Média	5,2	4,8

Fonte: Autor 2013.

Figura 2– Gráfico de distribuição granulométrica percentual de material retido das amostras.



Fonte: Autor(2013).

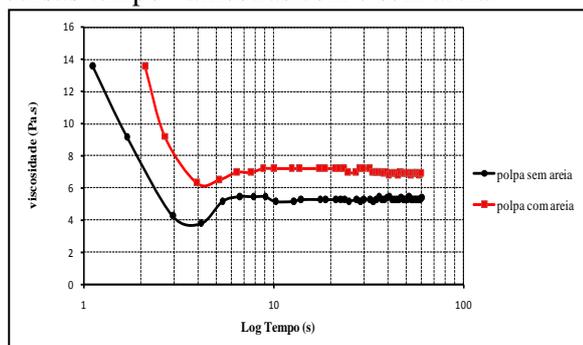
2.2 Resultados das Análises Reológicas

A Figura 3 mostra as curvas de (viscosidade) *versus* o (log tempo), observou-se a influência da presença de areia na lama em relação à sua viscosidade, através do distanciamento das curvas, para uma taxa de cisalhamento constante (100 s⁻¹). Nota-se que a amostra que possui um maior teor de areia, mantendo-se fixa a concentração de sólidos, é cerca de 25% mais viscosa quando comparada à que possui menor teor de areia, pois segundo os ensaios de distribuição granulométrica, esta apresenta uma maior quantidade de finos (em torno de 20% a mais), aumentando assim, a viscosidade. Este fato pode ser explicado pela maior área superficial das partículas finas, que favorece as interações de van der Waals, inclusive com maior probabilidade de ocorrer a formação de aglomerados, nos quais as partículas primárias estão unidas e aprisionam água em seu interior. Como esta água não está disponível para o fluxo, a suspensão se comporta como se a fração volumétrica de sólidos fosse maior, o que aumenta a viscosidade. (He, WANG e FORSSBERG 2006).

Segundo os trabalhos de Garcia, Bolay e Frances (2003), o aumento da viscosidade em polpas minerais, ocorre devido a diminuição do diâmetro das partículas, pois

esse fator contribui para o aumento da força de atração entre as mesmas.

Figura 3-Gráfico de Curvas de viscosidade *versus* tempo - amostras com e sem areia.

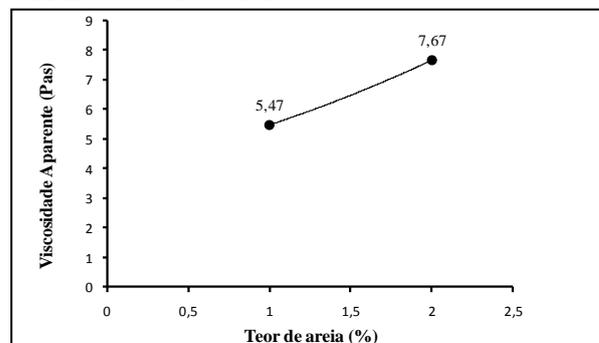


Fonte: Autor(2013).

A Figura 4, apresenta a análise em relação ao acréscimo do teor de areia, de modo que os resultados mostraram que um aumento adicional no percentual de sólidos ocasionou um aumento considerado na viscosidade aparente das amostras.

Estudos de literatura mostram que o valor da fração de sólidos máxima depende da distribuição granulométrica e varia de 61 a 70% de sólidos em volume, para partículas finas (<20 μ m). As interações químicas da superfície tornam-se significativas, facilitando a agregação. Para maiores porcentagens de sólido, essas partículas se interconectam, formando uma estrutura de rede, com uma tensão limite de escoamento associada. Se o cisalhamento quebra essa estrutura, o comportamento será pseudoplástico com tensão limite de escoamento e tixotrópico. Porém, se o cisalhamento induz à agregação, o comportamento será dilatante e reopético (Klein, 2001).

Figura 4.- Gráfico Reológico Comparativos da viscosidades da amostras de polpa de bauxita, variando o teor de areia.



Fonte: Autor(2013).

3 CONCLUSÃO

Tanto a amostra lama vermelha sem e com a fração de areia possuem uma quantidade bem significativa de partículas finas, cujo tamanho estava abaixo de 20 μ m, sendo que para a amostra com areia essa quantidade é em média 20% maior do que na amostra onde não há presença desse material.

O aumento no teor de frações mais finas na polpa implica em um correspondente aumento na viscosidade, mesmo para uma concentração de sólidos fixa.

O estudo e o conhecimento do comportamento reológico de polpas minerais auxiliam no monitoramento das variáveis de bombeamento e possibilita a previsão das respostas do processo frente a variações de vazão e distribuição granulométrica da alimentação prevendo ainda variações da pressão de bombeamento e possíveis efeitos de sedimentação no duto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HILL, V.G.; SEHNKE, E.D. **Bauxite. In Industrial Minerals and Rocks – Commodities, Markets and Uses.** 7th edn. Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2006. P. 227-261.

HIND, A.R; BHARGAVA, S.K; GROCOTT, S.C. **The surface chemistry of Bayer process solids: a review. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.146, p. 359-374, 1999.

OEBERG, N. C. R., STEINLECHNER, E. H., **“Red mud and sands handling new thoughts on an old problem”**, *Light Metals*, pp. 67-73, 1996.

PURNELL, B.G., **“Mud disposal at the burntisland alumina plant”**, (2004).

SOFRÁ, F., BOGER, D. V., **“Environmental rheology for waste minimization in the minerals industry”**, *Chemical Engineering Journal*, n. 8, pp. 319-330, 2002.

NUNN, R. F., **“Advances in red mud dewatering and disposal technologies”**, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1998.

BHATTACHARYA, I.N., PANDA, D., BANDOPADHYAY, P. **Rheological behaviour of nickel laterite suspensions**, *Int. J. Miner.Process*, v.53, p. 251-263, 1998.

GARCIA, F.; Le BOLAY, N.; FRANCES, C. **Rheological behaviour and related granulometric properties of dense aggregated suspensions during an ultrafine comminution process**. *Powder Technology*, v.130, p.407-414, 2003.

HE, M., WANG, Y. & FORSSBERG, E. **Parameter Studies on the Rheology of Limestone Slurries**. *International Journal of Mineral Processing*.78, 2006, p.63-77.

KLEIN, B. **Observations on the rheopectic properties of nickel laterites**. *CIM Conference of Metallurgists, UBC-McGill Symposium, Toronto(2001)*

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PPEQ – Programa de Graduação em Engenharia Química da UFPA e a CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, financiadora do projeto, a Hydro pelo fornecimento do material de ensaio

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE AÇÚCAR PARA PRODUÇÃO DE CHOCOLATES ESPECIAIS

R.F.NASCIMENTO¹, A.S.RECKEL¹, G.T.CUZZUOL¹, L.V.MARIM¹,
D.J.M.SARTORI², L.S.ARRIECHE^{1*}

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo,
Departamento de Engenharias e Tecnologia

²Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química

* e-mail: leoarrieche@hotmail.com

RESUMO

Uma das transformações físicas mais importantes no processamento do cacau ao chocolate é a redução de tamanhos das partículas, que ocorre durante as etapas de preparo das matérias-primas e refino do produto final. Por exemplo, os cristais de açúcar e partículas do cacau devem ser reduzidos para tamanhos na ordem de micrometros (20 e 25 μ m), para que sejam imperceptíveis ao paladar. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a etapa prévia de moagem do açúcar usado na formulação de chocolates isentos de lactose e com extrato de sementes de macadâmia, para determinar as condições operacionais e o tempo mínimo de refino do açúcar. Para isso, foi usado açúcar cristal que foi inserido em jarro do moinho de bolas, juntamente com 50 bolas de cerâmica. A cada intervalo de 30min era retirada uma amostra de 50g e eram medidas temperatura, com termômetro infravermelho, e massa, em balança analítica. Após 4h de moagem, foi realizada análise granulométrica em conjunto de peneiras da série Tyler; utilizando-se peneiras de 9, 16, 32 e 60 Mesh e após foram determinados os diâmetros de Sauter de cada amostra. A moagem apresentou-se adequada, visto uma redução de 62,46% do tamanho médio das partículas em 2h de procedimento, o que permitiu uma melhor conchagem e refino do chocolate.

1 INTRODUÇÃO

O chocolate teve sua origem no México dada pelo povo Asteca, onde era consumido em forma de bebida e posteriormente processado industrialmente, com adição de açúcar pelos europeus. (SCHUMACHER, 2008). Atualmente, o chocolate é comercializado entre todos os continentes, e sua composição é dada pela mistura de derivados do cacau (*Theobroma cacao*), além de outros ingredientes. A proporção de

sólidos totais de cacau pode variar em função da região onde é produzido, mas, em geral, esta proporção esta ao redor de 25% da massa total do produto.

No Brasil a ANVISA (órgão nacional de vigilância sanitária), define chocolate, como produto obtido pelo processamento tecnológico do *líquor* de cacau, com adição de açúcar e outras substâncias alimentares, representando a fração mássica de 32% dos sólidos totais de cacau no produto (ANVISA, 1978).

O processamento industrial tecnológico das amêndoas de cacau consiste nas seguintes etapas:

- Mistura: homogeneização dos ingredientes até a obtenção de uma massa uniforme;
- Refino: diminuição da granulometria da massa de modo que 90% das partículas atinjam dimensões entre 20 e 25 μ m;
- Conchagem: processo de constante agitação sob temperatura que varia entre 50 e 70°C, por horas, com o objetivo de eliminar voláteis indesejados, reduzir a viscosidade e ocasionar o desenvolvimento de percussores do sabor;
- Temperagem/pré-cristalização: a massa é submetida a uma temperatura controlada de 45°C com intuito de induzir a formação de cristais β , forma mais estável dos cristais e, ainda, minimizar os efeitos do polimorfismo (OETTERER, 2006). Posteriormente ao processo de temperagem, tem-se, ainda, os processos de moldagem, desmoldagem e embalagem.

O processo de refino influencia diretamente a qualidade do produto final, visto que nesta etapa as partículas de sólidos são reduzidas suficientemente à uma granulometria ideal. Esta redução de tamanho as torna imperceptíveis ao paladar (SAMPAIO, 2011).

O processo de redução do diâmetro de partículas beneficia também o processamento do fluido (chocolate) na indústria, pois a granulometria correlaciona-se de forma direta com a viscosidade, exercendo uma ação direta sobre o escoamento nas tubulações industriais.

Com base no relato, o objetivo deste trabalho consiste no estudo da redução e caracterização granulométrica de açúcar cristal comercial, presente em proporções que vão de 30 a 50% entre os ingredientes que compõem o chocolate, bem como avaliar a influência da granulometria nas etapas de conchagem e temperagem e na textura do produto final.

2 METODOLOGIA

Para estudo da redução e caracterização granulométrica do açúcar, bem como a avaliação de sua influência nas etapas de processamento e no produto final, utilizou-se a seguinte metodologia.

2.1 Materiais e equipamentos

Açúcar cristal; moinho de bolas de pequena escala em material de cerâmica, adicionado ao mesmo uma quantidade de 50 bolas em material de pedra, com diâmetro de 15 mm cada; balança de precisão para a pesagem das amostras, termômetro infravermelho para medir a variação de temperatura do açúcar contida no moinho, peneiras da série Tyler de 9, 16, 32 e 60 mesh; agitador de peneiras para a análise granulométrica.

2.2 Métodos

2.2.1 Redução granulométrica de partículas

O tamanho das partículas é um fator de elevada importância, para a reologia do chocolate, de acordo com (CREMASCO, 2012), a diminuição da granulometria das partículas de um material sólido, proporciona o aumento da superfície específica, permitindo que a mistura entre os materiais se torne mais homogênea. Para o desenvolvimento do processo de redução da granulométrica fez-se uso da técnica de moagem, com moinho de bolas, equipamento que diminui o diâmetro das partículas por meio do processo de impacto e atrito.

Após a fabricação de um protótipo do chocolate especial, com açúcar cristal, foi constatada na análise sensorial a textura “arenosa” resultante da presença de grânulos de açúcar perceptíveis ao paladar. Com intuito de eliminar o problema uma quantidade de 1040,0 gramas de açúcar cristal branco foi

disposta no jarro do moinho, com uma quantidade de 50 bolas (material de pedra).

Após o início da rotação contínua do jarro no moinho, amostras na quantidade aproximada de 50 gramas (pesadas em balança de precisão), foram recolhidas em intervalos de 30 minutos, totalizando uma quantidade de 8 amostras. Durante o decorrer de todo o experimento verificou-se que a variação de temperatura ficou na faixa de 1°C, entre 27- 28°C.

2.2.2 Método de peneiramento

Para determinar o diâmetro representativo das amostras obtidas na moagem, dispomos da técnica que inutiliza o uso do paquímetro, por se tratar de amostras onde as partículas possuem diâmetros extremamente pequenos. Dentre as diversas técnicas sugeridas pela literatura: peneira, sedimentação, microscopia, turbidimetria, resistividade, elutrição, permeabilidade e área superficial (CREMASCO, 2012), o método de peneiramento foi optado para o experimento, assim como outros, por fornecer uma faixa de medida entre 20 e 100.000 µm.

As oito amostras obtidas no processo de moagem, foram submetidas individualmente em um agitador (agitação de forma vertical e horizontal) eletromagnético com peneiras postas de forma crescente (no sentido negativo do eixo das ordenadas) em relação a quantidade de aberturas por polegada linear – *mesh*. Ao final de cada agitação foram medidas (em uma balança de precisão), a quantidade de massa retida em cada peneira e a quantidade de massa disposta no fundo do agitador.

Após a fabricação de um protótipo do chocolate especial, com o açúcar obtido no processo de moagem descrito anteriormente (açúcar moído por 4 horas), foi constatada na análise sensorial a textura “arenosa” resultante da presença de grânulos de açúcar perceptíveis ao paladar. A fim de eliminar o

problema, foi desenvolvida uma nova técnica de moagem, ainda com o moinho de bolas, fazendo uso de um planejamento prévio da moagem (Tabela 1), utilizando-se para isso 2 variáveis, o diâmetro das bolas e quantidade de bolas inseridas no jarro para a moagem, totalizando 4 experimentos com tempo constante de 6 horas.

Tabela 1 – Planejamento dos experimentos de moagem.

Experimento	Diam. Bolas (mm)	Quant. Bolas (unid.)	Tempo (horas)
1	30	50	6
2	30	30	6
3	15	50	6
4	15	30	6

Fonte: Autor (2013).

Posteriormente, foi reproduzido o experimento que obteve menor diâmetro médio de Sauter, com um novo tempo de 12 horas, permitindo o acréscimo de dados para melhor compreensão da diminuição da granulometria do açúcar.

2.3 Cálculo do diâmetro médio de Sauter

A obtenção representativa do diâmetro médio de partículas de uma amostra pode ser determinada por meio da Equação 1, que representa o diâmetro médio de Sauter, caracterizando-se como um dos métodos mais utilizados em sistemas particulados, sendo que o x_i representa a distribuição de frequência e o D_i representa o diâmetro médio entre fração mássica passante e a retida (CREMASCO, 2012).

$$dp_s = 1 / \left(\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{D_i} \right) \right) \quad (1)$$

2.4 Modelos de distribuição granulométrica

Todas as distribuições granulométricas podem ser descritas como um modelo

matemático de forma $X=X(D)$. Existem três métodos muito utilizados para processo de modelagem: Gates, Gaudin e Schumann (GGs) e o de Rosin, Rammler e Bennet (RRB). A partir destes modelos e seus parâmetros é possível determinar o diâmetro de Sauter (MASSARANI, 1984). Antes de determinar o diâmetro de Sauter, é necessário determinar o modelo que melhor se ajusta ao açúcar. Os modelos testados aqui, para a modelagem do açúcar são os de Gaudin e Schumann (GGs) e o de Rosin, Rammler e Bennet (RRB), conforme Tabela 2, onde são descritos os modelos de distribuição granulométrica mais usuais.

Tabela 2 – Modelos de distribuição granulométrica mais usuais.

Modelo	Parâmetros	Equação característica
GGs	k, m	$X_i = \left(\frac{D_i}{K}\right)^m$
RRB	D', n	$X_i = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D_i}{D'}\right)^n\right]$
Log-normal	σ, D_{50}	$X_i = \frac{1}{2} [1 + \text{erf}(Z_i)]$

$m > 0$; $n > 0$;

Fonte: CREMASCO (2012).

O modelo GGs é analisado através do gráfico de $\ln(D_i)$ vs. $\ln(X_i)$, e seus parâmetros determinados pelo método de regressão linear da equação característica apresentada na Tabela 2, sendo o valor do diâmetro médio de Sauter (d_{ps}), determinado por:

$$d_{ps} = k(m-1)/m, \quad (2)$$

onde m representa o coeficiente angular da reta de uma função $y = ax + b$ e $m > 1$. Mostra-se conveniente ressaltar que para valores de $m > 1$, o modelo GGs recai para o modelo RRB, conforme descrito em MASSARANI 1984. O modelo RRB é analisado através do gráfico de $\ln(D_i)$ vs. $\ln(\ln(1 - X_i))$, e seus parâmetros determinados através do método de regressão

linear da equação característica apresentada na Tabela 2, sendo o valor do diâmetro de Sauter (d_{ps}), determinado por:

$$d_{ps} = \frac{D'}{\Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \quad (3)$$

onde n representa o coeficiente angular da reta de uma função $y = ax + b$ e $n > 1$. O modelo que melhor descreve a distribuição granulométrica é determinado conforme o valor do coeficiente de determinação para a reta, R^2 , fornecido pela regressão linear de cada modelo.

O valor de R^2 referente ao modelo, mais próximo de 1, refere-se ao modelo mais ideal para representação dos dados referentes aos experimentos. O modelo log-normal é analisado pelo gráfico $\ln(D_i)$ vs. $\ln(X_i)$, assim como o modelo GGs, seu parâmetro σ é determinado por:

$$\sigma = \frac{D_{84,1}}{D_{50}} = \frac{D_{50}}{D_{15,9}} \geq 1. \quad (4)$$

O parâmetro D_{50} refere-se ao diâmetro D para $X = 0,50$. A incógnita Z_i é dada por:

$$Z_i = \frac{\ln(D_i / D_{50})}{\sqrt{2}(\ln \sigma)}. \quad (5)$$

O valor do diâmetro médio de Sauter definido por este modelo deve ser calculado pela equação abaixo Equação 6:

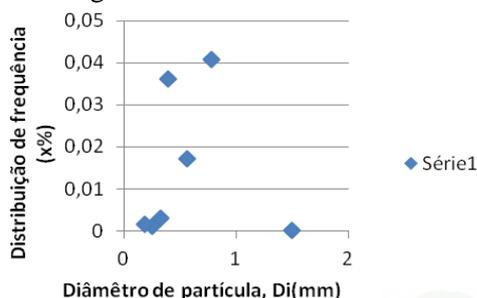
$$D_{ps} = D_{50} \exp\left(\frac{1}{2} \ln^2 \sigma\right) \quad (6)$$

3. RESULTADOS

As Figuras 1 e 2 apresentam os gráficos típicos de distribuição de frequência e distribuição cumulativa, respectivamente, referentes à análise granulométrica do açúcar cristal utilizado como matéria-prima (açúcar

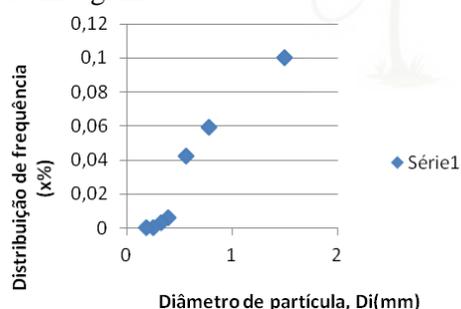
cristal comercial obtido antes da moagem), para uma massa de aproximadamente 50 gramas, para fins de comparação com os gráficos que serão exibidos posteriormente, referentes às análises granulométricas após a moagem.

Figura 1 - Distribuição de frequência granulométrica do açúcar cristal comercial obtido antes da moagem.



Fonte: Autor (2013).

Figura 2 - Distribuição granulométrica cumulativa do açúcar cristal comercial obtido antes da moagem.



Fonte: Autor (2013).

A Tabela 3 e Figura 3 mostram dados típicos referentes aos primeiros experimentos de moagem, contendo 50 bolas de 15 mm, uma quantidade de açúcar inicial de aproximadamente 1000 gramas, com intervalo de amostragem de 15 minutos (amostras com peso de 50 gramas cada) e um tempo total de moagem de 240 min. Adicionalmente, foi realizado um ajuste exponencial para os dados da Tabela 3, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 4. Os Pontos superiores a 150

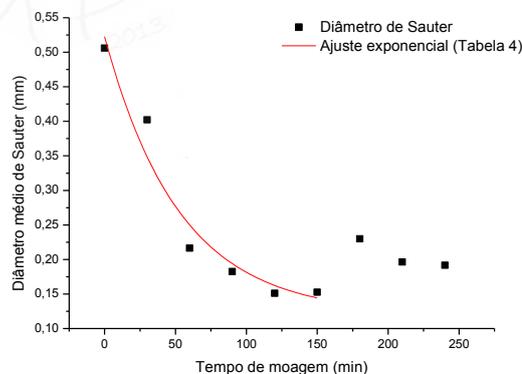
minutos foram excluídos do ajuste, conforme discutido no item seguinte.

Tabela 3 – Diâmetro médio de Sauter para moagem de açúcar cristal, contendo 50 bolas de 15 mm e 1000 gramas de amostra.

Tempo moagem (min.)	Diâmetro médio de Sauter (mm)
0	0,506
30	0,402
60	0,216
90	0,183
120	0,151
150	0,153
180	0,230
210	0,196
240	0,192

Fonte: Autor (2013).

Figura 3 - Diâmetro médio de Sauter para moagem de açúcar cristal, contendo 50 bolas de 15 mm e 1000 gramas de amostra.



Fonte: Autor (2013).

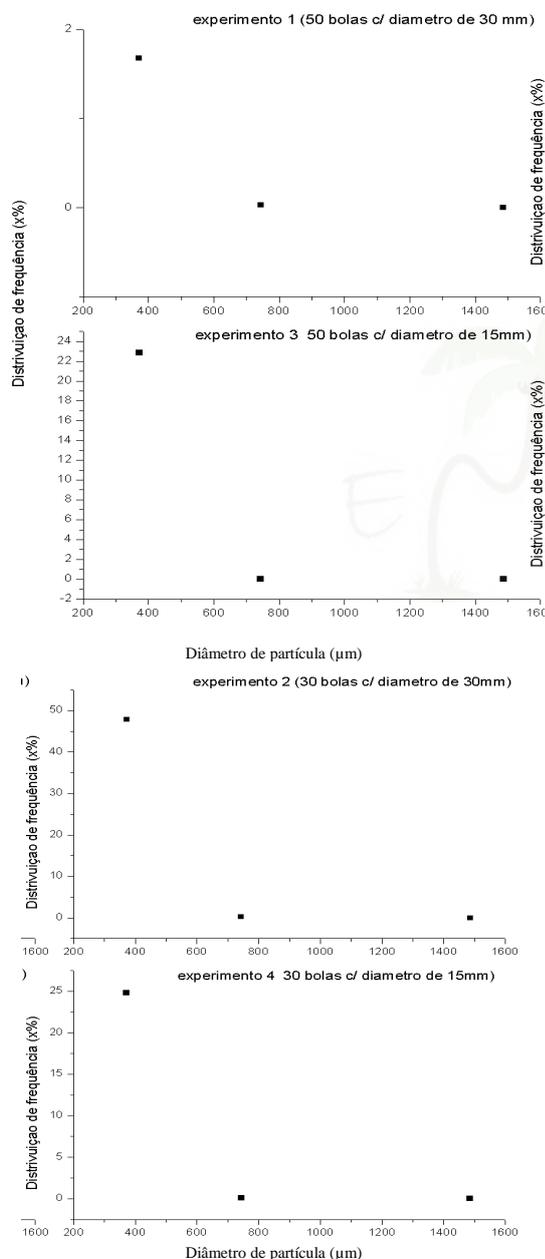
Tabela 4 – Parâmetros do ajuste exponencial dos dados da Tabela 3 (de 0 a 150 min).

Equação de ajuste	$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$		
R^2	0,94849		
		Valor	Erro padrão
Parâmetros	y_0 (mm)	0,12081	0
	A (mm)	0,4018	0,03225
	R_0 (min^{-1})	-0,01891	0,00286

Fonte: Autor (2013).

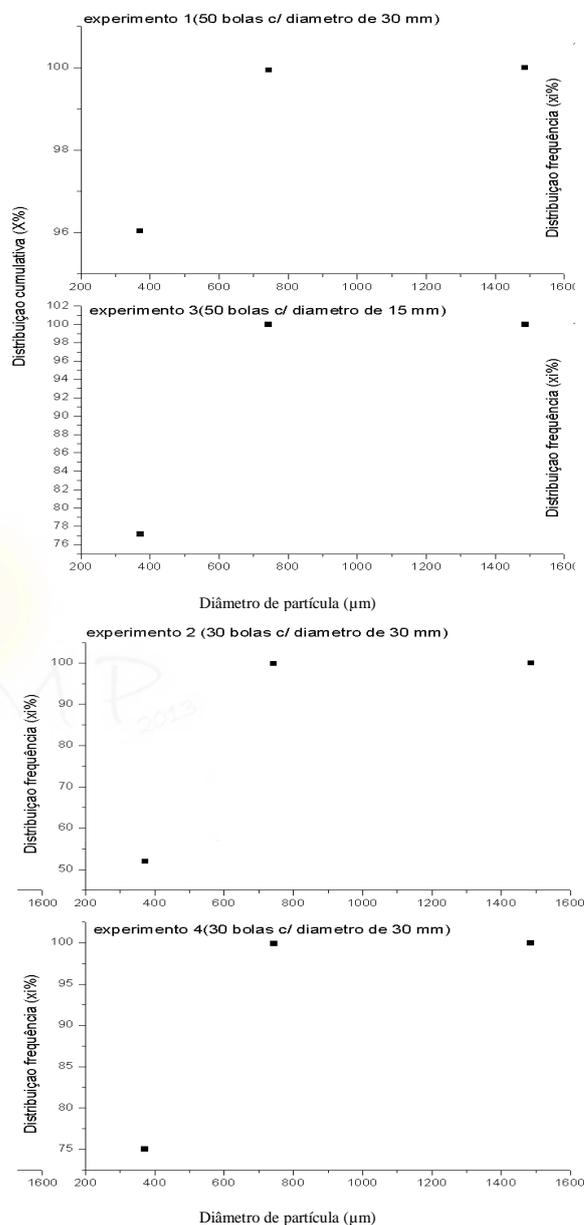
Nas Figuras 4 e 5 tem-se arranjos graficamente os dados de distribuição de frequência e distribuição cumulativa, respectivamente, referentes ao planejamento de experimentos mostrado na Tabela 1.

Figura 4 - Distribuição de frequência granulométrica, referente aos experimentos mostrados na Tabela 1.



Fonte: Autor (2013).

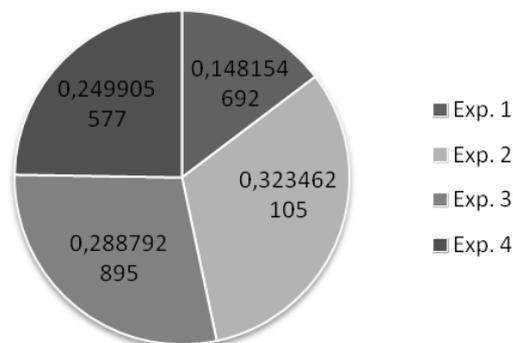
Figura 5 - Distribuição granulométrica cumulativa, referente aos experimentos mostrados na Tabela 1.



Fonte: Autor (2013).

Os diâmetros médios de Sauter, para as distribuições granulométricas da Figura 5, estão organizados em gráfico de pizza na Figura 6. Estes diâmetros médios foram obtidos pela Equação 1.

Figura 6 - Diâmetros médios de Sauter, para as distribuições granulométricas da Figura 5, organizados em gráfico de pizza.



Fonte: Autor (2013).

Como a condição experimental referente ao experimento 1 (Tabela 1) forneceu o menor diâmetro médio de Sauter, um novo experimento foi realizado, naquelas condições, alterando-se o tempo para 12 horas de moagem. Esta nova condição experimental foi denominada Experimento 5.

A Tabela 5 reúne os dados experimentais obtidos, referentes ao Experimento 5. Estes dados foram manipulados para serem analisados perante os modelos de distribuição granulométrica mais usuais, que foram anteriormente apresentados na Tabela 2. Os dados manipulados, conforme CREMASCO (2012), estão reunidos na Tabela 6.

Tabela 5 – Dados experimentais obtidos, referentes ao Experimento 5.

Peneiras (mesh)	x_i (100%)	X_i (100%)	$-D_i(\mu\text{m})$	$+D_i(\mu\text{m})$	$D_i(\mu\text{m})$
-8+20	0	100	2136	850	1493
-20+24	1,23	98,77	850	710	780
-24+35	5,03	93,74	710	425	567,5
-35+42	67,31	26,43	425	355	390
-42+48	0,81	25,62	355	300	327,5
-48+65	2,53	23,10	300	212	256
-65+100	7,32	15,78	212	150	181
-100	15,77	0,0	Fundo	Fundo	Fundo

Fonte: Autor (2013).

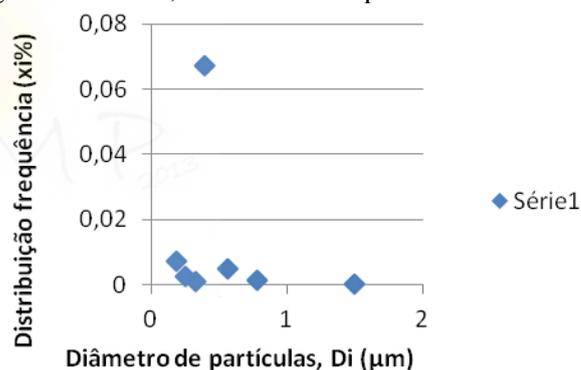
Tabela 6 – Dados experimentais obtidos, com delineamento matemático necessário à análise dos modelos de distribuição granulométrica mais usuais.

$D_i(\mu\text{m})$	X_i	$\ln(D_i)$	$\ln(X_i)$	$\phi_1=1/(1-X_i)$	$\ln(\phi_1)$	$\ln(\ln(\phi_1))$
780,0	0,988	6,659	-0,012	81,433	4,400	1,482
567,5	0,937	6,341	-0,065	15,972	2,771	1,019
390,0	0,264	5,966	-1,331	1,359	0,307	-1,181
327,5	0,256	5,791	-1,362	1,345	0,296	-1,217
256,0	0,231	5,545	-1,466	1,300	0,263	-1,337
181,0	0,158	5,198	-1,847	1,187	0,172	-1,762

Fonte: Autor (2013).

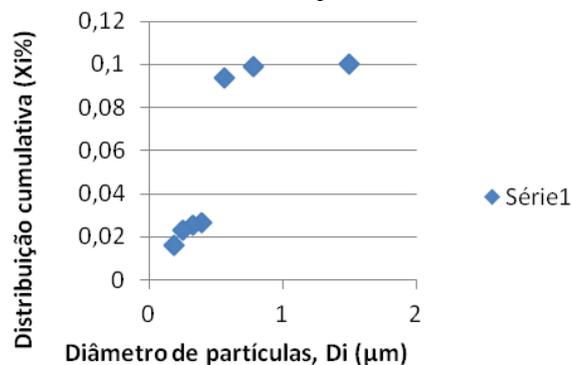
As Figuras 7, 8, 9 e 10 apresentam as distribuições de frequência, cumulativa e as retas obtidas para analisar os modelos GGS e RRB, respectivamente.

Figura 7 - Distribuição de frequência granulométrica, referente ao Experimento 5.



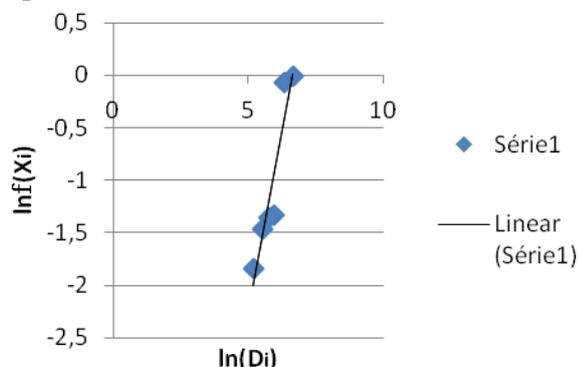
Fonte: Autor (2013).

Figura 8 - Distribuição granulométrica cumulativa, referente ao Experimento 5.



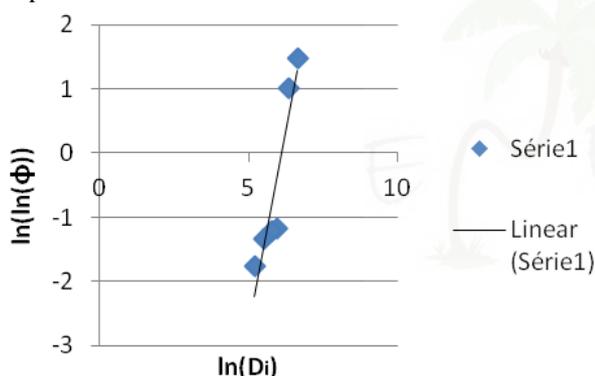
Fonte: Autor (2013).

Figura 9 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo GGS linearizado, referente ao Experimento 5.



Fonte: Autor (2013).

Figura 10 - Ajuste dos dados experimentais ao modelo RRB linearizado, referente ao Experimento 5.



Fonte: Autor (2013).

O gráfico da Figura 9, $\ln(D_i)$ vs. $\ln(X_i)$, descreve o modelo de Gates, Gaudin e Schumann (GGS), fornecendo a reta $y = 1,3825x - 9,1938$, com coeficiente angular $n = 1,3825$ e um valor de $R^2 = 0,8875$. O gráfico da Figura 10, $\ln(\ln(D_i))$ x $\ln(\ln(\phi))$, descreve o modelo de Rosin, Rammler e Bennet (RRB), fornecendo a reta $y = 2,4152x - 14,79$, com coeficiente angular $n = 2,4152$ e um valor de $R^2 = 0,8613$.

4. ANÁLISE DOS RESULTADOS

De acordo com o gráfico da Figura 3 (Diâmetro médio de Sauter em função do

tempo), verificamos que o D_{ps} variou de 0,506 mm (tempo de 0 min.) a 0,192 mm (no tempo de 240 min). Porém, observa-se que até o tempo de 150 min. o diâmetro de Sauter reduz-se exponencialmente, de acordo com o ajuste efetuado e mostrado na Tabela 4. A partir do tempo de 150 min. até o tempo de 240 min o diâmetro torna a aumentar. Isto pode ser explicado pela mudança nas características reológicas do material particulado, que passa a atuar como um fluido não newtoniano. Assim, o método de peneiramento passa a ser não adequado para determinação da distribuição granulométrica na faixa de diâmetros além de 0,153 mm. Outra possibilidade para este fenômeno é devida à possível decomposição do açúcar, o que causaria a aglomeração em partículas maiores. Para o Experimento 5, no qual a moagem perdurou por 12 horas este fenômeno de aumento da partícula também foi observado.

Para o experimento 1 (Tabela 1), no qual a moagem durou foi realizada por 360 min, obteve-se uma redução da granulométrica maior, com D_{ps} mínimo de 0,148 mm. Em adição, no Experimento 1 utilizou-se o mesmo número e tamanho de bolas, porém o tempo total de moagem foi inferior ao Experimento 5.

Contudo, o aspecto visual do açúcar moído em ambos os casos apresentou-se como um pó muito fino e semelhante a talco. Na continuidade deste trabalho, os chocolates produzidos com este açúcar serão avaliados sensorialmente. A análise sensorial permitirá detectar se a redução granulométrica já é suficiente com seis horas, como indicado por esta análise, ou se é necessário moer com 12 horas.

De acordo com os valores de R^2 , concluímos que o modelo GGS é o mais apropriado para a modelagem da diminuição granulométrica do açúcar cristal, isto porque este gráfico forneceu um valor do coeficiente

de determinação para a reta, R^2 , mais próximo de 1. Em adição, o gráfico de resíduos para este modelo mostrou-se com distribuição aleatória.

A Tabela 7, permite fazer uma comparação entre o diâmetro de Sauter obtido por cada modelo e o diâmetro de Sauter obtido pela Equação 1, através de dados fornecidos pelo Experimento 5. Podemos observar mais uma vez que o modelo GGS mostrou-se mais bem adequado, pois os valores de D_{ps} (pelo modelo GGS) e D_{ps} (pela Equação 1) foram muito próximos.

Tabela 7 – Equações características dos modelos de distribuição granulométrica e diâmetro médio de Sauter.

Modelo	D_{ps} – modelo (mm)	D_{ps} . equação (1)	Equação característica
GGS	0,413	0,423	$X_i = \left(\frac{D_i}{1493}\right)^{1,3825}$
RRB	0,300	0,423	$X_i = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D_i}{456,56}\right)^{2,4152}\right]$
Log-normal	0,436	0,423	$X_i = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\ln(D_i/468,13)}{0,5319}\right)\right]$

Fonte: Autor (2013).

5. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou a importância de um estudo mais aprofundado sobre a redução de tamanho de matérias primas utilizadas na produção do chocolate.

O diâmetro de partícula do açúcar cristal correlaciona-se com a viscosidade, exercendo influência na determinação da distribuição granulométrica do material em função do tempo de moagem.

De acordo com os métodos utilizados para a determinação da distribuição granulométrica, o tempo de 150 minutos de moagem mostrou a redução granulométrica máxima.

O modelo GGS foi o que melhor representou os dados obtidos nos diferentes experimentos de moagem do açúcar e será utilizado em estudos subsequentes.

A redução de tamanho do açúcar com moinho de bolas poderá diminuir o tempo das etapas de conchagem e refino dos chocolates artesanais, os quais serão produzidos a partir deste estudo.

A análise sensorial em conjunto com outros métodos instrumentais de análise de partículas é indicada para a continuidade de estudos de moagem de açúcar para a produção de chocolates artesanais.

NOMENCLATURA

D_i diâmetro de partícula de diâmetro i , [L]
 D_p diâmetro de uma partícula, [L]
 d_{ps} diâmetro médio de Sauter, (L)
 X_i fração mássica cumulativa relativa à partícula de diâmetro i , [-]
 x_i fração mássica relativa à partícula de diâmetro i , [-]

REFERÊNCIAS

- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução 12.78 (Chocolate)**. Brasília, DF, 1978. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/12_78_chocolate.htm>. Acesso em 19/09/2013.
- CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. São Paulo: Edgar Blucher, 2012. p. 126-157
- MASSARANI, G. **Problemas de sistemas particulados**. São Paulo: Edgard Blucher, 1984
- OETTERER, M.; REGITANO, D.; SPOTO, M. A. B.; FILLET, M. H.; **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. São Paulo- Barueri, 2006. Manole, 612 p.

SAMPAIO, S.C.S. **Chocolate meio amargo produzido de amêndoas de cacau fermentadas com polpa de cajá, cupuaçu ou graviola: características físico-químicas, reológicas e sensoriais.** Minas Gerais-Viçosa, 2011. 93 p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Viçosa-UFV.

SCHUMACHER, A.B. **Desenvolvimento de um chocolate meio amargo com maior percentual de proteína.** Porto Alegre, 2008. 91p. Dissertação (Mestrado) Universidade federal do Rio Grande do Sul- UFRS.

AGRADECIMENTOS

À Pro-Reitoria de Pós-Graduação da Universidade Federal do Espírito Santo pelo apoio financeiro.

À Professora Sandra M. S. Rocha pela gentil disponibilização do moinho utilizado nos experimentos.

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO MEIO DISPERSO SOBRE A REOLOGIA DE SUSPENSÕES DE PÓ DE CASCA DE AMENDOIM EM SOLUÇÕES ÁCIDAS

T. C. POLACHINI^{1*}, J. TELIS-ROMERO¹

¹Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE), Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA),

* e-mail: tiagopolachini@terra.com.br

RESUMO

Com a crise energética mundial, novas fontes e tecnologias para se obter biocombustíveis vem sendo estudadas. Ao se utilizar resíduos do beneficiamento de amendoim, os quais apresentam produção anual aproximada de 90 mil toneladas, pode-se promover hidrólise da biomassa lignocelulósica, fermentação dos açúcares redutores produzidos e destilação do etanol. Dessa forma, o foco do estudo é a viabilização da produção do chamado etanol de segunda geração, através do correto dimensionamento de biorreatores e plantas de processamento onde ocorrem estas reações (geralmente em meio ácido). O correto dimensionamento envolve o conhecimento de como as propriedades reológicas se comportam frente à uma alteração do teor de sólidos e a mudanças de temperatura. Alguns modelos teóricos que relacionam a viscosidade relativa da suspensão com a fração de sólidos dispersos foram estudados, como o modelo de Einstein, Eilers, Maron & Pierce e Krieger & Dougherty. Com o auxílio de programas estatísticos, o modelo que resultou em melhor ajuste foi o de Krieger & Dougherty com $R^2 > 0,96$, fração máxima de empacotamento de 6,2% e viscosidade intrínseca de 0,00434 Pa.s. Menores temperaturas e concentrações de ácido apresentaram menores erros devido à baixa hidrólise decorrente do ácido presente como nas soluções mais concentradas e sob altas temperaturas.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de processamento e beneficiamento têm sido vistas como grandes geradoras de resíduos lignocelulósico como bagaço de cana, cascas de frutas, de grãos, caules, e biomassa em geral.

Para o caso específico do amendoim, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), o Brasil produziu em 2012 uma média de 328 mil toneladas de amendoim em casca (BRASIL, 2013). De acordo com a Associação Brasileira da

Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados (ABICAB), o amendoim já é considerado a quarta maior cultura do agronegócio brasileiro, uma vez que vem sendo muito utilizado como cultura rotativa e complementar em relação à cana-de-açúcar (ABICAB, 2013).

E, embora movimente mundialmente mais de 18 bilhões de reais por ano, a porcentagem de casca com relação ao grão inteiro varia de 25 a 30% (GODOY; MARCOS; CÂMARA, 1983), implicando em

uma geração anual de aproximadamente 90 mil toneladas de resíduos somente no Brasil.

Logo, surgiu a importância de se desenvolver programas ou sistemas de otimização para o tratamento destes resíduos. Entre os vários processos usados hoje em dia, os mais destacados são:

- Processos térmicos;
- Evaporação e desidratação;
- Co-digestão anaeróbica;
- Pré-tratamentos físicos;
- Pré-tratamento com campos elétricos,
- Pré-tratamento biológicos
- Pré-tratamentos combinados

As necessidades energéticas na atualidade permitem o desenvolvimento de inúmeras pesquisas e processos, que dependerão da aplicação final e das características do material lignocelulósico (UKITA; IMAI; HUNG, 2006).

A reologia, por sua vez, estuda a deformação do material frente à uma tensão aplicada, tendo como foco os valores de viscosidade em diferentes condições. Sendo assim, é possível projetar equipamentos como agitadores de biorreatores, bombas, evaporadores e todas as operações unitárias que requerem a viscosidade do material. A maioria destes processos de utilização de biomassa necessita de um estudo da reologia das suspensões que geralmente se encontram em diferentes concentrações de ácido para promover hidrólise.

Existem alguns modelos teóricos que representam bem o comportamento reológico de suspensões newtonianas ($\tau = \eta \dot{\gamma}$) em função da fração volumétrica do meio disperso e da viscosidade da fase contínua, ou dispersante. Tais modelos são:

$$\eta = \eta_s (1 + k_E \phi) \quad (1)$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (2)$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[n]\phi_m} \quad (3)$$

$$\eta_r = \left(1 + \frac{\frac{[\eta]\phi_m}{2}}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2 \quad (4)$$

Onde a Equação 1 representa o modelo de Einstein, a Equação 2 o modelo de Marion & Pierce, a Equação 3 o modelo de Krieger & Dougherty e a Equação 4 o modelo de Eilers.

Outro fator necessário é o conhecimento de como as propriedades reológicas são influenciadas frente à uma alteração na temperatura. E esta influência pode ser determinada por uma equação do tipo Arrhenius (Equação 5):

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do estudo em questão, foram recolhidas amostras de casca de amendoim fornecidas pela empresa Cooperativa Agroindustrial (COPLANA – Jaboticabal/SP). As cascas foram trituradas em um moinho de facas até obter partículas de tamanho entre 20 e 100 μ m.

Suspensões foram preparadas contendo 2, 4 e 6% de pó de casca de amendoim, contendo 0,3, 0,6, 1, 2,5 e 3% de solução de ácido sulfúrico (pH 3,0).

As análises reológicas das suspensões (meio disperso + meio dispersante) em questão e da solução de água e ácido (meio dispersante) procederam-se em um reômetro rotacional ARG2 (*Ta Instruments*, Delaware) com rampas de taxa de deformação pré-

estabelecida de 1 à 100 s^{-1} , sob temperaturas de 30 , 40 , 50 e 60°C . A geometria utilizada foi Starch Pasting Cell (SPC), calibrada com água destilada.

Com o auxílio do programa OriginPro 8.0 (OriginLab), foram efetuadas as regressões não-lineares para extrair os valores de viscosidade, parâmetros das equações em estudo e o melhor ajuste.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas de escoamento obtidas pelo reômetro foram bem ajustadas ao modelo de Newton ($R^2 > 0,99$), proporcionando os seguintes valores mais significativos de viscosidade, tanto para as suspensões como para as soluções de água e ácido nas diferentes temperaturas (Tabela 1):

Tabela 1. Viscosidade newtoniana para as diferentes suspensões.

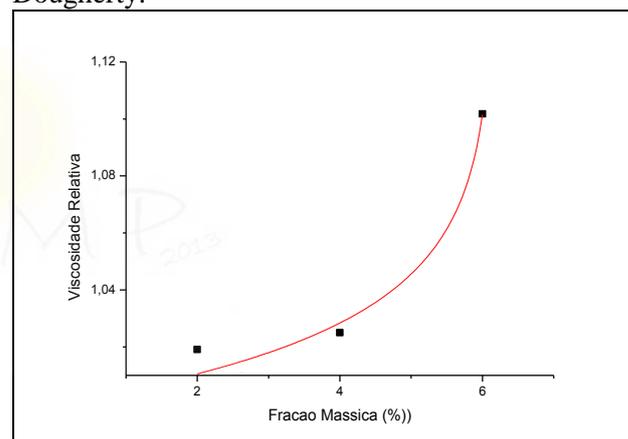
[Sólidos] (%)	T ($^\circ\text{C}$)	Viscosidade ($\times 10^4$ Pa.s)		
		[Ácido] (%)		
		0,3	1	3
0	30	6,69	6,52	6,71
	40	6,39	6,25	6,48
	50	6,23	6,43	6,38
	60	5,97	6,25	6,25
2	30	6,83	6,85	6,95
	40	6,61	6,79	6,77
	50	6,36	6,41	6,19
	60	6,12	6,14	5,94
4	30	6,87	7,16	6,62
	40	6,70	6,52	6,81
	50	6,22	6,31	6,35
	60	6,13	6,34	5,99
6	30	7,38	7,35	7,65
	40	6,66	7,08	6,77
	50	6,59	6,69	6,67
	60	6,13	6,21	6,08

Com a viscosidade encontrada, foi possível ajustar os valores da viscosidade relativa em função da fração volumétrica de sólidos e encontrar os parâmetros das equações testadas, como ϕ_m , k_E e $[\eta]$ descritos por cada modelo teórico.

O modelo que obteve melhor ajuste foi o de Krieger & Dougherty, com ajuste coeficiente de determinação maior que $0,96$ para o gráfico a 30°C e concentração de ácido a $0,03\%$.

O gráfico segue apresentado na Figura 1.

Figura 1. Melhor ajuste à equação de Krieger & Dougherty.



Tal ajuste resultou em uma fração máxima de empacotamento de aproximadamente $6,2\%$ e viscosidade intrínseca de $0,00434$ Pa.s. Isso representa que é possível dizer que em um volume pré-definido a casca de amendoim em pó ocupa $6,2\%$ do volume total.

Os demais ajustes não apresentaram significado físico, como fração máxima de empacotamento maior que 100% , ou até mesmo valores negativos.

Esta variação nos ajustes pode ser explicada pela presença do ácido em suspensão, o qual pode ter promovido a hidrólise do material lignocelulósico, fazendo com que se altere a viscosidade do dispersante

e a fração volumétrica do disperso. Isso resulta em gráficos distorcidos, principalmente quando analisados os ajustes à temperaturas e concentrações de ácido maiores. O contrário pode ser comprovado já que o melhor ajuste foi à baixas temperaturas e baixas concentrações de ácido.

Para verificar a influência da temperatura na viscosidade das suspensões, foi ajustado o modelo de Arrhenius, o qual pode-se extrair os parâmetros contidos na Tabela 2 e o modelo ajustado na Figura 2.

Tabela 2. Parâmetro do ajuste ao modelo de Arrhenius.

% Sólidos		% Ácido		
		0,03	1	3
0	Ea (J/mol)	3080,89	3070,93	3499,3732
	η_0 (Pa.s)	0,000197	0,000203	0,0001721
	R ²	0,98452	0,99352	0,90425
2	Ea (J/mol)	3070,93	3170,27	4650,54
	η_0 (Pa.s)	0,000203	0,000197	0,000111
	R ²	0,99352	0,88217	0,92676
4	Ea (J/mol)	3499,37	3519,94	641,79
	η_0 (Pa.s)	0,000172	0,000173	0,0000422
	R ²	0,90425	0,6945	0,53783
6	Ea (J/mol)	4835,32	4617,04	5993,31
	η_0 (Pa.s)	0,000107	0,000187	0,00007
	R ²	0,88697	0,95423	0,89795

Notou-se que com o aumento da concentração de sólidos da suspensão a energia de ativação aumentou também, implicando uma maior alteração para as suspensões mais concentradas frente à uma mesma variação de temperatura.

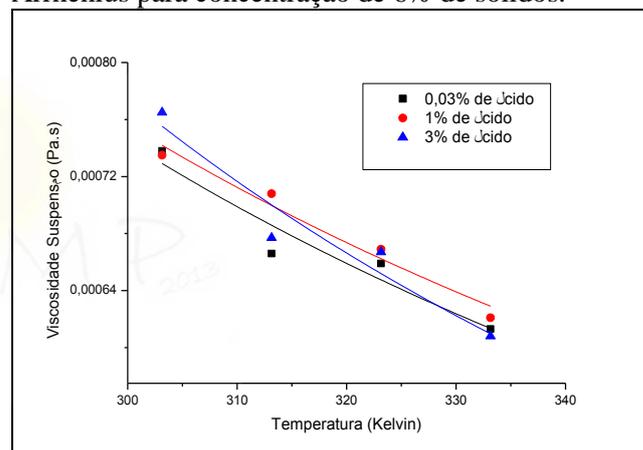
Isso pode ser justificado pela maior interação que ocorre entre as partículas quando estas estão mais próximas umas das outras em suspensões mais concentradas.

Os ajustes com menores índices de comportamento (R²) podem ser observadas

nas suspensões mais acidificadas, refletindo a possibilidade de estar ocorrendo alguma reação, no caso, hidrólise química da matéria lignocelulósica. Estas reações se intensificam ao longo do tempo e faz com que a viscosidade vá se alterando provavelmente devido à:

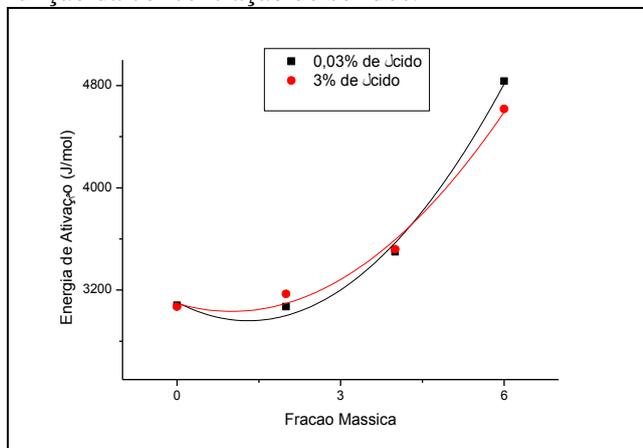
- Diminuição do tamanho de partícula
- Menor interação partícula-partícula
- Alteração da viscosidade do dispersante pela presença de açúcares redutores.

Figura 2. Gráfico ajustado ao modelo de Arrhenius para concentração de 6% de sólidos.



A variação da energia de ativação esta descrita no gráfico contido na Figura 3 e pode ser bem representa por uma equação polinomial de segunda ordem com ajuste maior que 0,98.

Figura 3. Variação da energia de ativação em função da concentração de sólidos.



4. CONCLUSÕES

Pelo estudo realizado, foi possível concluir que o modelo que melhor ajusta às suspensões de concentração de até 6% de casca de amendoim em pó é o de Krieger & Dougherty, com $R^2 > 0,96$, já que o mesmo fornece parâmetros com significado físico, indicando uma fração máxima de empacotamento em torno de 0,06 e viscosidade intrínseca de 0,00434 Pa.s.

A influência da temperatura é maior nas suspensões mais concentradas do que nas diluídas, podendo atingir energias de ativação de aproximadamente 6 kJ/mol.

NOMENCLATURA

τ = tensão de cisalhamento; [Pa]

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação; [s^{-1}]

η = viscosidade da suspensão; [Pa.s]

k_E = constante de Einstein; [adimensional]

η_r = viscosidade relativa (η/η_s); [adimensional]

ϕ = fração volumétrica de sólidos; [adimensional]

ϕ_m = fração máxima de empacotamento; [adimensional]

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca; [Pa.s]

η_s = viscosidade da fase contínua ou dispersante; [Pa.s]

E_a = energia de ativação; [$J \cdot mol^{-1}$]

R = constante universal dos gases (8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]

T = temperatura absoluta; [Kelvin]

η_0 = parâmetro do ajuste de Arrhenius; [Pa.s]

REFERÊNCIAS

ABICAB. **Cultivo de Amendoim. 2012.**

Associação Brasileira das Indústrias de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados. Disponível em:

<<http://www.abicab.org.br/amendoim/cultivo-de-amendoim>>. Acesso em: 02/04/2013.

BRASIL. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola.** Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2013. 86p.

GODOY, O. P.; MARCOS, J. F.; CÂMARA, G. M. S. **Tecnologia de Produção. Parte A,** Departamento de Agricultura e Horticultura. **Escolas Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, Universidade de São Paulo, 1983.

UKITA, M.; IMAI, T.; HUNG, Y.T. Food waste treatment. In: WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; LO, H. H.; YAPIJAKIS, C. eds. **Waste treatment in the food processing industry.** 1 ed. New York: Taylor and Francis Group, 2006. 1-29 p.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à FAPESP (Processo nº 2013/09344-4) pelo apoio financeiro prestado.



PRODUÇÃO DE MICROPARTÍCULAS LIPÍDICAS CONTENDO ÁCIDO ASCÓRBICO POR *SPRAY CHILLING*

T. SARTORI^{1*}, M. D. HUBINGER¹, F. C. MENEGALLI¹

¹Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Engenharia de Alimentos

*e-mail: tanarasartori@gmail.com

RESUMO

A microencapsulação permite a liberação de ingredientes ativos de forma controlada. O *spray chilling* é uma técnica interessante para materiais de recheio hidrofílicos. O objetivo do presente trabalho foi microencapsular ácido ascórbico em misturas de ácidos graxos por *spray chilling*. A produção das micropartículas foi realizada utilizando como material de parede misturas de ácido láurico e ácido oleico em diferentes proporções (70/30, p/p; 80/20, p/p; e 90/10, p/p), como material de recheio solução de ácido ascórbico 30 % (p/p) e PGPR 90 como surfactante, a proporção entre o material de parede e de recheio variou em 70/30, 75/25 e 80/20 (p/p). As micropartículas foram caracterizadas quanto à eficiência de encapsulação total (ET) e efetiva (EE) e à distribuição do tamanho. A ET apresentou valores acima de 88 % para todos os ensaios. As menores EE foram observadas nos ensaios contendo maior concentração de ácido láurico na mistura (90 %) com valores abaixo de 70 %, os demais ensaios apresentaram EE de até 84 %. O tamanho das partículas foi inversamente proporcional à quantidade de ácido láurico presente na amostra, sendo que o diâmetro equivalente de volume médio das partículas $D[4,3]$ variou de 17 μm a 66 μm . Os resultados mostraram que a eficiência de encapsulação e o tamanho das partículas são mais influenciados pela mistura de ácidos graxos utilizada, que pela relação entre a concentração de material de parede e material de recheio.

Palavras chave: microencapsulação, *spray chilling*, eficiência de encapsulação.

1 INTRODUÇÃO

O ácido ascórbico é um aditivo alimentar utilizado como antioxidante, o qual protege as qualidades sensoriais e nutritivas dos alimentos e pode ser incorporado a filmes aumentando as propriedades funcionais dos mesmos, que posteriormente serão utilizados como embalagens de alimentos. Esse aditivo, porém, apresenta alta instabilidade e reatividade, degradando-se rapidamente por diferentes mecanismos (Bastos, Araújo e Leão, 2009).

O método mais usualmente utilizado para a estabilização de compostos sensíveis e para a liberação controlada de componentes ativos, na indústria de alimentos é a microencapsulação. A liberação controlada permite superar tanto a utilização ineficiente quanto a perda dos aditivos durante as etapas do processamento e o armazenamento do produto (Desai, Liu e Park, 2006).

A microencapsulação é um processo em que pequenas partículas sólidas e gotículas líquidas são revestidas por um material de parede, ou incorporadas em uma matriz

homogênea ou heterogênea. Esta técnica apresenta várias vantagens dentre as quais se destacam a proteção ao oxigênio e à umidade, resultando em maior estabilidade, aumento da biodisponibilidade e liberação controlada do recheio, e a redução da higroscopicidade de produtos hidrofílicos, pela encapsulação em materiais de parede hidrofóbicos (Abbas et al., 2012).

O *spray chilling* é uma técnica em destaque na microencapsulação de materiais hidrofílicos, pois utiliza lipídios como materiais de parede, os quais apresentam características hidrofóbicas. Além disso, é um método de baixo custo e que utiliza baixas temperaturas de processo, ideal para compostos termossensíveis (Anal, 2010).

Neste contexto, o objetivo do trabalho foi produzir micropartículas lipídicas contendo ácido ascórbico por *spray chilling*, para posterior incorporação em filmes biodegradáveis.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais para produção das micropartículas

A produção das micropartículas lipídicas foi realizada utilizando como material de parede misturas de ácido láurico (AL), saturado, e ácido oleico (AO), insaturado, em diferentes proporções (Tabela 1). Como material de recheio foi utilizada uma solução de ácido ascórbico 30 % (p/p), e a relação entre material de parede (AG) e material de recheio (AA) variou conforme descrito na Tabela 1.

O surfactante utilizado foi o GRINSTED® PGPR 90 - Danisco, gentilmente cedido pela MasterSense Ing. Alim. Ltda, na concentração de 5 % (p/p_{lipídio}) (Chambi et al., 2008). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

2.2 Produção das micropartículas lipídicas contendo antioxidante

A Figura 1 apresenta um diagrama de produção das micropartículas lipídicas contendo antioxidante, seguindo a metodologia descrita por Chambi et al. (2008), com algumas adaptações.

As misturas de ácidos graxos nas diferentes proporções foram aquecidas a uma temperatura 10 °C acima dos pontos de fusão, que são 41,6 °C para a mistura de ácido láurico e oleico na proporção de 70/30 (p/p), 45,7 °C para a mistura na proporção de 80/20 (p/p) e 48 °C para a proporção de 90/10, determinados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Após a completa fusão da mistura adicionou-se 5 % (p/p_{lipídeo}) do surfactante e a solução de ácido ascórbico 30 % (p/p) na proporção respectiva de cada ensaio (Tabela 1), submetendo cada mistura a homogeneização em ultraturrax (T 10 basic – Ika) a 30.000 rpm por 5 min.

As emulsões formadas foram atomizadas em um atomizador duplo fluido com diâmetro do bico aspersor de 0,7 mm utilizando o *spray drier* Büchi-B290 com módulo de *spray chilling* (Büchi, Uster, Switzerland). A vazão de alimentação da emulsão foi de 8,8 mL/min, a vazão do ar de atomização utilizada foi de 660 L/h, a vazão do aspirador foi mantida a 35 m³/h e a temperatura de entrada na câmara foi resfriada a 7 °C por um desumidificador Büchi B296 (Büchi, Uster, Suíça). As partículas formadas foram coletadas e armazenadas a 10 °C.

2.3 Determinação do teor de ácido ascórbico

O teor de ácido ascórbico foi determinado utilizando o método 967.21 da AOAC (1997), que se refere ao método de titulação com 2, 6 – diclorofenolindofenol, com as modificações descritas por Benassi e Antunes (1988) que substituíram a solução de extração padrão (solução de ácido

metafosfórico) por solução de ácido oxálico. Uma solução de ácido L-ascórbico foi utilizada como padrão. A concentração de ácido ascórbico foi calculada por comparação com o padrão.

Tabela 1 - Condições de produção das micropartículas

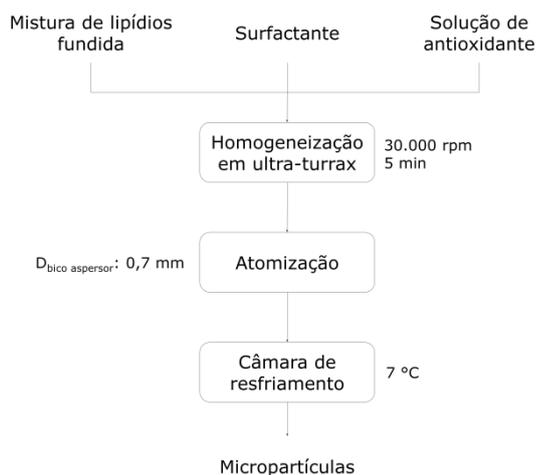
Ensaio	AL/AO (p/p)	AG/AA (p/p)
1	70/30	80/20
2	70/30	75/25
3	70/30	70/30
4	80/20	80/20
5	80/20	75/25
6	80/20	70/30
7	90/10	80/20
8	90/10	75/25
9	90/10	70/30

AL/AO: Ácido láurico/ácido oleico

AG: Mistura dos ácidos graxos (láurico e oleico)

AA: Solução de ácido ascórbico 30% (p/p)

Figura 1 - Método de produção das micropartículas lipídicas sólidas



2.4 Eficiência de encapsulação total (ET)

A determinação da eficiência de encapsulação total foi realizada com 100 mg de micropartículas, adicionadas de 10 mL de clorofórmio em tubos de centrífuga de

polipropileno. A suspensão foi submetida à agitação em um agitador de soluções (AP-56 Phoenix Luferco) por 10 segundos por duas vezes, com um intervalo de 10 min entre as agitações. Após adicionou-se 10 mL de água destilada ao tubo submetendo-o a agitação por 1 min por três vezes, com descanso de 10 min entre as agitações. A seguir os tubos foram levados à centrífuga (Allegra 25R, Beckman Coulter) por 10 minutos a 10.000 rpm, seguindo a metodologia descrita por Leonel et al. (2010) com algumas adaptações. A determinação da quantidade de ácido ascórbico presente foi determinada na fase aquosa, ao final da centrifugação pelo método descrito no item 2.3.

A eficiência de encapsulação total das micropartículas produzidas foi definida como a razão entre a quantidade total de ácido ascórbico (AA_T) presente na amostra e a quantidade inicial adicionada à emulsão (AA_0) (Equação 1).

$$ET(\%) = \frac{AA_T}{AA_0} * 100 \quad (1)$$

2.5 Determinação da quantidade de ácido ascórbico superficial (AA_S)

A determinação da quantidade de ácido ascórbico presente na superfície das partículas foi realizada pela suspensão de 100 mg de amostra em 10 mL de solução de Tween 80 0,1 % em erlenmeyer de 125 mL. Estes foram submetidos à agitação em incubadora com agitação orbital (TE-420 Tecnal) a 100 rpm por um período de 5 min. A seguir a suspensão foi filtrada em papel de filtro quantitativo e a quantidade de ácido ascórbico determinada no filtrado.

2.6 Eficiência de encapsulação efetiva (EE)

A eficiência de encapsulação efetiva foi calculada subtraindo-se a quantidade de ácido ascórbico superficial (AA_S) da quantidade total de ácido ascórbico (AA_T) determinada

na amostra. O valor obtido foi comparado à quantidade inicialmente adicionada à emulsão para a produção das micropartículas (AA_0). O quociente expresso em porcentagem representa o valor da eficiência de encapsulação efetiva (EE) (Equação 2).

$$EE(\%) = \frac{AA_T - AA_S}{AA_0} * 100 \quad (2)$$

2.7 Distribuição de tamanho

A distribuição de tamanho das partículas foi determinada por difração a laser através do Mastersizer S (Malvern Instruments, Malvern, UK) após a dispersão das micropartículas em uma solução aquosa de Tween 20 0,5 %. A distribuição do tamanho das partículas foi monitorada durante cada uma das medições até que as leituras sucessivas se tornassem constantes. O tamanho de partícula foi expresso como o diâmetro equivalente de volume dv (μm) definido pela Equação 3, em que v é o volume da partícula (Fan et al., 1998).

$$dv = \left(\frac{6v}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3)$$

A composição granulométrica foi determinada utilizando os parâmetros característicos $dv(0,1)$, $dv(0,5)$ e $dv(0,9)$, que são os diâmetros de volume equivalentes em 10 %, 50 % e 90 % do volume acumulado, respectivamente. Os diâmetros médios $D[3,2]$, que é igual ao valor do diâmetro médio de área superficial ou diâmetro médio de Sauter e representa a média dos diâmetros de esferas de área superficial igual a das partículas reais (Equação 4), e $D[4,3]$, o qual é igual ao valor do diâmetro médio de volume ou diâmetro médio de De Brouckere e representa a média dos diâmetros de esferas de volume igual adas

partículas reais (Equação 5), também foram determinados (Fan et al., 1998).

$$D[3,2] = \frac{\int_0^{\infty} dv^3 f_N(dv) d(dv)}{\int_0^{\infty} dv^2 f_N(dv) d(dv)} \quad (4)$$

$$D[4,3] = \frac{\int_0^{\infty} dv^4 f_N(dv) d(dv)}{\int_0^{\infty} dv^3 f_N(dv) d(dv)} \quad (5)$$

Onde f_N é a fração em base numérica de partículas de diâmetro dv .

2.8 Análise estatística

Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados foram analisados por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey a nível de significância de 5 %.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Eficiência de encapsulação

A Figura 2 e a Tabela 2 apresentam os resultados de eficiência de encapsulação total e efetiva das micropartículas lipídicas contendo ácido ascórbico mostrando que não houve diferença significativa entre os ensaios ($p > 0,05$) para a eficiência de encapsulação total que apresentou valores entre $88,8 \pm 0,2$ % e 95 ± 5 %. Eficiência de encapsulação total de até 95 % também foi encontrada por Gamboa, Gonçalves e Grosso (2011) que produziram micropartículas lipídicas por *spray chilling* contendo α -tocoferol.

Os maiores percentuais de ácido ascórbico superficial, ou seja, as menores eficiências efetivas de encapsulação foram observadas nas partículas contendo maior quantidade de ácido láurico (90 %) nos ensaios 7, 8 e 9, sem diferença significativa entre estes ($p > 0,05$) para eficiência de encapsulação efetiva que apresentou valores menores que 70 ± 7 % e percentual de ácido

Tabela 2 - Eficiências de encapsulação total e efetiva e ácido ascórbico superficial das micropartículas produzidas por *spray chilling*

Ensaio	AL/AO (p/p)	AG/AA (p/p)	Eficiência total (%)	Eficiência efetiva (%)	Ác. ascórbico superficial (%)
1	70/30	80/20	95 ^a ± 3	81 ^{cd} ± 3	14,3 ^a ± 0,4
2	70/30	75/25	91 ^a ± 4	76 ^{bcd} ± 4	17 ^{ab} ± 1
3	70/30	70/30	95 ^a ± 4	79 ^{bcd} ± 5	16 ^a ± 2
4	80/20	80/20	88,8 ^a ± 0,2	74 ^{bcd} ± 2	17 ^{ab} ± 2
5	80/20	75/25	94 ^a ± 6	84 ^d ± 6	11 ^a ± 1
6	80/20	70/30	92 ^a ± 4	77 ^{bcd} ± 2	15 ^a ± 1
7	90/10	80/20	88 ^a ± 3	67 ^{ab} ± 4	24 ^{bc} ± 2
8	90/10	75/25	93 ^a ± 3	58 ^a ± 6	38 ^d ± 5
9	90/10	70/30	95 ^a ± 5	70 ^{abc} ± 7	26 ^c ± 3

AL/AO: Ácido láurico/ácido oleico

AG: Mistura de ácidos graxos láurico e oleico

AA: Solução de ácido ascórbico 30% (p/p)

Letras diferentes, em uma mesma coluna, indicam diferença estatística significativa ($p > 0,05$)

ascórbico superficial de 38 ± 5 % no experimento 8, o qual apresentou diferença significativa dos demais ensaios ($p < 0,05$). Nos demais experimentos (1, 2, 3, 4, 5 e 6) não houve diferença significativa entre os ensaios a 5% de significância a eficiência de encapsulação efetiva foi maior que 74 ± 2 %, chegando a 84 ± 6 % no experimento 5, que apresentou um teor de ácido ascórbico superficial de apenas 11 ± 1 %.

Segundo Ribeiro, Arellano e Grosso (2012) a presença e a quantidade de ácido oleico na mistura auxiliam na retenção do recheio, pois modificam o processo de cristalização da matriz lipídica e sua alteração da forma polimórfica. Isso se deve ao fato de que este ácido graxo apresenta forma líquida e insaturações, obtendo-se assim, maior imperfeição no cristal e, conseqüentemente, maior eficiência de encapsulação do recheio.

A variação da concentração de ácido ascórbico nos ensaios mostrou que não houve diferença significativa entre os ensaios com menor (1, 4 e 7) e maior (3, 6 e 9)

concentração de ingrediente ativo. Somente houve diferença significativa entre os ensaios contendo concentração intermediária de ácido ascórbico (2, 5 e 8), mostrando que a proporção entre os ácidos graxos presentes na mistura de material de parede teve maior influência sobre os resultados de eficiência de encapsulação, que a concentração de material de recheio presente na mistura.

Figura 2 - Eficiência de encapsulação total e efetiva das micropartículas produzidas por *spray chilling*

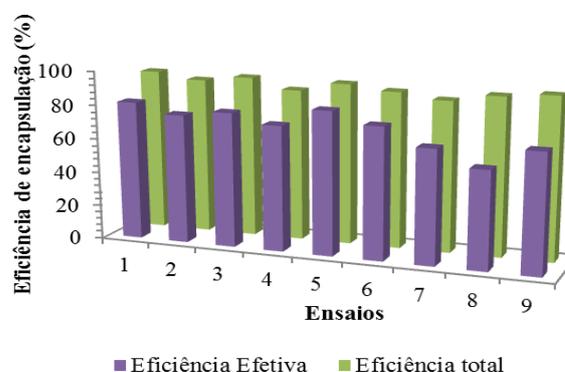


Tabela 3 - Diâmetros equivalentes das micropartículas lipídicas produzidas por *spray chilling*

Ensaio	AL/AO (p/p)	AG/AA (p/p)	D[4, 3] (μm)	D[3,2] (μm)	dv(0,1) (μm)	dv(0,5) (μm)	dv(0,9) (μm)
1	70/30	80/20	66 ^b \pm 28	13 ^c \pm 2	9 ^b \pm 3	34 ^b \pm 8	138 ^{ab} \pm 77
2	70/30	75/25	67 ^b \pm 20	13 ^c \pm 3	10 ^b \pm 3	37 ^b \pm 7	161 ^b \pm 66
3	70/30	70/30	52 ^{ab} \pm 15	7,9 ^a \pm 0,3	3,0 ^a \pm 0,2	21 ^a \pm 2	122 ^{ab} \pm 77
4	80/20	80/20	40 ^{ab} \pm 4	9,7 ^{abc} \pm 0,2	8,7 ^b \pm 0,5	23,3 ^a \pm 0,9	50 ^{ab} \pm 2
5	80/20	75/25	17,8 ^a \pm 0,3	7,6 ^a \pm 0,2	3,7 ^a \pm 0,4	17,06 ^a \pm 0,08	32 ^a \pm 1
6	80/20	70/30	45 ^{ab} \pm 13	12 ^{bc} \pm 1	10 ^b \pm 1	27 ^{ab} \pm 4	77 ^{ab} \pm 29
7	90/10	80/20	25 ^a \pm 4	9,3 ^{abc} \pm 0,2	8,1 ^b \pm 0,2	19,1 ^a \pm 0,4	39 ^{ab} \pm 2
8	90/10	75/25	20,7 ^a \pm 0,6	8,7 ^{ab} \pm 0,2	8,7 ^b \pm 0,2	19,2 ^a \pm 0,5	36 ^a \pm 1
9	90/10	70/30	19 ^a \pm 1	7,8 ^a \pm 0,3	7,1 ^{ab} \pm 0,5	17 ^a \pm 1	34 ^a \pm 2

Letras diferentes, em uma mesma coluna, indicam diferença estatística significativa ($p > 0,05$)

3.2 Distribuição de tamanho

Os diâmetros equivalentes apresentados na Tabela 3 mostram que o tamanho das partículas decresceu com o aumento da quantidade de ácido láurico presente na amostra. O diâmetro médio de volume das partículas D[4,3] variou de $52 \pm 15 \mu\text{m}$ a $66 \pm 28 \mu\text{m}$ nas amostras contendo menor quantidade de ácido láurico (70 %) e de apenas $19 \pm 1 \mu\text{m}$ a $25 \pm 4 \mu\text{m}$ nas amostras com maior proporção desse ácido graxo saturado (90 %). Não houve diferença significativa entre os experimentos com quantidade intermediária de ácido láurico e os demais ensaios ($p > 0,05$). Ribeiro (2010) em seus estudos, utilizando *spray chilling* para a produção de micropartículas lipídicas com misturas de ácidos graxos, observou que maiores quantidades de ácido oleico na mistura de material de parede proporcionaram um aumento no tamanho das partículas, visto que ocorreu um aumento na viscosidade da emulsão atomizada e quanto maior a viscosidade, maior o tamanho da partícula. Estes obtiveram diâmetros médios das partículas variando de $81,39 \mu\text{m}$ a $115,63 \mu\text{m}$.

A Figura 3 mostra a distribuição de tamanho das partículas dos ensaios 1 a 9. A distribuição de tamanho das partículas dos ensaios 1, 2 e 3 apresentou uma ampla faixa de diâmetros equivalentes de volume (dv), partindo de valores dv (0,1) menores que $3 \mu\text{m}$ até valores dv (0,9) maiores que $160 \mu\text{m}$. Tal ocorrência deve-se ao fato da presença de partículas aglomeradas à medida que a concentração de ácido oleico na mistura aumenta.

Os ensaios 5, 8 e 9 apresentaram distribuição bimodal e partículas com dv menores que $60 \mu\text{m}$, mostrando ausência de aglomerados. O ensaio 7 apresentou um pequeno volume de partículas maiores que $60 \mu\text{m}$ e o experimento 5 apresentou menor diâmetro médio de volume D[4,3], bem como menor diâmetro médio de área superficial D[3,2] dentre os experimentos realizados, embora só tenha apresentado diferença significativa ($p < 0,05$) dos experimentos 1 e 2.

Alvim et al. (2013) produziram micropartículas lipídicas utilizando como material de parede misturas contendo o ácido esteárico (saturado) e notaram que a



De 20 a 23 de Outubro de 2013

Maceió-AL

concentração deste ácido graxo apresentou um efeito negativo na distribuição do tamanho das partículas, ou seja, com o aumento do lipídio na mistura houve uma diminuição no tamanho das partículas produzidas por *spray chilling*.

4 CONCLUSÃO

A eficiência de encapsulação e a distribuição de tamanho das partículas foram mais influenciadas pela variação do teor de ácido oleico presente nas misturas que pela concentração de ingrediente ativo. Quanto maior a quantidade de ácido oleico presente, maior a eficiência de encapsulação, o diâmetro das partículas e a presença de aglomerados. A eficiência de encapsulação total apresentou valores acima de 88 % para todos os ensaios. As menores eficiências de encapsulação efetivas foram observadas nos ensaios contendo menor concentração de ácido oleico na mistura (10 %) com valores abaixo de 70 %, os demais ensaios apresentaram valores de até 84 %. O diâmetro médio de volume das partículas D[4,3] variou de $17,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ a $66 \pm 28 \mu\text{m}$.

Assim, a produção de micropartículas lipídicas contendo ácido ascórbico como material de recheio por *spray chilling*, gerou produtos com altas eficiências de encapsulação e diâmetros médios dentro dos padrões da técnica utilizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro fornecido.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S., DA WEI, C., HAYAT, K., XIAOMING, Z. Ascorbic Acid: Microencapsulation Techniques and Trends - A Review. **Food Reviews International**, v. 28, p. 343-374, 2012.
- ALVIM, I. D., SOUZA, F. D. S. D., KOURY, I. P., JURT, T., DANTAS, F. B. H. Use of the spray chilling method to deliver hydrophobic components: physical characterization of microparticles. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, p. 34-39, 2013.
- ANAL, A. K. Microencapsulation and application in delivery of bioactives in foods. **Innovative science: agriculture and food edition** v. 1, p. 34-40, 2010.
- AOAC. **Official methods of analysis of the AOAC** Washington. 1997.
- BASTOS, D. D. S., ARAÚJO, K. G. D. L., LEÃO, M. H. M. D. R. Ascorbic acid retaining using a new calcium alginate-Capsul based edible film. **Journal of Microencapsulation**, v. 26, p. 97-103, 2009.
- BENASSI, M. D. T., ANTUNES, A. J. A comparison of metaphosphoric and oxalic acids as extractants solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, v. 31, p. 507-13, 1988.
- CHAMBI, H. N. M., ALVIM, I. D., BARRERA-ARELLANO, D., GROSSO, C. R. F. Solid lipid microparticles containing water-soluble compounds of different molecular mass: Production, characterisation and release profiles. **Food Research International**, v. 41, p. 229-236, 2008.
- DESAI, K. G., LIU, C., PARK, H. J. Characteristics of vitamin C encapsulated tripolyphosphate-chitosan microspheres as affected by chitosan molecular weight. **Journal of Microencapsulation**, v. 23, p. 79-90, 2006.
- FAN, L.-S., ZHU, C., FAN, L.-S., ZHU, C. **Size and Properties of Particles Principles of Gas-Solid Flows**, Cambridge University Press. 1998.
- GAMBOA, O. D., GONÇALVES, L. G., GROSSO, C. F. Microencapsulation of tocopherols in lipid matrix by spray chilling method. **Procedia Food Science**, v. 1, p. 1732-1739, 2011.

RIBEIRO, M. D. M. M. **Comportamento de misturas binárias lipídicas na produção de micropartículas por spray chilling e sua influência na liberação de recheio hidrofílico.** Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos.) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

RIBEIRO, M. D. M. M., ARELLANO, D. B., GROSSO, C. R. F. The effect of adding oleic acid in the production of stearic acid lipid microparticles with a hydrophilic core by a spray-cooling process. **Food Research International**, v. 47, p. 38-44, 2012.



EPOXIDAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO UTILIZANDO LIPASE CALB ENCAPSULADA EM MICROEMULSÃO BASEADA EM ORGANOGEL

A. F. ZANETTE^{1*}, I. ZAMPAKIDI², I. C. R. LEAL³, R. O. M. A. DE SOUZA³, A. XENAKIS², L. CARDOZO FILHO¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

²National Hellenic Research Foundation

³Universidade Federal do Rio de Janeiro,

*e-mail: andreiazanette@yahoo.com.br

RESUMO

Óleos vegetais e ácidos graxos epoxidados são intermediários úteis para uma ampla gama de aplicações por participarem em muitas reações devido à elevada reatividade do anel oxirano. Epóxidos podem ser utilizados em lubrificantes, plastificantes, estabilizadores de polímeros, tintas e adesivos. A reação de epoxidação químio-enzimática constitui uma alternativa seletiva e ambientalmente benigna para o processo tradicional de epoxidação. Neste trabalho foi produzido epóxido a partir do ácido oleico usando a lipase *Candida antarctica B* encapsulada em microemulsão baseada em organogéis (HPMC/lecitina-CALB) como biocatalisador na reação. Para este propósito, um planejamento experimental foi aplicado e as seguintes variáveis da reação foram investigadas: temperatura (35 a 55°C), concentração de enzima (0,4 a 0,8 mg de lipase/mL de microemulsão), concentração de ácido oleico (50 a 100 mM) e tempo de reação. As condições ótimas obtidas foram de 35°C, 0,8 mg de lipase/mL de microemulsão, 50 mM de ácido oleico e 48 horas de reação com um rendimento de cerca de 88%.

1 INTRODUÇÃO

Epóxidos ou oxiranos formam uma importante classe de compostos, podendo ser utilizados para a formação de lubrificantes ecológicos, plastificantes, estabilizadores poliméricos devido à alta reatividade do anel oxirano (CAMPANELLA ET AL, 2008; DOLL AND ERTHAN, 2006). Também podem ser usados como diluentes de tintas e como intermediários para a produção de uma variedade de produtos químicos, tais como álcoois, glicóis, alcanolaminas, etc (KLEINOVA ET al, 2008;)

São obtidos através de óleos, ácidos graxos e gorduras que contenham uma dupla ligação em sua estrutura (; SHAKER ET AL, 2008; ORELLANA-COCA ET AL, 2007; SHARMA ET AL, 2007). Para que ocorra a formação do epóxido é necessário que a reação contenha um agente epoxidante, que são substâncias químicas responsáveis pela inserção da molécula de oxigênio na dupla ligação carbono-carbono presente na substância de partida. O agente epoxidante mais utilizado é o peróxido de hidrogênio (CARVALHO ET AL, 2012; DINDA ET AL, 2007).

Atualmente, os epóxidos são produzidos em escala industrial por meio da reação de epoxidação de Prileshajev, que usa um perácido para a transferência de oxigênio e KOH como catalisador (SWERN, 1947). Neste processo, o produto é formado devido à alta acidez do meio. Com isso, ocorrem problemas de corrosão e formação de alta quantidade de sais, prejudiciais aos equipamentos industriais e ao meio ambiente (ORELLANA-COCA ET AL, 2007).

Diversos autores buscam um método alternativo ao convencional, através da utilização de biocatalisadores. Além da vantagem de serem biodegradáveis, os biocatalisadores são mais seletivos que os catalisadores químicos, direcionando a reação à formação do produto de interesse. Orellana-Coca e colaboradores (2007) utilizaram a lipase *Candida Antarctica* (Novozym 435) para realizar a epoxidação químico-enzimática de diversos ácidos graxos insaturados obtendo bons resultados. Vlcek e Petrovic (2006) utilizaram a mesma enzima para a obtenção de epóxidos do óleo de soja. São diversos os autores que buscam uma alternativa eficiente, barata e ambientalmente benigna (MUSHTAQ ET AL, 2013; CARVALHO ET AL, 2012; PIAZZA E FLOGIA, 2006).

Baseado no exposto na literatura, este estudo tem o objetivo de imobilizar a lipase *Candida antarctica* em microemulsões baseadas em organogéis com hydroxyl-propyl-methyl cellulose (HPMC) e utilizá-la como catalisador para realizar a reação de epoxidação do ácido oleico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Todos os materiais foram utilizados como recebidos. O ácido oleico foi adquirido da Vetec. Os demais reagentes, solventes e biocatalisador foram obtidos da Sigma-Aldrich e Merck.

2.2 Preparo da Microemulsão

Microemulsões de lecitina foram usadas para imobilizar a enzima. Tais microemulsões contêm 3,5 % (w/w) de lecitina dissolvida em isooctano e 1-propanol. Quantidades determinadas de enzima foram dissolvidas em solução tampão tris/HCl 0,1 M e adicionadas na microemulsão.

2.3 Preparo das Microemulsões Baseadas em Organogéis

As microemulsões baseadas em organogéis (MBGs) foram preparadas introduzindo quantidades apropriadas de microemulsões contendo a lipase (previamente descrita) para uma segunda solução de hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC). Para isso, 1 mL de lecitina contendo a lipase foi geleificada com 1g de HPMC e 2 mL de água, a temperatura ambiente. Esta solução foi misturada até se tornar homogênea, sendo então adicionada ao meio reacional.

2.4 Síntese Enzimática do Epóxido do Ácido Oleico

1 g de MBGs contendo a lipase (previamente descrito) foi adicionada em 5 mL de acetato de etila, quantidades determinadas de ácido oleico e 10 µL de dodecano (padrão interno). Peróxido de hidrogênio (1200 µL) foi então adicionado e iniciou-se a contagem do tempo reacional. A reação foi realizada em um equipamento shaker Lab Tech a 150 rpm. Amostras foram retiradas a intervalos fixos de tempo e analisadas através de cromatografia gasosa e de um sistema LC/MS/MS.

2.5 Planejamento de experimentos

Para determinar as condições ótimas da reação de epoxidação do ácido oleico foi utilizado o delineamento composto central 2^3 com três variáveis: temperatura, quantidade de enzima e concentração de ácido oleico. O

ponto central foi realizado em triplicata para calcular o erro experimental. As variáveis e seus níveis reais e codificados estão demonstrados na Tabela 1. O tempo de reação não foi selecionado como variável, pois poderia mascarar os efeitos das demais variáveis. Neste estudo, os níveis de cada variável foram selecionados baseados em resultados prévios e do conhecimento do grupo de pesquisa.

Tabela 1 - Valores reais e codificados avaliados no DCC.

Fator	-1	0	+1
Temperatura, T (°C)	35	45	55
Quantidade de Enzima, E (mg/mL microemulsão)	0,4	0,6	0,8
Concentração de ácido oleico, OA (mM)	50	75	100

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Resultado do DDC

Tendo como objetivo verificar a influência das variáveis independentes utilizou-se um planejamento experimental, apresentado na Tabela 2. A Tabela mostra a matriz de planejamento, bem como a conversão do ácido oleico em epóxido. O tempo de reação foi fixado em 10 horas.

O delineamento composto central totalizou 11 experimentos incluindo a triplicata no ponto central, os quais foram executados em sequência aleatória. Foram calculados os efeitos principais e de interação das variáveis, os seus respectivos coeficientes para o modelo matemático, bem como a análise de variância - ANOVA para determinar a validade do modelo.

Tabela 2 - Valores reais e codificados e resposta do DCC

Nível	T (°C)	E (mg/mL mic.)	OA (mM)	Rend. (%)
1	35 (-1)	0,4 (-1)	50(-1)	46,9
2	55 (+1)	0,4 (-1)	50(-1)	32,7
3	35 (-1)	0,8 (+1)	50(-1)	52,6
4	55 (+1)	0,8 (+1)	50(-1)	34,4
5	35 (-1)	0,4 (-1)	100 (+1)	42,3
6	55 (+1)	0,4 (-1)	100(+1)	34,7
7	35 (-1)	0,8 (+1)	100(+1)	53
8	55 (+1)	0,8 (+1)	100(+1)	38,8
PC*1	45 (0)	0,6 (0)	75(0)	48,2
PC*2	45 (0)	0,6 (0)	75(0)	46,3
PC*3	45 (0)	0,6 (0)	75(0)	50,7

*PC = Ponto Central

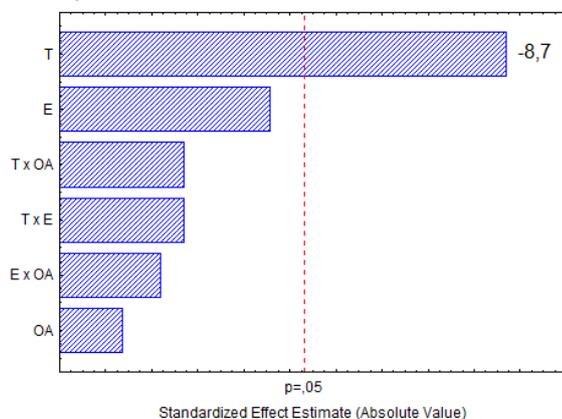
A Figura 1 mostra a estimativa dos efeitos lineares e a interação das variáveis independentes, ao nível de 95% de confiança, onde à direita da linha vermelha os efeitos das variáveis são significativos. Verifica-se que apenas o efeito linear da temperatura de reação (T) foi significativo. Os demais fatores lineares e de interação entre as variáveis não foram significativos. Tal efeito apresentado pela temperatura foi negativo, portanto, maior rendimento será obtido nos menores valores desta variável.

Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo de regressão considerando apenas as variáveis que possuem efeito significativo, obtendo a Equação 1:

$$Y = 43,69 - 6,77.T \quad (1)$$

Onde T é a temperatura.

Figura 1 - Estimativa dos efeitos lineares e de interação das variáveis



A análise do ajuste do modelo foi realizada pela análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 3. O valor de F calculado foi de 16,59, superior ao F tabelado (5,12), portanto, o modelo empírico proposto é válido com 95 % de confiança. O valor do coeficiente de determinação foi de 0,8198, isto significa que 81,98 % das variações são explicadas pelo modelo e que este pode ser utilizado para fins preditivos.

Tabela 3 - Análise de Variância para validação do modelo matemático (ANOVA)

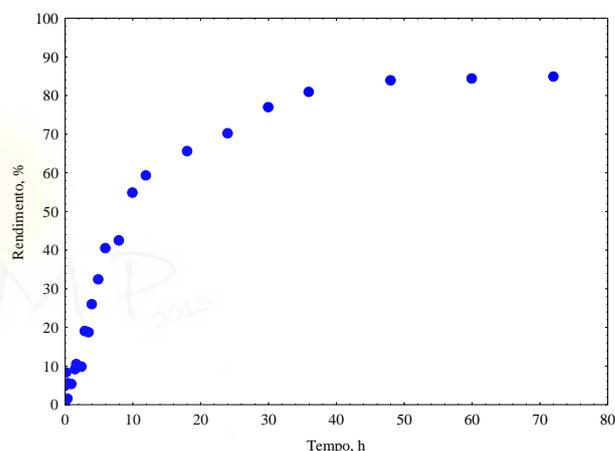
Fator	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab
Regressão	367,20	1	367,20	16,59	5,12
Resíduos	199,20	9	22,13		
Falta de Ajuste	189,46	7	-		
Erro	9,74	2	-		
Total	566,41	10	-		

Com a finalidade de obter níveis mais elevados de conversão, optou-se por realizar experimentos fixando a temperatura no nível mais baixo (35°C) e aumentando a quantidade de catalisador. Os resultados apresentados indicaram que não houve melhora no

rendimento, confirmando o resultado obtido no planejamento.

Outro fator explorado para avaliar o rendimento da reação foi o tempo. Para isso, realizaram-se experimentos aumentando o tempo de reação de 10 horas para 72 horas. A temperatura foi fixada em 35°C, quantidade de catalisador de 0,8 mg/mL de microemulsão e concentração de ácido oleico de 50 mM. Os resultados obtidos experimentalmente são apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Análise da influência do tempo no rendimento da reação.



A reação de epoxidação do ácido oleico atingiu o equilíbrio em 48 horas de reação obtendo 84% de produto.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados expostos, pode-se observar que a enzima está bem protegida pela estrutura micelar da microemulsão, pois a adição de peróxido de hidrogênio não afeta no rendimento. A técnica de microemulsões baseadas em organogéis para imobilização da enzima é eficaz, obtendo na condição ótima 84% em rendimentos, além da fácil do biocatalisador do produto e a possibilidade de reutilização da enzima.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- CAMPANELLA A, FONTANINI C, BALTANAS M. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ. *Chem. Eng. J.* v.144, p.466-475, 2008.
- CORREA, F.A.; SUTILI, F.K.; MIRANDA, L.S.M.; LEITE, S.G.F.; DE SOUZA, R.O.M.A.; LEAL, I.C.R. Epoxidation of oleic acid catalyzed by PSCI-Amano lipase optimized by experimental design. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v.81, p.7-11, 2012.
- DINDA, S.; PATWARDHAN, A.V.; GOUD, V.V.; PRADHAN, N. C. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide. *Bioresource Technology*, v.99, p.3737-3744, 2008.
- DOLL K, ERHAN S. Synthesis and performance of surfactants based on epoxidized methyl oleate and glycerol. *J. Surfactants Deterg.*, v.9, p.377-383, 2006.
- KLEINOVÁ A, FODRAN P, BRNCALOVÁ L, CVENGROS J. Substituted esters of stearic acid as potential lubricants. *Biomass Bioenerg*, v.32, p.366-371, 2008.
- MUSHTAQ, M.; TAN, I.M.; NADEEM, M.; DEVII, C.; LEEI, S.Y. C.; SAGIR, M.; RASHID, U. Epoxidation of methyl esters derived from *Jatropha* oil: An optimization study. *grasas y aceites*, v.64(1), p.103-114, 2013.
- ORELLANA-COCA, C.; ADLERCREUTZ, D.; ANDERSSON, M.M.; MATTIASSON, B.; HATTI-KAUL, R. Oxidation, friction reducing, and low temperature properties of epoxy fatty acid methyl esters. *Green Chem.*, v.9, p.469-474, 2007.
- ORELLANA-COCA, C., BILLAKANTI, J.M., MATTIASSON, B., HATTI-KAUL, R. Lipase mediated simultaneous esterification and epoxidation of oleic acid for the production of alkylepoxystearates. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* V.44, p.133-137, 2007.
- PIAZZA, G.J.; FOGLIA, T.A. One-Pot Synthesis of Fatty Acid Epoxides from Triacylglycerols Using Enzymes Present in Oat Seeds. *JAACS*, v.83(12), p.1021-1025, 2006.
- SHAKER, N.O., KANDEEL, E.M., BADR, E.E., EL-SAWY, M.M. Synthesis and properties of renewable environment-friendly epoxy resins for surface coatings. *J. Dispersion Sci. Technol.* v.29, p.421-425, 2008.
- SWERN, D.. Electronic interpretation of the reaction of olefins with organic per acids. *J. Am. Chem. Soc.* v.69, p.1692-1698, 1947.
- VLCEK, T.; PETROVIC, Z.S. Optimization of the Chemoenzymatic Epoxidation of Soybean Oil. *JAACS*, v.83(3) p.247-252, 2006.



QUALIDADE DO AR NA BIBLIOTECA DO CAMPUS EXPERIMENTAL DA UNESP/ITAPEVA

M. P. FELIZARDO^{1*}, M. A. M. COSTA², R. A. L. SANTOS²

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

²Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filhos”, Laboratório de Fenômenos de Transporte

*e-mail: mpfelizar@ufscar.br

RESUMO

As bibliotecas têm o objetivo de fornecer as ferramentas necessárias ao ser humano na busca ao conhecimento, necessitando ser um local confortável e agradável. Porém, na tomada de decisão dos parâmetros de ventilação do local os profissionais tem como objetivo a conservação do acervo, condições essas que podem favorecer a maior concentração de materiais particulados. Nesse estudo teve-se o objetivo de avaliar a qualidade do ar na biblioteca da Unesp/Itapeva e observar a variação da concentração e diâmetro de material particulado com o fluxo de pessoas e com as condições climáticas externas, para isso fez se um amostragem contínua de particulados inaláveis ($< 2,5 \mu\text{m}$) em diferentes dias, utilizando o DataRam4. Os resultados foram abaixo dos padrões da Organização Mundial de Saúde (OMS) de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de concentração média diária, onde a média obtida da amostragem realizada foi de $(7,67 \pm 3,38) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, e estas foram influenciadas pela movimentação de alunos e principalmente pela umidade do ar.

1 INTRODUÇÃO

A poluição do ar pode ser definida como: “Alteração das propriedades físicas, químicas ou biológicas normais da atmosfera que possa causar danos reais ou potenciais à saúde humana, à flora, à fauna, aos ecossistemas em geral, aos materiais e à propriedade, ou prejudicar o pleno uso e gozo da propriedade ou afetar as atividades normais da população ou o seu bem estar” (Resolução CONAMA 03/90).

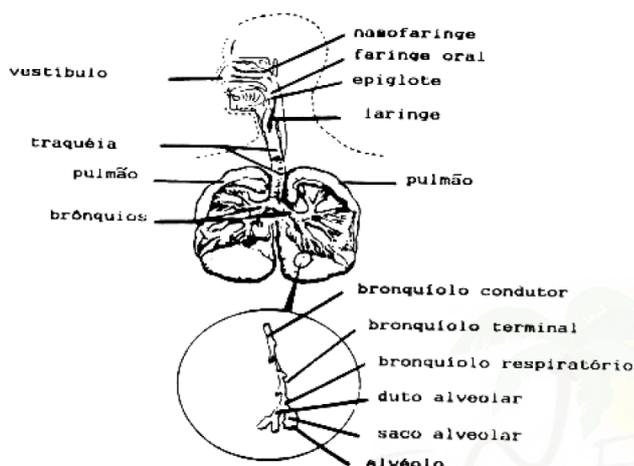
Os poluentes gasosos mais comuns são: materiais particulados, compostos orgânicos

voláteis, formaldeído, dióxido de carbono, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio, ozônio e fungos.

De acordo com Schirmer et al. (2011) e Ito (2007) os materiais particulados são formados de diversos componentes presentes no ar no estado sólido ou líquido, que podem ser gerados por: seres humanos, fotocopiadoras, cortinas, estofados, carpetes, papéis, processos industriais, entre outros. Essas partículas dependendo de sua dimensão podem se depositar sobre superfícies, ficar suspensas no ar, ou ainda serem inaladas acumulando-se nas vias aéreas respiratórias

ou mesmo nos alvéolos (Figura 1), podendo causar doenças como: alergias, asma, bronquite crônica e morte. Ao analisar a composição destes particulados encontraram-se alguns metais como: Al, Ca, Fe, Cu, Br, Rb, Cl, K, Ti e Sr.

Figura 1 – Esquemática do sistema respiratório.



Fonte: Nascimento (2011)

De acordo com Nascimento (2011) os materiais particulados respiráveis:

- PM10: encontra-se dose nos brônquios (de 2,5 a 10 μm)
- PM2,5: encontra-se nos alvéolos causando redução das funções pulmonares (menores que 2,5 μm)

A OMS (Organização Mundial de Saúde) estabelece valores máximos de concentração de 25 a 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para diâmetros abaixo de 2,5 μm (Nascimento, 2011).

Gioda e Aquino Neto (2003) em seu trabalho levantaram as leis e normas ambientais para controle de qualidade do ar e constataram que os valores máximos de materiais particulados inaláveis não são estipulados no nosso país, também Ito e Aguiar (2007) em seu trabalho utilizaram valores de 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ baseadas em legislações canadenses, mas criticam que com

a utilização de normas de outros países não ocorre a adequação ao clima, economia e cultura nacional dos parâmetros, sendo complicada a comparação dos resultados.

Esses materiais particulados podem ser encontrados “indoor” (dentro de residências, escolas, estruturas fabris, hospitais, bares, edifícios, entre outros) e “outdoor” (ambiente com ar livre).

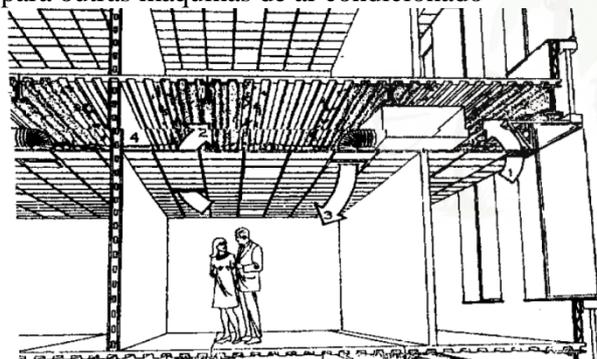
De acordo com Ito e Aguiar (2007) o ser humano passa de 80 a 90% do seu tempo dentro de locais que a forma estrutural estão cada vez mais fechadas com o desenvolvimento humano, propiciando a proliferação de doenças, causando mau estar e até mesmo provocando a morte. Schirmer *et al.* (2011) chamam essas construções totalmente fechadas com manutenção de sistemas de ventilação irregular com a expressão de “edifícios doentes”, termo disseminado pela OMS desde a década de 80. Para Aleksandropoulou *et al.* (2008) a amostragem e estudo de qualidade do ar livre é de pequena importância para a saúde humana, considerando que a poluição “indoor” (interna) podem apresentar concentrações maiores do que os poluentes “outdoor” (Ito,2007).

Em ambientes abertos, com circulação natural de ar, tem a origem de grande parte dos seus poluentes do ar externo, mas em sistemas fechados a poluição geralmente é oriunda de sistemas de ventilação forçada com manutenções inadequadas (), visto isso a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em 2010 regulamentou a prática de manutenção visando a qualidade do ar interno com a NBR 15848, tendo já estabelecido os parâmetros de temperatura, umidade, velocidade e taxa de renovação do ar na instalação desses equipamentos de ventilação na NBR 6401 em 2008.

Segundo Aleksandropoulou *et al.* (2008) ao estudar a absorção dos materiais

particulados, percebeu-se que em situações de menores atividades físicas o ser humano tem uma dose maior de particulados absorvido pelos alvéolos pulmonares. De acordo com Gomes *et al.* (2010) a deposição desses materiais no pulmão geram uma redução da capacidade do sistema respiratório. Em casos de receptores com histórico de doenças pulmonares esses são afetados mais rapidamente e até mesmo com menores concentrações de materiais particulados.

Figura 2 - Transporte de poluentes nos dutos de ar condicionado. 1: poluentes presentes em uma sala entra na saída de ar (retorno de 1); 2: o ar de outra sala entra no mesmo retorno misturando-se o ar nessas áreas; 3: o ar misturado, após passar pelo ar condicionado, é insuflado para diferentes salas; 4: uma divisão física e vista a distribuição para outras máquinas de ar condicionado



Fonte: Brikus e Aquino Neto (1999).

De acordo com Wang, Chen e Zhang (2010) as bibliotecas como um local de aprendizagem deve trazer um bem estar aos presentes. Mas segundo Ito e Aguiar (2007) o objetivo de um edifício de biblioteca é proteger e manter seus acervos em baixas umidades e temperaturas, o que não proporciona o bem estar do ser humano e nem uma boa qualidade do ar.

Ito (2007) em sua dissertação realizou análises de qualidade do ar nas seguintes bibliotecas: biblioteca do Conjunto das Químicas da Universidade de São Paulo,

Biblioteca Infanto Juvenil Monteiro Lobato, Biblioteca Pública Amadeu Amaral e a Biblioteca comunitária da Universidade Federal de São Carlos. A avaliação dos materiais particulados contidos no ar nessas áreas foi por um Amostrador de Pequenos Volumes (APV), obtendo valores médios de $149,51 \mu\text{g.m}^{-3}$, $173,73 \mu\text{g.m}^{-3}$, $176,08 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $119,87 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente as bibliotecas citadas acima. Todos os valores estão acima das normas utilizadas para uma boa qualidade do ar, a autora diz que grande parte desta poluição se deve a localização destas bibliotecas em vias com grande tráfego de veículos.

A autora propõe também a normalização dos parâmetros de condicionamento do ar visando a conservação do acervo e o conforto humano para as bibliotecas, com objetivo do bem estar dos frequentadores e também a saúde dos funcionários.

Nascimento (2011) em sua tese também estuda a qualidade do ar e o conforto humano dos transeuntes da Biblioteca Pública Amadeu Amaral, da cidade de São Carlos, SP. Realizou medidas de diversos parâmetros que estão relacionados ao conforto humano, entre eles a concentração de material particulado no ar. A biblioteca estudada tem uma alta frequência de pessoas e realizou cerca de 35200 empréstimos em 290 dias úteis, sua localização é entre avenidas e ruas muito movimentadas. Nos resultados dessa tese não se encontrou valores de concentração acima de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ de partículas com diâmetros menores que $2,5 \mu\text{m}$, o autor obteve esses valores utilizando um contador de partículas da Met One.

Wang, Chen e Zhang (2010) estudaram sete bibliotecas chinesas, verificando o nível de formaldeído, compostos orgânicos voláteis e particulados de diâmetro abaixo de $10 \mu\text{m}$. Das sete bibliotecas estudadas, cinco estavam acima do valor da norma chinesa que é de 150

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, valor três vezes maior que o estipulado pela Organização Mundial de saúde.

Estes estudos motivaram a análise da situação da qualidade do ar no Campus Experimental de Itapeva para obter esses resultados e comparação com as demais bibliotecas estudadas. Tendo como principal motivação as características da biblioteca de pequeno espaço e reduzido fluxo de pessoas, avaliando o número de pessoas no ambiente e as condições meteorológicas sobre um ambiente fechado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão explicados e esquematizados os materiais, equipamentos e local de avaliação de qualidade do ar. Também serão esclarecidos alguns parâmetros da medição e obtenção de dados.

2.1. Biblioteca

Em Itapeva localiza-se um do Campus Experimental da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, a estrutura é arborizada e sua localização tem rodovias de pequeno fluxo de veículos. A unidade pode ser encontrada entre a Rua Geraldo Alckimin e a Rua Vinte de Julho.

A biblioteca do Campus Experimental de Itapeva (Figura 3) apresenta uma estrutura simples e atende aos alunos do curso de graduação de Engenharia Industrial Madeireira, o curso Pedagogia Cidadã, alunos do curso Técnico Industrial Madeireiro da ETE Demétrio de Azevedo Júnior (Centro Paula Souza), entre outros alunos de projetos de extensão.

No térreo os alunos fazem consulta tanto via online, como no acervo e podem fazer a retirada de material com os funcionários, essa área de 104,4 m² foi estudada neste trabalho avaliando concentração e diâmetro de material

particulado avaliando as condições externas e a movimentação de pessoas no ambiente fechado sem ventilação forçada. Baseado em normas utilizadas por Nascimento (2011) utilizou-se um ponto para locais com área menor que 1000 m².

Figura 3 - Imagem do bloco da Biblioteca da UNESP/Itapeva.



Fonte: Acervo pessoal (2011)

O primeiro piso é utilizado apenas para atividades administrativas e não há movimento de pessoas.

O fluxo de pessoas é relativamente baixo comparado aos estudos apresentados pela literatura, possibilitando a comparação da frequência de pessoas na concentração de material particulado, afinal com o maior fluxo de pessoas os materiais são movidos estimulando a liberação de maiores quantidades de material particulado. Além disto, nestes dias não foi realizada a refrigeração com ar condicionado para que possibilitasse a avaliação da influência das condições externas no ambiente estudado. Tudo isto, possibilitou a avaliação do material particulado em um ambiente cotidiano, e com as fontes de materiais particulados, como: livros, impressos e movimentação humana. Tornando a importância deste trabalho a

avaliação da delimitação do espaço físico e da circulação de ar natural sobre a sua qualidade.

2.2. Equipamento

O DataRam4 é um equipamento certificado pela FCC – Federal Communications Commission e pela CE-Comunidade Européia. Ele é capaz de realizar amostragem contínua de particulado e apresentar em função do tempo real de coleta total, o diâmetro aerodinâmico médio das partículas e a concentração mássica, em μm e $\mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente. Os diâmetros mostrados variam de 0 a 4 μm e as concentrações variam de 0 a 400.000 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Além disso, com o DataRam4 é possível avaliar a temperatura e a umidade relativa do fluxo gasoso em tempo real durante as análises.

O sistema trabalha com amostragem de ar ativa, sendo que os feixes de luz, duas fontes de iluminação com pico de 660 nm e outro a 800 nm, funcionam alternadamente com pulso de 27 segundos de frequência, são emitidos de forma simétrica e em mesmo ângulo. A leitura do diâmetro das partículas acontece através de uma relação diretamente proporcional à quantidade de luz emitida pelo sistema e refletida para um dispersor comum, situado a $60^\circ (\pm 18^\circ)$ do receptor direto dos sinais emitidos. Já a concentração, é calculada pelo volume de amostras coletadas considerando uma densidade de $2,6 \text{ g.cm}^{-3}$, padrão do equipamento e valor próximo a maioria das partículas amostradas.

2.3. Metodologias e coleta de dados

Foram realizados seis dias de medições na biblioteca com o DataRam4, as medições tiveram duração mínima de 5 horas e máxima de 10 horas, abrangendo o período de funcionamento da biblioteca. Os dados meteorológicos externos foram obtidos através da base de dados do Instituto Nacional Meteorológico (INMET) da estação

meteorológica presente no Campus, os dados do ar interno coletado como temperatura e umidade já eram armazenados pelo próprio equipamento de coleta de dados de particulados.

O equipamento ficou sobre uma mesa simulando uma altura próxima do ar que os frequentadores da biblioteca estão expostos ao estarem sentados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de concentração e diâmetros das partículas dos seis dias de medições serão listados, a seguir.

3.1 Primeiro Dia de Coleta

As contagens de pessoas que ficaram presentes no recinto durante esta coleta variaram de 7 a 22. A umidade relativa do ar externo estava alta em torno de 75% e temperatura de 18°C , devido às precipitações constantes que houve nos 5 dias anteriores, isso sedimenta os sólidos suspensos, ou seja, partículas de maior dimensão. Analisando a Figura 4, podemos afirmar que isso justifica o menor diâmetro das partículas amostradas.

Com isto observou-se que as medidas de concentrações não variaram com as condições climáticas externas, apenas os diâmetros de partículas que pelo ar mais úmido sofrem sedimentação no ar interno.

3.2 Segundo Dia de Coleta

Neste dia o número de pessoas no ambiente foi de 7 a 22 durante a amostragem. A umidade relativa do ar externo ainda estava diminuindo, com valores em cerca de 70% e temperatura de 18°C , os dados obtidos estão na Figura 5.

Figura 4 – Resultados do DataRam4 de (a) concentração e (b) diâmetro da partícula em relação aos horários de coleta no primeiro dia.

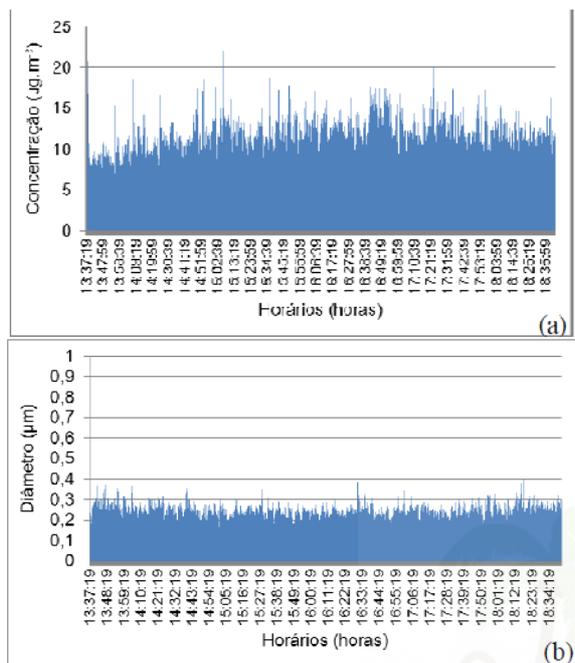
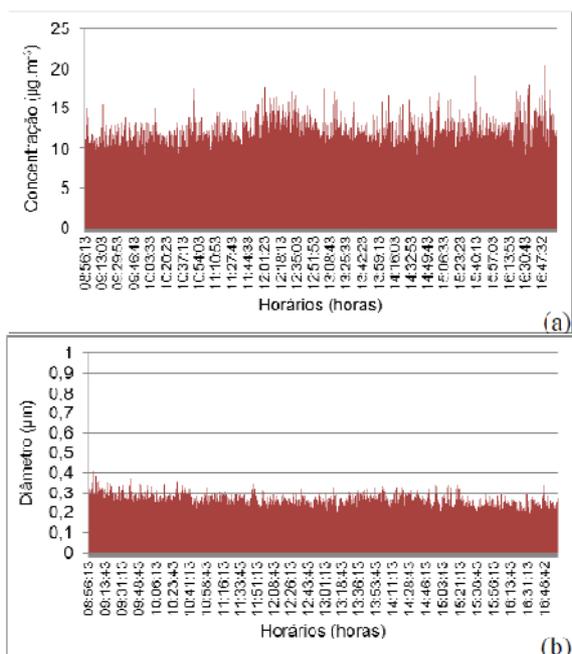


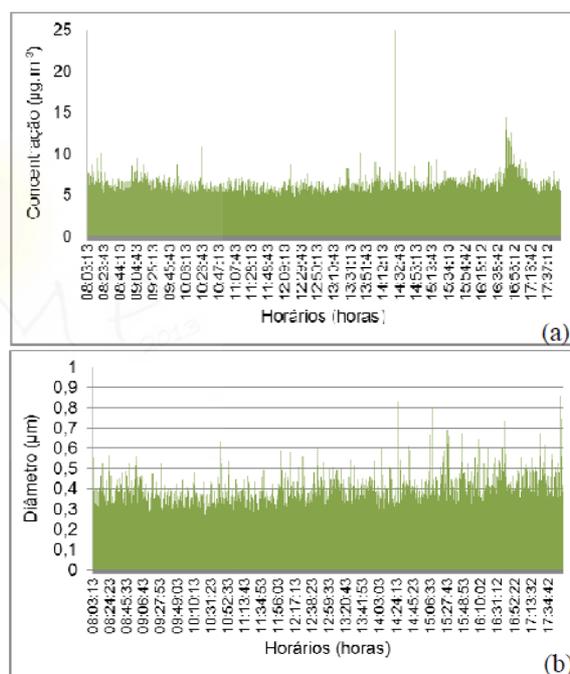
Figura 5 - Resultados do DataRam4 de (a) concentração e (b) diâmetro da partícula em relação aos horários de coleta no segundo dia.



3.3 Terceiro Dia de Coleta

Houve baixa número de pessoas permanentes durante a amostragem variando entre 4 a 7 pessoas, umidade relativa do ar próxima 65% e temperatura de 18°C. Com isso observa-se uma elevação do diâmetro das partículas encontradas no ar, mas uma redução da concentração, pois havia pouca movimentação de discentes (Figura 6).

Figura 6 - Resultados do DataRam4 de (a) concentração e (b) diâmetro da partícula em relação aos horários de coleta no terceiro dia.



3.4 Quarto Dia de Coleta

Nos momentos de coleta havia no mínimo 11 e no máximo 15 pessoas na biblioteca, a umidade relativa do ar permanece próximo aos 65% e temperatura próxima a 18°C. Está baixa umidade influencia na maior dimensão dos diâmetros amostrados conforme na Figura 7.

Figura 7 - Resultados do DataRam4 de (a) concentração e (b) diâmetro da partícula em relação aos horários de coleta no quarto dia.

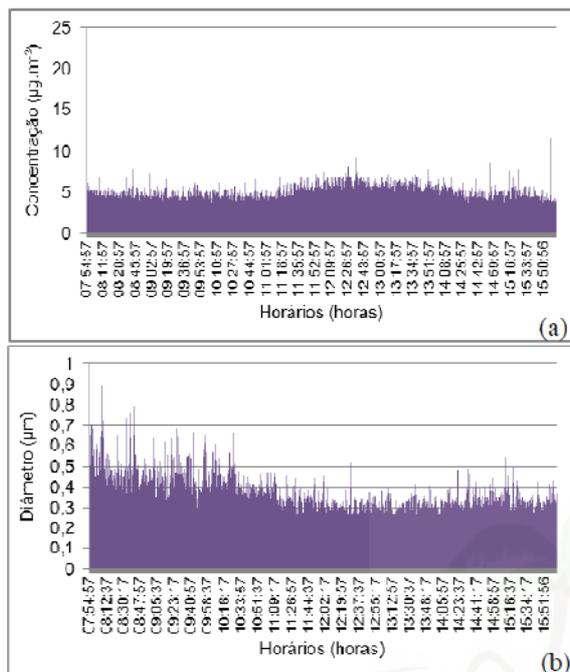
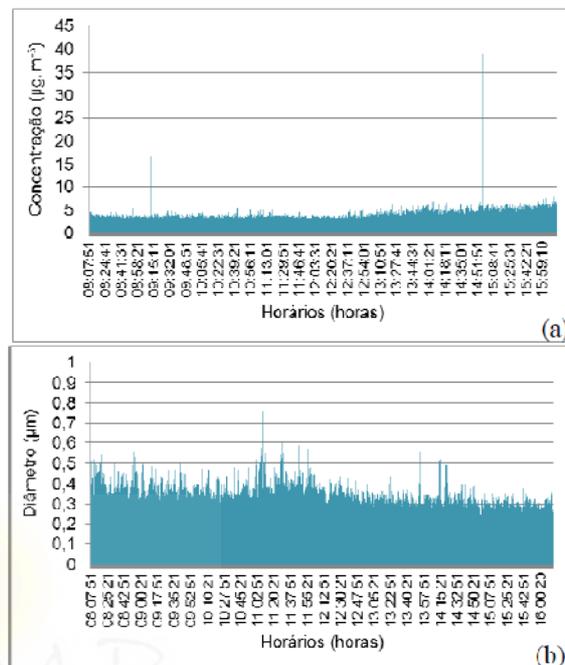


Figura 8 - Resultados do DataRam4 de (a) concentração e (b) diâmetro da partícula em relação aos horários de coleta no quinto dia.



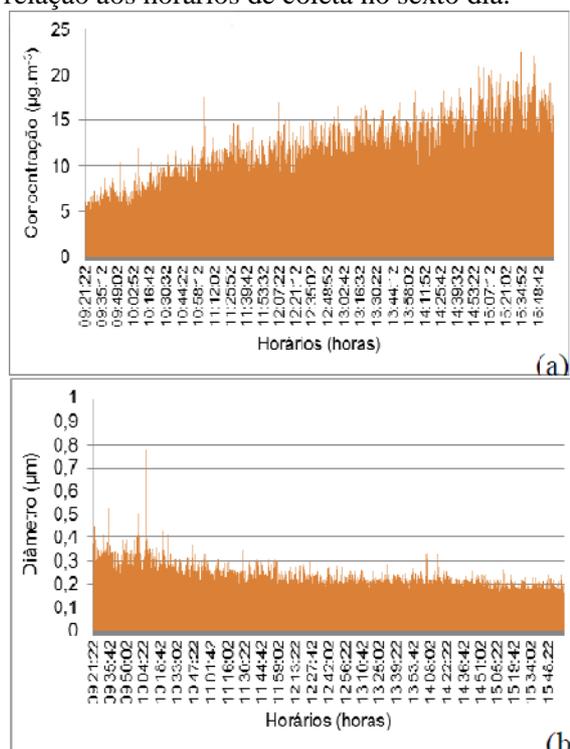
3.5 Quinto Dia de Coleta

Movimento reduzido de alunos variando de 5 a 9, a temperatura próxima a 18°C e umidade relativa do ar de 60%, observa-se neste dia que ocorre uma elevação ainda maior dos diâmetros das partículas devido as condições do ar estarem mais secas que nos dias anteriores e o baixo movimento constante altera o quadro de concentrações (Figura 8).

3.6 Sexto Dia de Coleta

Do quinto para o sexto dia houve uma pausa de 13 dias, nestes dias foram registradas precipitações, que favoreceram a redução do diâmetro de particulados no ar. No dia da sexta coleta houve um movimento maior de estudantes na biblioteca onde foram registradas permanências de 9 a 26 pessoas no ambiente, com isso justifica-se a maior concentração de particulados no ambiente que pode ser visualizada na Figura 9.

Figura 9 - Resultados do DataRam4 de (a) concentração e (b) diâmetro da partícula em relação aos horários de coleta no sexto dia.



Observou-se que as variáveis umidade e temperatura “outdoor”, influenciou sobre os valores de concentração e diâmetros das partículas, como já comentados nas figuras anteriores. O que se pode perceber é que a poluição da biblioteca pode ter sua origem externa e com o movimento dos alunos, isso se intensifica. Segundo Schirmer *et al.* (2011) isso se deve aos particulados presentes no cabelo, escamação da pele, atritos de tecidos, entre outros. Além que em bibliotecas os usuários movem livros que também liberam materiais particulados para o ar.

Os valores encontrados de concentração de particulados no ar para a biblioteca da Unesp/Itapeva foi abaixo dos valores estipulados pela Organização Mundial de Saúde, considerando-se aprovado. Comparando-se com valores de bibliotecas maiores e com maior movimento de pessoas a biblioteca encontra-se segura e fora de risco de saúde aos usuários.

Os trabalhos de Wang, Chen e Zhang (2010), Ito (2007) e Nascimento (2011) utilizaram diversas normas internacionais, mas considerando todos esses valores máximos permitidos citados nos trabalhos, pode-se afirmar que a biblioteca encontra-se conforme aos valores seguros de qualidade do ar para materiais particulados abaixo de 2,5 μm de diâmetro.

4 CONCLUSÃO

Com os resultados e dados analisados pode-se concluir que:

- A biblioteca da Unesp/Itapeva não apresenta valores de particulados inaláveis prejudiciais a saúde dos usuários.

- A umidade relativa do ar externo pode influenciar nos valores de concentração de material particulado no ar da biblioteca da Unesp/Itapeva.

- A menor partícula amostrada tem diâmetro de 0,15 μm .

- A média das concentrações amostradas nos seis dias de experimento foi de: $(7,67 \pm 3,38) \mu\text{g.m}^{-3}$.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEKSANDROPOULOU, V.; MITSAKOU, C.; HOUSIADAS, C.; LAZARIDIS, M. Particulate Matter exposure and dose relationships derived from realistic exposure scenarios. **Indoor And Built Environment**, China, v. 17, n. 3, p.237-246, 2008.

BRICKUS, L. S. R.; AQUINO NETO, F. R.. A qualidade do ar de interiores e a química. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, p.65-75, 1999.

GIODA, A.; AQUINO NETO, F. R.. Poluição química relacionada ao de interiores no Brasil. **Química Nova**, Joinville, n. 3, p.359-365, 2003.

GOMES, D.; SÁ, F.B.; MARIANO, M.N.; VIANNA, R.C.; GOMES, A.; ARAUJO, M.V.F.; SOARES, R.A.R. Monitoramento da qualidade do ar no campus Três Pocos em termos de partículas totais em suspensão. **Cadernos Unifoa**, Volta Redonda, n. , p.11-22, 2010.

ITO, L. X. **Monitoramento da qualidade do ar em ambientes internos - bibliotecas**. 2007. 182 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007

ITO, L. X.; AGUIAR, M. L. Indoor air quality of libraries in São Paulo, Brazil. **Indoor And Built Environment**, São Paulo, v. 16, n. 2, p.190-193, 2007.

NASCIMENTO, G. C. **Avaliação da qualidade do ar em ambientes internos:**

Biblioteca pública. 2011. 170 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Hidraulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Resolução CONAMA 03/90; “Estabelece padrões de qualidade do ar e amplia o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle”.

SCHIRMER, W. N.; PIAN, L.B.; SZYMANSKI, M.S.E.; GAUER, M.A. A poluição do ar em ambientes internos e a síndrome dos edifícios doentes. **Ciência e Saúde Coletiva**, Irati, v. 16, n. 8, p.3583-3590, 2011.

WANG, Z.; CHEN, L.; ZHANG, G. Investigation on indoor air quality in University libraries in Xi'an. **Indoor And Built Environment**, Xi'an, n. , p.9-13, 2010.

Comportamento reológico de iogurte de cajá

F. F. GURJÃO^{1*}, G. G. CARNEIRO¹, T. PESSOA¹, D. R. S. SILVA¹, P. R. PÊ², J. P. GOMES³

¹Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Doutorado em Eng. de Processos

²Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Doutorado em Eng. Agrícola

³Universidade Federal de Campina Grande, Professora - Programa de Doutorado em Eng. de Processos e Eng. Agrícola

*e-mail: flavioggurjao@hotmail.com

RESUMO

O estudo reológico contribui para o conhecimento da estrutura molecular, no controle de qualidade e aceitação de um determinado produto, auxilia no controle do processo industrial e em projetos de equipamentos no processamento dos materiais. Objetivou-se avaliar o comportamento reológico de iogurte de caja e a adequação dos dados reológicos aos modelos de Ostwald-de-Waele, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk, e ainda o efeito da temperatura sobre o comportamento reológico. Os dados reológicos foram obtidos através de um viscosímetro Brookfield DV-II+Pro. Os ensaios foram realizados nas temperaturas 20, 30 e 40 °C e os resultados experimentais foram ajustados pelos modelos de Ostwald-de-Waele, Casson, Herschel Bulkey e Mizrahi-Berk, com auxílio do software STATISTICA, versão 7.0. O iogurte analisado neste experimento apresentou comportamento de fluido não newtoniano com características pseudoplástica. Os modelos reológicos de Herschel Bulkey e Mizrahi-Berk representaram satisfatoriamente o comportamento reológico do iogurte de cajá nas diferentes temperaturas estudadas, apresentando coeficientes de correlação (R^2), acima de 0,99.

Palavras chave: iogurte, reologia, temperatura

1 INTRODUÇÃO

O iogurte (do turco *yoğurt*) do adjetivo *yoğun*, "denso" ou "tornar denso") é uma forma de leite em que o açúcar (a lactose) foi transformado em ácido lático, por fermentação bacteriana. É um líquido espesso, branco e levemente ácido, muito nutritivo e, por essa razão, muitas vezes é servido e mesmo vendido misturado com frutas, chocolate ou outro tipo de adoçante (TENCHINI, 2002).

O iogurte é um alimento que tem origem nos Bálcãs e, tal como outros produtos derivados do leite fermentado, como o *leben* árabe, o *koumis* russo, o *jugurt* turco ou o *kefir* caucasiano, remontam há milhares de anos.

Sua comercialização teve início a partir da constatação feita pelo médico Ilya Ilyich Mechnikov, premiado com o Nobel da Fisiologia ou Medicina em 1908.

O iogurte além de poder aumentar a longevidade possui outras benéficas propriedades nutricionais, graças aos

fermentos lácteos, como o *Lactobacillus bulgaricus* e o *Streptococcus thermophilus*, aos quais se juntam o leite, depois de homogeneizado e pasteurizado. Devido ao fato de ser obtido mediante fermentação láctea, o iogurte é muito fácil de digerir, o que o torna o produto ideal para pessoas com problemas gastrointestinais. Contudo, não se esgotam aqui os benefícios deste alimento, o seu consumo regula o sistema imunológico, sem esquecer que se trata de uma excelente fonte de cálcio e, como tal, a sua ingestão é uma fonte de ajuda no crescimento das crianças (BRANDÃO, 1997).

A reologia é definida como a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoar, quando submetida a esforços produzidos por forças externas (MACHADO, 1996).

O comportamento reológico representa o comportamento mecânico dos materiais quando em processo de deformação devido a um campo de tensões. A reologia tem importância nos fenômenos relacionados à transferência de massa que tem lugar nos processos industriais, durante o processo de elaboração como concentração, mistura pasteurização e outras operações; as características reológicas também são imprescindíveis na otimização, no controle e nos cálculos de processos. Esses conhecimentos servem, igualmente, para o desenvolvimento de produtos alimentícios e correlação de parâmetros físicos e sensoriais. A variabilidade do comportamento reológico está relacionada com a alteração estrutural provocada pelo cisalhamento (FERREIRA et al., 2002).

Um fluido define-se como uma substância que se deforma continuamente quando se submete a um esforço constante, sem se importar quão pequeno seja este esforço (HAMINIUK, 2005).

Viscosidade é a propriedade física de um líquido de resistir ao fluxo induzido pelo cisalhamento; é dependente da natureza físico-química da substância, da temperatura da substância, da pressão, da taxa de cisalhamento e do tempo (SCHARAMM, 2000).

O comportamento reológico dos fluidos viscosos está dividido em Newtonianos e não Newtonianos, dependendo da relação entre tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento (MACHADO, 1996).

De acordo com MACHADO (1996) os fluidos newtonianos são caracterizados por apresentarem uma relação linear entre a tensão cisalhante (τ) e a taxa de deformação aplicada ($\dot{\gamma}$); a viscosidade (η) só é dependente apenas da temperatura e da composição do fluido, definidas pela Equação 1.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

Os fluidos não newtonianos são todos os fluidos cuja relação entre tensão de cisalhante e taxa de cisalhamento não é constante, sendo consideradas ainda a temperatura e a pressão constante além do escoamento laminar. Sua viscosidade varia com a magnitude da taxa de deformação, Equação 2 (SCHRAMM, 2006; MACHADO, 1996).

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1})

η_a - viscosidade aparente (Pa.s)

Modelos reológicos

O modelo de Ostwald de Waelle é definida pela Equação 3. Não se aplica para todo e qualquer fluido nem a todo intervalo de taxa de cisalhamento. Entretanto, existe um grande número de fluidos não newtonianos que apresentam comportamento de potência num largo intervalo de velocidades cisalhantes (MACHADO, 1996).

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1})

K - índice de consistência ($Pa \cdot s^n$)

n - índice de comportamento do fluido (adimensional)

Segundo MACHADO (1996) o índice n fará a distinção entre os comportamentos dos fluidos e, desta maneira, quanto mais distante o n do fluido estiver do valor unitário, mais distante também o fluido estará do comportamento newtoniano.

O fluido é dilatante, para $n > 1$,

O fluido é newtoniano; para $n = 1$,

O fluido é pseudoplástico, para $n < 1$.

Herschel–Bulkley

O modelo de Herschel–Bulkley é conhecido também como lei da potência, com limite de escoamento ou fluido de potência modificado, tendo três parâmetros reológicos. Definida pela Equação 4.

$$\tau = \tau_{OH} + K_H \dot{\gamma}^{n_H} \quad (4)$$

em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1})

τ_{OH} - tensão de cisalhamento inicial (Pa)

K_H - índice de consistência ($Pa \cdot s^n$)

Casson

O modelo de Casson definida pela Equação 5 foi desenvolvido para uma suspensão de partículas interagindo em um meio newtoniano. É muito utilizado por ser simples e de fácil compreensão, além de ser necessário se observar que os valores encontrados de tensão inicial são extrapolações dos dados de tensão de cisalhamento e da taxa de deformação, ou seja, são parâmetros de ajuste estatístico e não propriedades de um material (BRANCO & GASPARETTO, 2005).

$$\tau^{0,5} = K_{0c} + K_c (\dot{\gamma})^{0,5} \quad (5)$$

em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

K_{0c} - tensão de cisalhamento inicial (Pa)^{0,5}

K_c - viscosidade plástica de Casson ($Pa \cdot s$)^{0,5}

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação (s^{-1}) n - índice de comportamento do fluido (adimensional)

Mizrahi-Berk

O modelo de Mizrahi-Berk descrito na Equação 6 foi proposto por MIZRAHI-BERK (1972) para demonstrar o comportamento reológico do suco de laranja concentrado, no qual foi desenvolvido com base em um modelo de suspensão interagindo com

partículas em um solvente pseudoplástico (PELEGRINE et al., 2000).

$$\tau^{0,5} = K_{OH} + K_M(\gamma)^n \quad (6)$$

em que:

τ - tensão de cisalhamento (Pa)

K_{OH} - raiz quadrada da tensão inicial (Pa)^{0,5}

K_M - índice de consistência (Pa)^{0,5}.(s)ⁿ

γ - taxa de deformação (s⁻¹)

n - índice de comportamento do fluido (adimensional)

Objetivou-se avaliar o comportamento reológico de iogurte de caixa e a adequação dos dados reológicos aos modelos de Ostwald-de-Waele, Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk. e ainda o efeito da temperatura sobre o comportamento reológico.

2 MATERIAL E METODOS

O experimental foi conduzido no Laboratório de Armazenamento e Processamento de Produtos Agrícolas (LAPPA) da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola, da Universidade Federal de Campina Grande – PB.

2.1 Matéria-prima

Utilizou-se no experimento iogurte de cajá (*Spondias spp.*), adquiridos no comércio local de Campina Grande.

As medidas reológicas foram realizadas utilizando-se um viscosímetro Brookfield modelo DV- II + Pro (Figura 3.12), fabricado por Brookfield Engineering Laboratories, E.U.A nas temperaturas 20, 30 e 40°C, em triplicata, utilizando-se um spindle número 2, nas velocidades de rotação 5,0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140,

160 rpm. Para a realização do experimento, foi utilizado um béquer de 600 mL onde foram colocadas 600 mL de amostra para obtenção das leituras no viscosímetro.

2.2 Modelos reológicos

Os dados experimentais obtidos no viscosímetro para as diferentes temperaturas, foram calculadas as tensões de cisalhamento e as taxas de deformação, para as diferentes velocidades de rotação e para as diferentes temperaturas, utilizando-se a metodologia proposta por Mitschka (1982), os quais foram correlacionados aos os modelos reológicos de Ostwald-de-Waele ou Lei da potência, Casson, Herschel-Bulkley, e Mizrahi-Berk, utilizando-se o programa computacional Statistica versão 7.0. Para a determinação do melhor ajuste analisou-se o coeficiente de determinação (R²), e o desvio percentual médio (P).

3 RESULTADOS E DISCUSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros dos modelos reológicos de Ostwald-de-Waele, (Lei da potência), Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk, ajustados aos dados experimentais de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação do iogurte de Polpa de cajá nas temperaturas de 20, 30 e 40°C, bem como os coeficientes de determinação (R²). Verifica-se que todos os modelos aplicados indicaram coeficientes de determinação (R²) acima de 0,97, resultando em bom ajuste dos dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação do iogurte de caixa, nas três temperaturas analisadas. Os modelos de Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk. apresentaram os melhores ajustes, com os maiores coeficientes de determinação (R²) superiores a 0,99 e os menores desvios percentuais médios, inferiores a 1,39%. Verifica-se que, no modelo de Ostwald-de-Waele, o índice de consistência (K), diminuiu com o aumento da temperatura; no entanto,

observa-se também que houve um aumento pontual, na temperatura de 40°C. No modelo de Casson o parâmetro K_{OC} (tensão de cisalhamento inicial) diminuiu com o aumento da temperatura, tendência também observada por OLIVEIRA et al. (2008) ao avaliar o comportamento reológico de amostras de sorvetes de iogurte, cujos valores variaram de 0,2927 a 0,2172, nas temperaturas de -2 a 2 °C; No entanto, observa-se um aumento da tensão de cisalhamento na temperatura a 40°C. Os valores da viscosidade plástica de Casson K_C demonstraram tendência de diminuição com o aumento da temperatura. Os índices de consistência, K_H determinados a partir dos modelos de Herschel-Bulkley, também mostraram tendência de decrescer com a elevação da temperatura. HAMINIUK (2005) encontrou comportamento semelhante para o parâmetro K ao ajustar o modelo de Herschel-Bulkley aos dados experimentais da polpa de amora-preta integral para a faixa de temperatura entre 10 e 60 °C; OLIVEIRA (2006) encontrou comportamento oposto para polpa de pitanga integral nas temperaturas de 10 a 50 °C, onde ocorreu um aumento do índice de consistência com a elevação da temperatura. O índice de consistência K_M , determinado a partir do modelo de Mizrahi-Berk, também mostrou tendência de decrescer com a elevação da temperatura, no entanto

observa-se que houve um aumento pontual, na temperatura de 40°C. A tensão de cisalhamento inicial K_{0M} (raiz quadrada da tensão inicial) no modelo de Mizrahi-Berk apresentou tendência de diminuição com o aumento da temperatura; comportamento semelhante foi encontrado por OLIVEIRA (2006) estudando polpa de pitanga integral. Para o parâmetro n (índice de comportamento do fluido) dos modelos de Ostwald-de-Waele, (Lei da potência), Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk, verifica-se que os valores ficaram abaixo do valor da unidade, o que caracteriza as amostras como fluidos não newtonianos com características pseudoplásticas, sabendo-se que quanto mais distante o n estiver do valor unitário, mais distante o fluido também estará do comportamento newtoniano. Na indústria este comportamento se reflete no aumento de velocidade de fluxo quando submetido a estreitamento de tubos (por exemplo, envase) e possibilidade de intensa homogeneização em processos de mistura (BEZERRA, 2010). Fluidos não-newtonianos apresentando valores de n abaixo de um, foram observados por CABRAL et al. (2002) para polpa de cupuaçu; por CARNEIRO (2011) ao avaliar o comportamento reológico de geleias de pimenta; por BEZERRA (2010) ao avaliar o comportamento reológico de iogurtes de leite de cabra, de búfala e de sua mistura.

Tabela 1- Parâmetros de ajuste dos modelos reológicos ajustados aos dados experimentais da tensão de cisalhamento, em função da taxa de deformação de iogurte de polpa de cajá

Modelos	Temp. (°C)	Parâmetros			R ²	P(%)
		K	n			
Lei da Potência (Ostwald-de-Waele)	20	2,1418	0,3591		0,9884	4,54
	30	1,4090	0,4060		0,9964	3,12
	40	1,8717	0,2788		0,9756	5,01
Casson	Temp. (°C)	K _{oc}	K _c		R ²	P(%)
	20	4,4118	0,0768		0,9926	3,50
	30	3,0289	0,0713		0,9832	6,16
	40	3,5330	0,0332		0,9941	2,38
Herschel-Bulkley	Temp. (°C)	K _H (Pas ⁿ)	n _H	t _{0H}	R ²	P(%)
	20	2,0711	0,2533	1,3638	0,9999	0,36
	30	0,6005	0,5618	1,4253	0,9992	1,20
	40	0,1137	0,7600	3,0879	0,9981	1,39
Mizrahi & Berk	Temp. (°C)	K _{OM}	K _M	n	R ²	P(%)
	20	3,3001	0,3491	0,6903	0,9998	0,41
	30	1,4253	0,6005	0,5618	0,9992	1,20
	40	3,0879	0,1137	0,7600	0,9981	1,39

Nas Figuras 1 a 4 são apresentadas as curvas de ajuste dos dados experimentais de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, ajustadas pelos modelos Ostwald-de-Waele (Lei da potência), Casson, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk nas temperaturas de 20, 30 e 40°C para o iogurte de cajá. Observa-se que para uma dada tensão de cisalhamento a

taxa de deformação a diminui com o aumento da temperatura. BEZERRA (2010) ao avaliar o comportamento reológico de iogurtes na temperatura de 5°C, observou comportamento semelhante. Verifica-se que as curvas não apresentaram uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, caracterizando o iogurte de cajá como fluidos não newtonianos

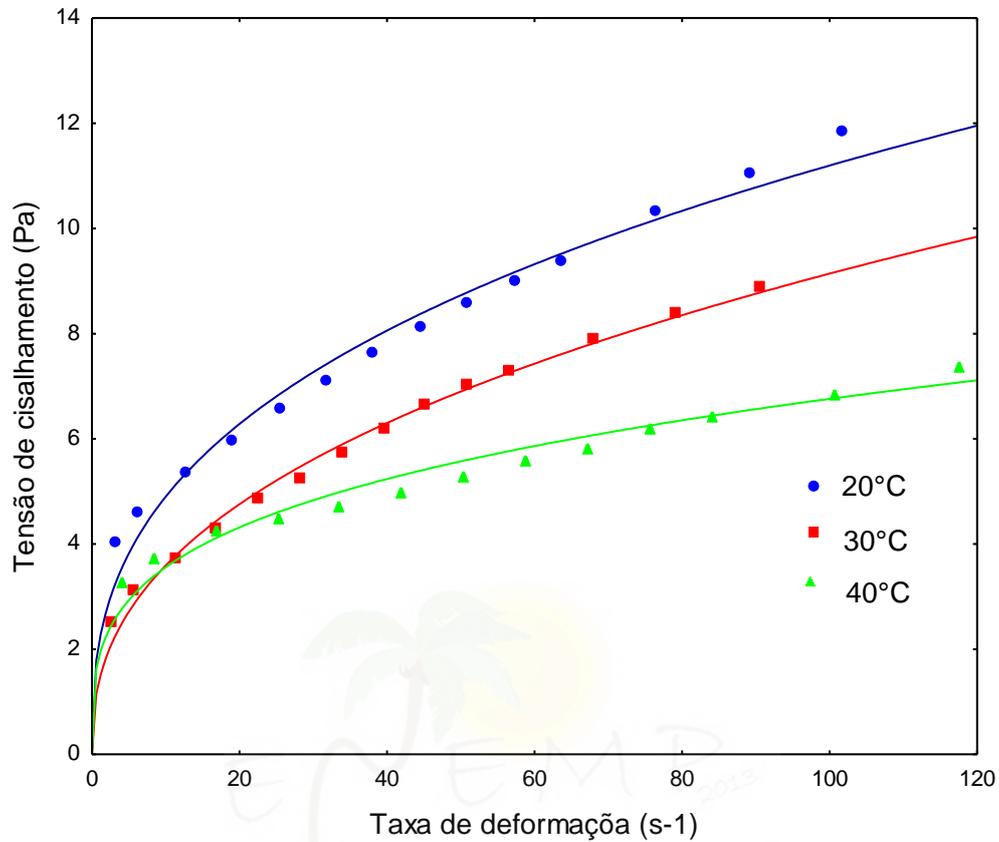


Figura 1- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para o iogurte de cajá, nas temperaturas 20, 30 e 40°C, descrita pelo modelo de Ostwald-de-Waele

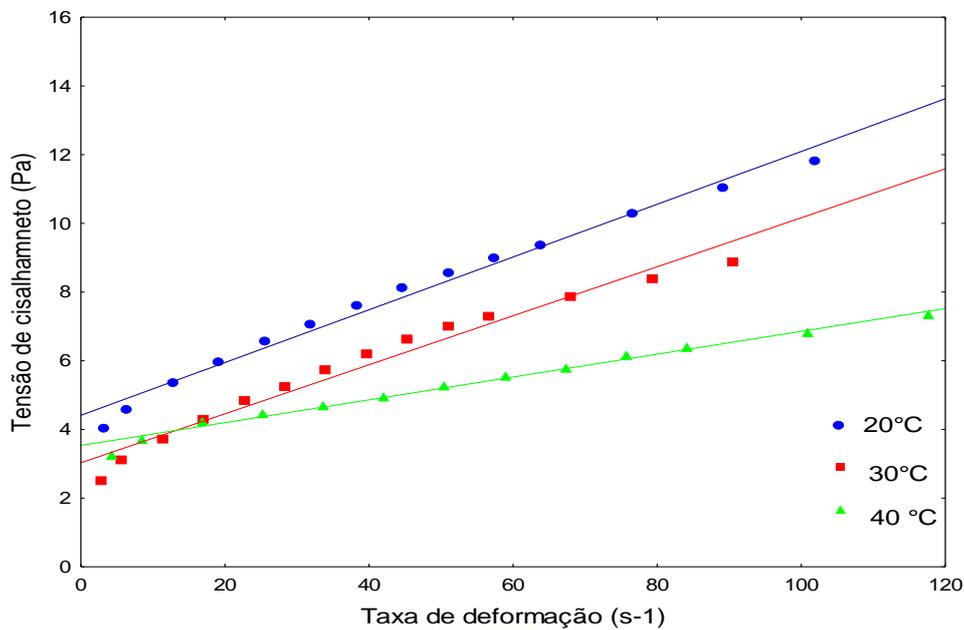


Figura 2- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para o iogurte de cajá, nas temperaturas 20, 30 e 40°C, descrita pelo modelo de Casson

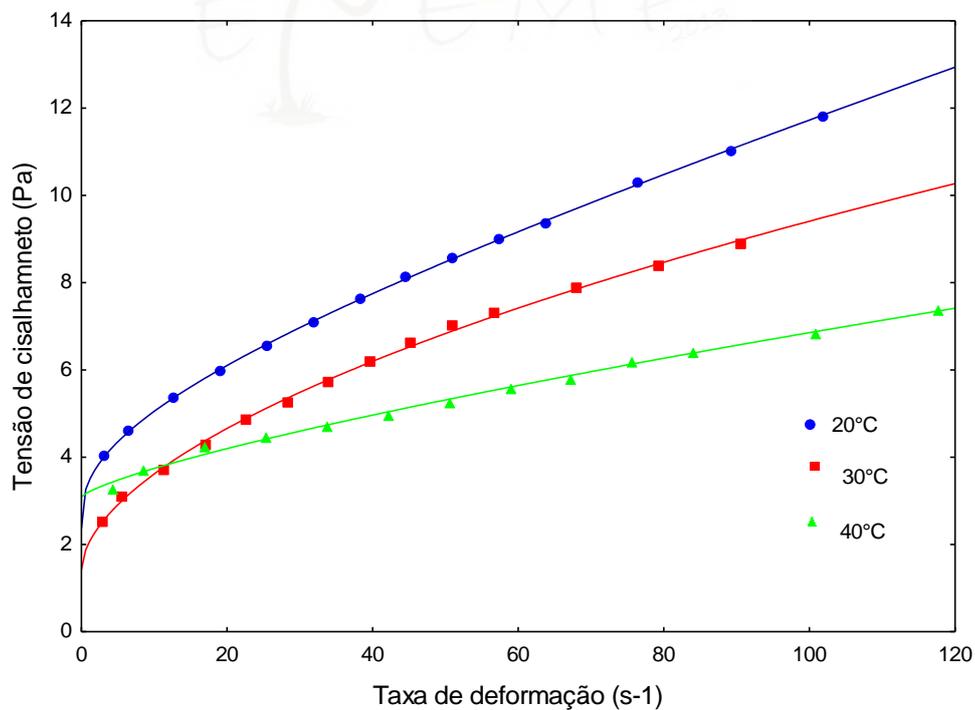


Figura 3- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para o iogurte de cajá, nas temperaturas 20, 30 e 40°C, descrita pelo modelo de Herschel-Bulkley

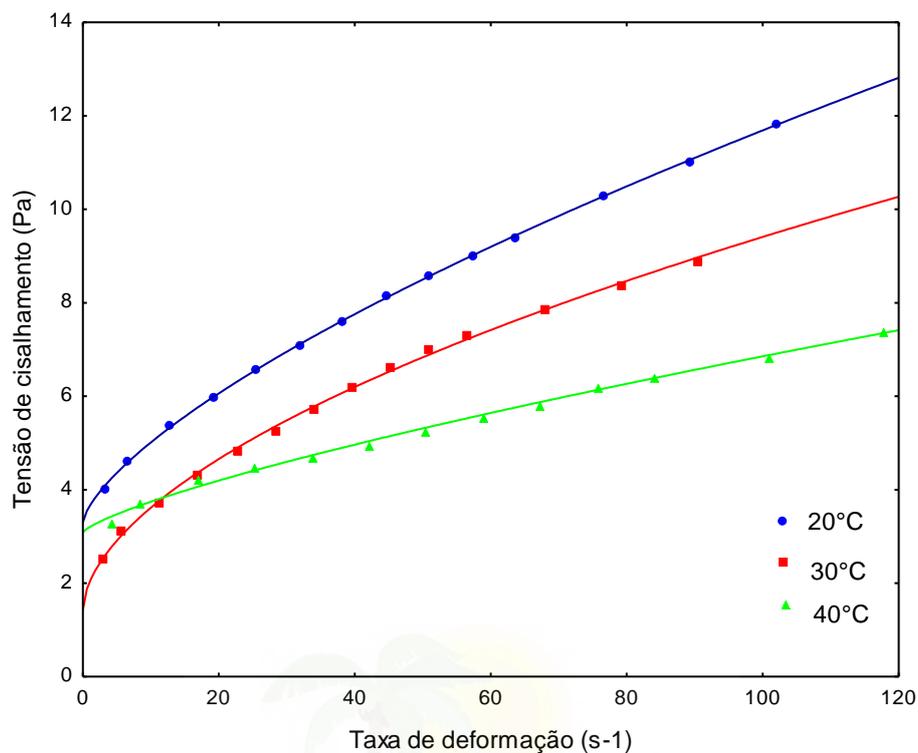


Figura 4- Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação para o iogurte de cajá, nas temperaturas 20, 30 e 40°C, descrita pelo modelo de Mizrahi & Berk

4 CONCLUSÃO

O iogurte de cajá apresentou comportamento de fluido não newtoniano com características pseudoplástica;

Os modelos reológicos Herschel-Bulkley e Mizrahi & Berk apresentaram os melhores ajustes, com coeficiente de determinação (R^2), acima de 0,99 e os desvios percentuais médios, inferiores a 1,39%.

5 REFERÊNCIAS

BEZERRA, M. F. **Caracterização física química, reológica e sensorial de iogurte obtido pela mistura de**

leites bubalinos e caprinos. 2010. 100 p. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) Programa de Pós graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2010.

BRANCO, I. G.; GASPARETTO, C. A. Comportamento reológico de misturas de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura utilizando modelo de Casson. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 8, n. 2, p. 183-189, 2005.

BRANDÃO, S. C.C.; **Tecnologia da produção de iogurte.** Juiz de Fora: XXXV Semana do laticinista, 1997.

CABRAL, M. F. P.; QUEIROZ, A. J. de M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. de. Comportamento reológico da polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum schum.*) peneirada. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. Campina Grande, v. 4, n. 1, p. 37-40, 2002. Disponível em: <<http://www.deag.ufcg.edu.br/rbpa/rev1/Art416.pdf>>. Acesso em: 17 out.. 2013.

CARNEIRO, G. G. **Elaboração de geleia de pimenta da variedade cambuci em diferentes estádios de maturação e concentração de sacarose**. 2011. 128 p. Dissertação (Mestrado em Processamento e Armazenamento de produtos Agrícolas) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. Universidade Federal de Campina Grande. 2011.

FERREIRA, G. M.; QUEIROZ, A. J. M.; CONCEIÇÃO, R. S.; GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 4, n. 2, p. 175-184, 2002.

HAMINIUK, C. W. I. **Comportamento reológico e fracionamento péctico das polpas integrais de araçá (*psidium cattleianum sabine*) e amora-preta (*Rubus spp*)**. 2005. 84. p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Programa de Pós-Graduação em

Tecnologia de alimentos, Universidade Federal do Paraná. 2005.

MACHADO, J. C. V. **Reologia, viscosidade e escoamento**. Rio de Janeiro: Petrobrás/SEREC/CENNOR, 1996. 89 P.

MIZRAHI, S.; BERK, Z. Flow behavior of concentrated orange juice: mathematical treatment. **Journal of Texture Studies**, v. 3, n. 3, p. 69-79, 1972.

OLIVEIRA, K. H. **Comportamento Reológico de Diferentes Tipos de Sorvete**. 2005. 62 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.

OLIVEIRA, F. M. N. DE. **Secagem e armazenamento da polpa de pitanga**. 2006. 197 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Recursos Naturais. 2006.

PELEGRINE, D. H.; VIDAL, J. R. M. B.; GASPARETTO, C. A. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 20, n. 1, 2000.

SCHARAMM, G. **A practical approach to rheology and rheometry**. Germany: Karlsruhe, 2000. 291 p.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA FARINHA DA CASCA DA GOIABA

A. M. SANTIAGO^{1*}, L. de S. C. OLIVEIRA², M. M. ALMEIDA³

¹Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química

²Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

³Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

*e-mail: angelasantiago@oi.com.br

RESUMO

O Brasil é considerado o segundo maior produtor mundial de goiabas (*Psidium guajava*), com produção de 328.255mil toneladas em 2008 (AGRIANUAL, 2010). A goiaba é consumida *in natura* e principalmente, industrializada na forma de doces, geléia e sucos gerando grande quantidade de resíduos, tais como, cascas e sementes. As cascas contêm alto teor de pectina, substância considerada como fonte indutora na produção de enzimas pectinolíticas. Objetivando de aproveitar este resíduo para utilizar como substrato na produção destas enzimas foi feito um estudo de equilíbrio higroscópico da farinha da casca da goiaba em diferentes temperaturas, 25, 30 e 35°C. Haja vista que, a atividade de água é um fator importante ao micro-organismo responsável pelo metabolismo deste resíduo em fermentação no estado sólido. A partir dos resultados obtidos foram avaliados estatisticamente quatro modelos de isotermas de equilíbrio, GAB, BET, PELEG e OSWIN, utilizando o coeficiente de determinação e o método de AKAIKE. O modelo de GAB foi o que apresentou melhor ajuste dos dados experimentais com $X_m=0,153506$, $C=2,509580$, $K=0,930851$ e $R=0,99674$ ($T=25^\circ\text{C}$); $X_m=0,133957$, $C=1,871519$, $K=0,976724$ e $R=0,99308$ ($T=30^\circ\text{C}$) e $X_m=0,130658$, $C=3,460697$, $K=0,963113$ e $R=0,99423$ ($T=35^\circ\text{C}$) assim como a faixa de atividade de água para a biossíntese do micro-organismo na produção de enzimas pectinolíticas.

1 INTRODUÇÃO

A goiaba é uma das frutas tropicais mais populares que são cultivadas e consumidas no mundo. As frutas são consumidas frescas e são largamente utilizadas na indústria alimentícia para produção de frutas em conserva, geleia e sucos (PINO; Queris, 2011). O Brasil é considerado o maior produtor mundial de goiabas vermelhas com produção de 316.363

toneladas em 15.375 ha (IBGE, 2010), distribuída por todo país, mas principalmente nos Estados de São Paulo, Pernambuco, Pará e Minas Gerais. *Psidium guajava* L., popularmente conhecida como goiaba pertence a família myrtaceae, é nativa da América tropical, mas muito conhecida pela grande adaptação e produção em diferentes locais do mundo (YAMAMOTO *et al.*, 2010). Além de ser um dos maiores produtores agrícolas do mundo, tornando-se

nos últimos anos uma grande potência no setor da agroindústria o qual é responsável por parcela significativa das exportações, contribuindo positivamente para a balança comercial. Entretanto, em resposta a esse avanço gera-se uma grande quantidade de resíduos os quais além de criar problemas ambientais representa perdas de matérias-primas e energia, exigindo investimentos significativos em sistemas de tratamento. Nos últimos anos, houve um interesse crescente no uso eficiente de diversos resíduos agroindustriais tendo em vista que os mesmos são constituídos de substâncias de alto valor nutricional, que quando empregada uma tecnologia adequada, podem ser convertidos em produtos comerciais de maior valor agregado.

Dentre as tecnologias empregadas, os processos biotecnológicos, em especial a técnica de fermentação em estado sólido (FES) é uma alternativa de tecnologia economicamente viável e eficiente que vem utilizando estes resíduos os quais são matérias-primas abundantes, de baixo custo e de alto valor nutricional como fonte de carbono para a obtenção de enzimas, alcoóis, ácidos orgânicos, aminoácidos, proteínas, metabólitos secundários biologicamente ativos e compostos de aroma, desde que o micro-organismo escolhido seja apropriado para a finalidade especial desejada (UENOJO e PASTORE, 2007).

A exigência de água pelos micro-organismos não está associada à umidade do substrato sólido, mas à atividade de água (A_w) do meio, que segundo Fellows (2006) é a razão da pressão de vapor da água contida na amostra (P) e a pressão de vapor da água pura (P_o), ambas a mesma temperatura, conforme Equação 1.

$$A_w = P/P_o \quad (1)$$

Cada micro-organismo requer um valor mínimo, um valor máximo e um valor ótimo de atividade de água para seu crescimento e suas atividades metabólicas. No caso dos fungos filamentosos a atividade de água mínima é em torno de 0,7 (LEITÃO, 1997).

Segundo Silva et al. (2002) a atividade de água (a_w) é um parâmetro importante nos processos fermentativos e de armazenagem, uma vez que, quanto maior a atividade de água de um produto, mais propenso ele estará ao ataque de micro-organismo.

Com relação às enzimas estas necessitam de valores mínimos de a_w diferentes para a função catalítica. A mínima ou o limite requerido para a atividade enzimática varia de 0,25 a 0,70 para várias oxiredutases e 0,025 a 0,96 para diversas hidrolases (FENEMA, 2010). Oliveira *et al* (2009) estudaram as isotermas de desorção de casca de maracujá em diferentes temperaturas os autores observaram que o modelo de GAB ajustou melhor os dados experimentais das isotermas da casca de maracujá, com coeficiente de determinação variando de 0,997 a 0,999. A atividade ótima para o crescimento da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, no processo de enriquecimento nutricional da casca de maracujá está em torno de 0,90.

Este trabalho tem como objetivo determinar a atividade de água para estimar o teor de umidade inicial do meio mais adequado para o crescimento e desenvolvimento do micro-organismo *Aspergillus niger* CCT0916, fungo filamentoso, como agente no processo de fermentação no estado sólido (FES) a partir das isotermas de equilíbrio higroscópico obtidas experimentalmente.

1.1 Isotermas de adsorção

Vários modelos matemáticos para a descrição do comportamento da umidade de

sorção de alimentos estão disponíveis na literatura. Alguns destes modelos são baseados em teorias do mecanismo de sorção, outros são empíricos ou semi-empíricos (KAYMAK-ERTEKIN e GEDIK, 2004). Contudo, devido à complexa composição e estrutura dos alimentos, as previsões matemáticas de sorção tornam-se difíceis. As equações de isotermas mais conhecidas para alimentos são BET, GAB, Oswin e Peleg. A Tabela 1 apresenta os modelos utilizados neste trabalho.

Tabela 1. Equações para o ajuste das isotermas de adsorção de água

Modelo	Equação
GAB	$X_{eq} = \frac{X_m * c * k * a_w}{(1 - K * a_w) * (1 - k * a_w + c * k * a_w)}$
OSWIN	$X_{eq} = a * (a_w / (1 - a_w))^{**b}$
PELEG	$X_{eq} = a * a_w^{**b} + c * a_w^{**d}$
BET	$X_{eq} = (-a / (\log(a_w)))^{**}(1/b)$

a, b e c = constantes características das equações.

1.2 Critério de Akaike

Existem vários modelos que descrevem o comportamento higroscópico e que se adaptam a diferentes situações. Mais de um modelo pode ajustar aos dados experimentais, portanto, o problema passa a ser a escolha do melhor modelo, o que nem sempre é tarefa fácil. Muitos métodos já foram desenvolvidos com essa finalidade, geralmente, levando em consideração dois critérios gerais de avaliação: o ajustamento da função aos dados; 2) e o afastamento dos dados com relação ao modelo.

A forma mais simples de escolha de modelos baseia-se, no uso do coeficiente de determinação (R^2) da regressão, que estima o ajustamento. Outros critérios de seleção de modelos são usados em programas

computacionais como o R^2 ajustado, a estatística C_p de Mallows, o critério de informação de Akaike (Akaike's information criterion – AIC), o critério bayesiano de Schwarz (Schwarz's Bayesian criterion – SBC) também chamado de critério de informação bayesiano de Schwarz (Bayesian information criterion – BIC) e o critério de predição de Amemiya (Amemiya's prediction criterion – PC) entre outros (MYUNG *et al.*, 2003).

A lógica do teste pelo AIC é que não há hipótese sendo testada como no teste F . Ao contrário, o teste permite que se determine qual modelo é o mais correto e quanto. O teste o de ser utilizado para comparar qualquer tipo de modelo: lineares, não-lineares, aninhados e não-aninhados. A base teórica matemática do método de Akaike é bastante complexa; combina a teoria da máxima verossimilhança, a teoria da informação e o conceito de entropia da informação (FLORIANO *et al.*, 2006).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria prima

A fruta goiaba (*Psidium guayava L.*), variedade Paluma foi adquirida na EMPASA (Empresa Paraibana de Abastecimento e Serviços Agrícolas) na cidade de Campina Grande–PB de acordo com o estágio de maturação, popularmente conhecido como “de vez”, a fim de se obter amostras mais homogêneas e com quantidades substanciais de pectina, fonte indutora na produção da enzima desejada no processo fermentativo.

2.2 Preparação da farinha da casca da fruta (resíduo seco)

A fruta foi transportada para o laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, lavada em água clorada a 2,5%, enxaguada com água corrente e pesada. Em seguida, foi submetida ao processo de seleção, classificação e descascamento. A casca da goiaba foi pesada em balança semi analítica, triturada em liquidificador industrial, pesada novamente e colocada em bandejas de alumínio em estufa com circulação forçada de ar a temperatura de $55 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante. Após a secagem, foram moídas em moinho de facas da marca TECNAL, para obtenção da granulometria adequada ao processo de fermentação em estado sólido para produção da enzima. Na Figura 1 encontram-se as frutas inteiras, as cascas frescas, trituradas e secas que foram utilizadas neste trabalho.

Figura 1(a),9b), (c) e (d). Etapas de preparo do resíduo seco da goiaba.

(a) Frutas *in natura*



Fonte: Autor(2013)

(b) Cascas inteiras



Fonte: Autor (2013)

(c) Cascas secas



Fonte: Autor (2013)

(d) Resíduo seco em pó



Fonte: Autor (2013)

2.3 Isotermas de adsorção de umidade dos resíduos secos

Para a construção das isotermas foram pesados 20 g dos resíduos secos e adicionado aos mesmos, água destilada na proporção de 1:1. Em seguida foram submetidos à homogeneização por 30 minutos e deixados em repouso no refrigerador em recipiente hermético por 24 horas. Completado o período de repouso destes resíduos secos, foi coletado 1g de cada, e transferido para cápsulas de alumínio, os quais foram para o equipamento Thermoconstanter Novasina RTD 200 TH2 para a realização das leituras de atividade de água nas temperaturas de 25, 30 e 35°C. Após a leitura no equipamento foram colocados na estufa a 105°C, resfriados em dessecador e novamente levados ao Novasina para leitura de atividade de água. Em seguida foram pesados novamente em balança analítica para obtenção das massas de equilíbrio e voltados para a estufa para a determinação das massas secas. As isotermas de adsorção de umidade foram construídas com os dados de umidade de equilíbrio e atividade de água.

2.4 Análises estatísticas dos modelos utilizados – Método de Akaike

A análise dos resultados obtidos a partir dos modelos utilizados para o ajuste matemático dos dados experimentais das isotermas de adsorção da farinha da casca da goiaba foi realizado considerando a comparação entre os coeficientes de determinação (R^2) e o critério de informação de Akaike (Akaike's information criterion - AIC).

Os cálculos do AIC entre equações com diferente número de parâmetros, sendo o

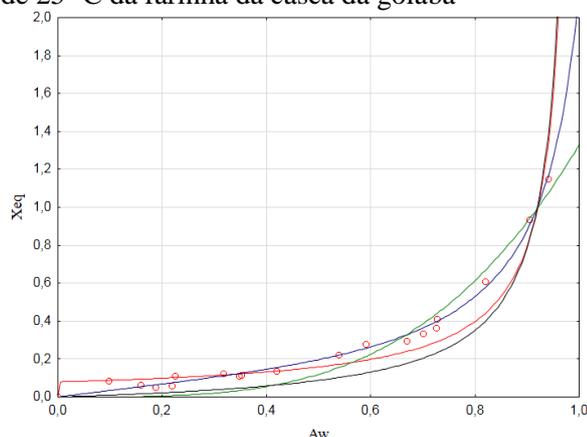
primeiro mais simples que o segundo, é determinado pela Equação 2.

$$AIC = n \cdot \ln(SQ/n) + 2P \quad 2$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

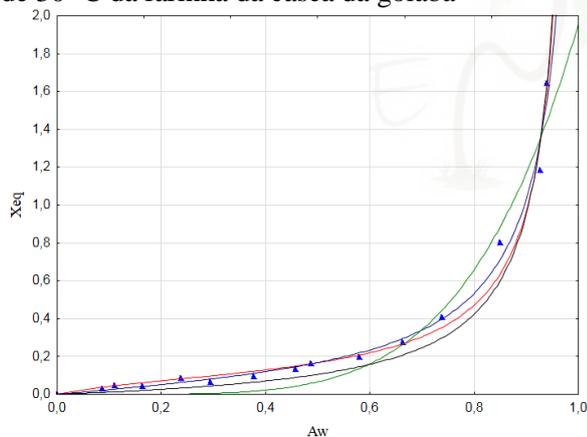
A partir dos resultados experimentais dos valores de atividade de água e umidade de equilíbrio foi possível plotar as curvas das isotermas de adsorção de umidade nas temperaturas de 25, 30 e 35°C da farinha da casca da goiaba conforme representadas nas Figuras 2, 3 e 4. Observa-se de maneira geral o mesmo comportamento das curvas, independente da temperatura e que as isotermas estão muito próximas, indicando que praticamente não há influência da temperatura neste intervalo. As isotermas para as três temperaturas analisadas, podem ser classificadas com do Tipo III de acordo com a classificação de Brauner (1938) e apresentam forma J. De acordo Ordóñez *et al.* (2005), essas pequenas variações que ocorrem nas isotermas de sorção de água dos alimentos podem ser explicados devido a estrutura física à composição química, à temperatura e a capacidade de retenção de água do alimento. Contudo a alimentos que apresentam uma zona mais plana na primeira parte da curva. Tais curvas em forma de J, são típicas de alimentos com grande quantidades de açúcar e solutos e que apresentam pouca adsorção por capilaridade.

Figura 2. Isoterma de equilíbrio para temperatura de 25 °C da farinha da casca da goiaba



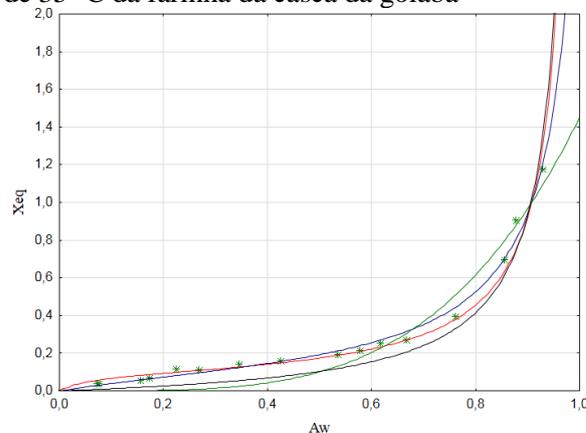
Fonte: Autor(2013)

Figura 3. Isoterma de equilíbrio para temperatura de 30 °C da farinha da casca da goiaba



Fonte: Autor(2013)

Figura 4. Isoterma de equilíbrio para temperatura de 35 °C da farinha da casca da goiaba



Fonte: Autor(2013)

Na Tabela 3 encontram-se os resultados dos parâmetros dos modelos de GAB, BET, Oswin e Peleg utilizados no presente trabalho para o ajuste dos dados experimentais das isotermas nas respectivas temperaturas de 25,30 e 35 °C. As equações utilizadas apresentaram altos coeficientes de determinação ($R^2 > 96\%$), com exceção do modelo de Oswin na temperatura de 25 °C. O modelo de GAB foi o que melhor ajustou os dados experimentais, por outro lado este modelo também apresentam significado físico por determinar o valor da umidade da monocamada considerada a umidade segura para a preservação de alimentos desidratados.

Telis *et al.* (2000) obtiveram um bom ajuste com o modelo de GAB aos dados experimentais de isoterma de casca de uva para temperaturas de 20 a 70 °C e atividades de água ente 0,02 e 0,85.

Galdino (2003) constatou que o modelo de Peleg apresentou melhor ajuste do que o de GAB ao avaliar as isotermas de adsorção do umbu em pó nas temperaturas de 25, 30 e 35oC. Alexandre *et al* (2007) também obteve resultado semelhante para isotermas de adsorção de umidade de pitanga em pó, este comportamento diferente do encontrado no presente trabalho pode ser

justificado pela pequena quantidade açúcar na fruta.

Bezerra *et al* (2010) estudaram as isotermas de adsorção de pós de manga e verificaram que os mesmos apresentaram maiores capacidades higroscópicas para valores de a_w superiores a 0,70, e o modelo de GAB resultou nos melhores ajustes aos dados experimentais, seguido pelo modelo de Oswin, ambos podendo representar as isotermas de adsorção de umidade das polpas de manga, variedades Coité e Espada, em pó.

De acordo com Lomauro *et al.* (1985) a equação de GAB apresenta o melhor ajuste para mais de 50% das frutas, carnes e vegetais analisados. Esta equação também ajusta produtos alimentícios até uma umidade relativa de 90%.

A qualidade do ajuste dos dados da estimados por cada modelo foi avaliada pelo teste coeficiente de determinação R^2 . O uso do critério de Akaike (AIC), calculado sobre os dados amostrais, mostrou-se adequado como critério de seleção de modelos, permitindo determinar que modelos apresentaram maior generalidade para os dados experimentais utilizados neste estudo, selecionando a equação de GAB o que melhor ajustou os resultados experimentais foi o modelo GAB, mostrado na Tabela 2 onde o valor de AIC é mais negativo.

Tabela 2. Resultados dos ajustes para os parâmetros do modelo de GAB

T (°C)	X _m	c	K	R ²	AIC
25	0,153	2,509	0,931	0,996	-135,33
30	0,133	1,871	0,976	0,993	-80,93
35	0,130	3,460	0,963	0,994	-108,32

Fonte: Autor(2013)

Tabela 3. Resultados dos ajustes para os parâmetros do modelo de Oswin

T (°C)	a	b	R ²	AIC
25	0,295	0,295	0,917	-76,63
30	0,325	0,325	0,985	-71,43
35	0,321	0,321	0,961	-78,39

Fonte: Autor(2013)

Tabela 4. Resultados dos ajustes para os parâmetros do modelo de Peleg

T (°C)	a	b	c	d	R ²	AIC
25	0,665	3,475	0,665	3,475	0,975	-94,95
30	0,979	4,982	0,979	4,892	0,981	-63,99
35	0,725	3,853	0,725	3,853	0,971	-20,63

Fonte: Autor(2013)

Tabela 5. Resultados dos ajustes para os parâmetros do modelo de BET

T (°C)	X _m	c	R ²	AIC
25	0,079	269,757	0,964	-92,47
30	0,098	5,59	0,991	-79,76
35	0,092	16,69	0,985	-94,69

Fonte: Autor(2013)

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE. H, V.; FGUEIRÊDO. R, M, F.; QUEIROZ. A, J. M. **Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó.** Revista de Biologia e Ciências da Terra, v. 7, n.1, p.11-15, 2007.

BEZERRA, T. S; JOSÉ MARIA CORREIA DA COSTA, J. M. C.; AFONSO, M. R. A; G. A.; ROCHA, E. M. De F. F. **Comportamento higroscópico de pós de manga das variedades coité e espada e avaliação das características físico-químicas.** Ciência Rural, Santa Maria, v.40, n.10, p.2186-2192, 2010.

FLORIANO, E. P.; MÜLLER, I.; FINGER, C. A. G.; SCHNEIDER, P. R. **Ajuste e seleção de modelos tradicionais para série temporal de dados de altura de árvores.** Ciência Florestal, Santa Maria, v. 16, n. 2, p. 177-199, 2006.

GALDINO, P.O. **Desidratação de polpa de umbu.** Universidade Federal de Campina Grande - Centro de Ciências e Tecnologia, Campina Grande, 2003, 92 f. (Dissertação – Mestrado em Engenharia Agrícola).

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.;
LABUZA, T. P. **Evaluation of food
moisture sorption isotherm equations. Part
I. Fruit vegetable and meat products.**
Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie,
Oxford, v. 18, n. 1, p. 111-117, 1985.

MYUNG, In J.; PITT, Mark A.; KIM,
Woojae. **Model evaluation, testing and
selection.** Columbus : Ohio State
University, Department of Psychology, 2003.
45p.

TELIS, V. R. N. et al. **Water sorption
thermodynamic properties applied to
persimmon skin and pulp.** 2000.
Thermochimica Acta, V. 343, n. 1-2, p. 49-
56.

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MELADO POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

¹RIBEIRO FILHO, N. M.*; ³VÉRAS, C. S.; ²BORGES, S. R. S.; ³VIRGÍNIO, G. L.;
¹OLIVEIRA, M. R. T.

¹ Universidade Federal da Paraíba, Setor de Engenharia Rural/DSE/CCA/UFPB

² Universidade Federal da Paraíba, Mestranda do PPGCS/DSE/CCA/UFPB

³ Universidade Federal da Paraíba, Graduando em Engenharia Agrônoma/CCA/UFPB

Email: normandofilho@cca.ufpb.br *

RESUMO

Segundo a Resolução - CNNPA nº 12, de 1978, melado (mel de engenho) é o líquido xaroposo obtido pela evaporação do caldo de cana (*Saccharum officinarum*) ou a partir da rapadura, por processos tecnológicos adequados. Um dos grandes problemas na produção de melado para consumo humano está na alta quantidade de açúcares cristalizáveis existentes devido ao aquecimento e as condições de pH do meio. Este trabalho teve por objetivo produzir melado de cana-de-açúcar, otimizando o processo de produção. A matéria-prima foi obtida no engenho Bujary, Areia – PB. Foram realizadas as seguintes etapas: 1) Cálculo do rendimento; 2) Análises físico-químicas; 3) Planejamento experimental ²; e 4) Cinética de cristalização. O planejamento experimental ² com triplicata no ponto central foi interpretado com o auxílio do programa STATISTICA® for Windows, versão 5.0. Observou-se um pH inicial de 6,0, 20°Brix e volume inicial de 1,1 L. O ensaio 5 apresentou pH 3,5 e obteve concentração de sólidos de 72°Brix a temperatura de 97°C. Nesta condição, induzindo o pH para a região mais ácida, desestabilizou-se a condição estável da sacarose de (pH 6,0). Essa indução a condições mais ácidas induzindo a regiões mais ácidas tem-se uma maior condição para os açúcares não cristalizáveis (glicose e frutose). Conseqüentemente, uma melhor condição de armazenamento sem perder as características fluidas deste melado.

Palavras Chaves: Melado; Açúcares não cristalizáveis; Armazenamento.

1. INTRODUÇÃO

A cana de açúcar, cuja origem é atribuída ao Sudeste Asiático (Java, Nova Guiné e Índia), foi introduzida no Brasil na época do descobrimento. Já em 1533, era cultivada na capitania de São Vicente, no Litoral paulista próximo a cidade de Santos, dando origem ao primeiro engenho

de açúcar, denominado de São Jorge do Erasmo (César et al., 2003).

Segundo a resolução - CNNPA nº 12, de 24 de julho de 1978, disponibilizada pela Gerência-Geral Alimentos, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária define melado como: “Líquido xaroposo obtido pela evaporação do caldo de cana (*Saccharum officinarum*) ou a partir da rapadura, por processos tecnológicos

adequados. Esses produtos devem ser fabricados com matérias primas não fermentadas, isentas de matéria terrosa, parasitos e detritos animais e vegetais. É vedada a adição de essências, corantes naturais ou artificiais, conservadores e edulcorantes. Deverão ser efetuadas determinações de outros microrganismos e/ou de substâncias tóxicas de origem microbiana, sempre que se tornar necessária à obtenção de dados adicionais sobre o estado higiênico-sanitário dessa classe de alimento, ou quando ocorrerem tóxi-infecções alimentares”.

O melado e a rapadura produzida a partir do caldo de cana-de-açúcar é um produto de boa aceitação no mercado. É evidente que o termo melado não deve ser confundido com o termo melaço, um subproduto da centrifugação da massa cozida na indústria de açúcar cristal (César et al., 2003).

Sua produção é uma atividade econômica e socialmente importante para pequenos produtores rurais, uma vez que é a maneira mais econômica e lucrativa de industrializar a cana-de-açúcar. Apresenta-se ainda como uma alternativa a mais para os fabricantes de rapadura e do açúcar mascavo.

Do ponto de vista energético, cada 100g do produto fornece aproximadamente 350kcal, além de quantidades importantes de minerais como cálcio (Ca), fósforo (P), magnésio (Mg), Potássio (K) e zinco (Zn), além de ser uma das maiores fontes de ferro (Fe) e outros componentes importante para o metabolismo humano como: vitaminas (B1, B2 e B6), niacina, folacina e ácido pantotênico. Por isso, é considerado alimento de grande importância em várias regiões brasileiras, sendo seu uso diversificado, variando de região para região (César et al., 2003).

Devido ao seu grande valor nutritivo é recomendado para substituir o açúcar industrializado, principalmente para o consumo diário das famílias e na

merenda escolar, principalmente na região nordeste do Brasil.

Contudo, poucos produtores ainda exploram este derivado da cana-de-açúcar, sendo que a maioria deles desenvolve esta atividade de maneira bastante empírica.

As propriedades dos açúcares estão diretamente relacionadas com a estrutura química deles e, portanto, é com base nelas que é possível escolher qual açúcar ou carboidrato será utilizado para a fabricação de um determinado alimento (Oetterer, 2013). As impurezas presentes na solução tem grande influencia no processo, podendo alterar o hábito, forma dos cristais e as características físicas, como a resistência (Costa, 2003).

Um exemplo da concentração provocada é a do melado, onde leva-se o caldo de cana, sob aquecimento, a uma concentração de 65-75° Brix. Neste processo, o resfriamento posterior o caldo não deve leva-lo a solidificação e uma das formas que podemos adotar para esta não cristalização dos sólidos é a alteração do pH, buscando elevar a quantidades de açúcares redutores no produto final.

Segundo César et al. (2003) para a não cristalização dos açúcares concentrados na produção de melado a quantidade de redutores deve estar acima de 15%.

O uso de um planejamento fatorial experimental permite a otimização de processos e, no caso da concentração de açúcares, possibilita a determinação das melhores condições operacionais de processamento das variáveis independentes como concentração de açúcares e quantificar adição de ácido cítrico e quantidade de sólidos por acompanhamento de temperatura. A importância do entendimento dos procedimentos realizados pelos softwares é fundamental para avaliação dos resultados obtidos.

Planejamento fatorial é empregado para se obter as melhores condições

operacionais de um sistema sob estudo, realizando-se um número menor de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização do processo (De Barros Neto et al., 2003 & Reis, 1999). Este determina que fatores tenham efeitos relevantes na resposta e, também, como o efeito de um fator varia em relação aos níveis dos outros fatores e também, o planejamento fatorial permite medir as interações entre diferentes fatores. Essas interações são as principais componentes de muitos processos de otimização.

Métodos de superfícies de respostas são utilizados para examinar as relações entre uma ou mais variáveis e um conjunto quantitativo de fatores experimentais, que é um conjunto de técnicas de planejamento e de análises de experimento usado na modelagem matemática de resposta, segundo Myers et al (1989). Esses métodos estatísticos são empregados após uma triagem dos fatores importantes, que geralmente é realizada previamente por um planejamento fatorial. Após isso, é preciso encontrar um dos níveis de fatores que otimizam a resposta (De Barros Neto et al., 2003).

O presente trabalho teve por objetivo otimizar o processo de produção de melado por planejamento experimental.

2. METODOLOGIA

O presente experimento foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Produtos Agropecuários (LTPA) localizado no Departamento de Solos e Engenharia Rural (DSER) do Centro de Ciências Agrárias (CCA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

CARACTERIZAÇÃO DO CALDO E DA GARAPA

Caracterização da garapa

Para caracterização da garapa feita das raspas da rapadura, foram determinados os percentuais de sólidos solúveis, a temperatura e o pH.

Sólidos Solúveis (°Brix)

A leitura do °Brix foi feita de forma direta em um refratômetro INSTRUTHERM RT-280, segundo o procedimento descrito por BRASIL (2008).

Temperatura

Para efetuar a leitura da temperatura, se utilizou termômetro infravermelho ICCEL MANAUS TD-950 com escala de -20°C até 275°C e resposta espectral 6-14µm.

pH

A leitura do pH foi feita de forma direta utilizando pHmetro digital TECNOPON mPA-210p, segundo metodologia descrita por BRASIL (2008).

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para avaliar a influência das variáveis de processo. Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com um planejamento fatorial 2^2 completo, com 4 pontos fatoriais (níveis ± 1), 3 pontos centrais (nível 0), totalizando 7 ensaios. Este planejamento teve como objetivo avaliar o efeito da temperatura e pH (variáveis independentes) sobre as respostas de concentração de sólidos solúveis, ao final do processo de produção de melado. Para isso foi utilizado o programa STATISTICA for Windows, versão 5.0, constituindo em um planejamento experimental 2^2 com triplicata no ponto central.

A tabela 1 mostra os níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^2 .

Tabela 1: Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^2

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
pH inicial	3,0	3,5	4,0
Temperatura (°C)	92	96	100

A tabela 2 apresenta a matriz do planejamento utilizada nesse trabalho.

Tabela 2: Matriz do planejamento fatorial 2^2

Ensaio	pH	T
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

T – temperatura (°C)

ANOVA

A análise estatística foi realizada através da ANOVA, com 5% em ordem para evolução de significância para a fim

Tabela 3: Caracterização do Garapa das raspas de rapadura.

	Temperatura	pH	TSS (°Brix)
Garapa das raspas	25	5,50	20,00

TSS – Teor de Sólidos Solúveis; pH – Potencial hidrogeniônico

Na tabela 3 observa-se que o teor de sólidos solúveis (°Brix) foi de 20 °Brix com adição de ácido 1,54g acético/1L da garapa (200,02g raspas e 800ml água) e pH de 5,50 inicialmente no primeiro teste, sendo característico das rapaduras oriundas da região do brejo paraibano onde o potencial hidrogeniônico atingido após correção 3,6 sem do ponto adequado para não haver cristalização do melado.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a produção da garapa para realização deste trabalho foi utilizado o planejamento fatorial experimental 2^2 com

de avaliar as diferenças significativas entre as análises avaliadas.

Validação do modelo

Os modelos foram obtidos a partir de equações linear e quadrática e a validação destes é a avaliação do conjunto de fatores respostas fenomenológicas, comportamento das superfícies de resposta e curvas de contorno, interações e influencias observadas no gráfico de pareto e fatores matemáticos como R^2 , erro percentual (E%), significância e predição estatística através da ANOVA.

3. RESULTADOS

A primeira etapa do trabalho envolveu a caracterização a garapa para definição dos componentes físico-químicos do caldo a fim de avaliar seu potencial e viabilidade para ser utilizado como meio para produção de melado.

A tabela 3, apresenta os resultados da caracterização da garapa de raspas de rapadura.

mais três experimentos no ponto central, totalizando em onze experimentos realizados. Os níveis dos fatores escolhidos foram ajustados, tendo como base experimentos prévios de planejamento fatorial, como visto nas tabelas 2 e 3.

A Tabela 5 apresenta os Resultados da Matriz do planejamento fatorial 2^2 .

Tabela 5: Resultados da Matriz do planejamento fatorial 2^3

Ensaio	pH	T	SS
1	3,0	92	72
2	4,0	92	80
3	3,0	100	70

4	4,0	100	34
5	3,5	96	48
6	3,5	96	40
7	3,5	96	40

T – temperatura (°C)

A tabela 5 mostra que no primeiro ensaio ao atingir a temperatura de 92°C com pH a 4,0, o SS alcança 72% de concentração de açúcares, enquanto que no segundo ensaio com a mesma temperatura,

porém com pH 3,5, há um pequeno aumento no SS para 80%, isso mostra que o SS sofre influencia da variação do pH.

Os ensaios 3 e 4 mostram que apesar da variação de pH, mas com a mesma temperatura apresenta uma variação de SS, e que, possivelmente o processo apresenta degradação nas condições do ensaio 4.

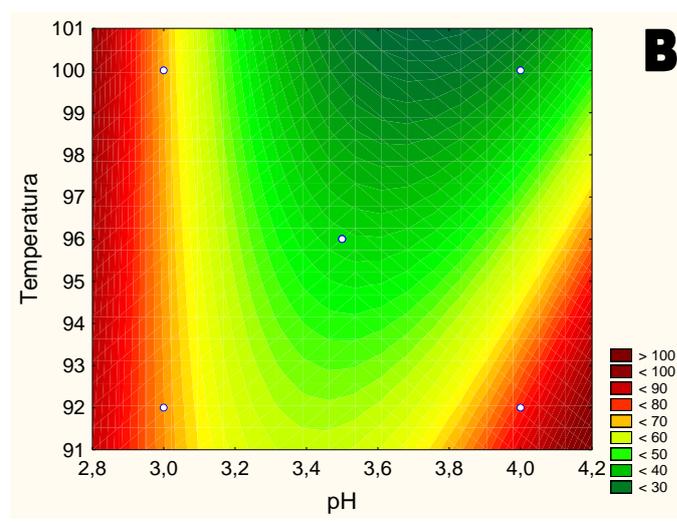
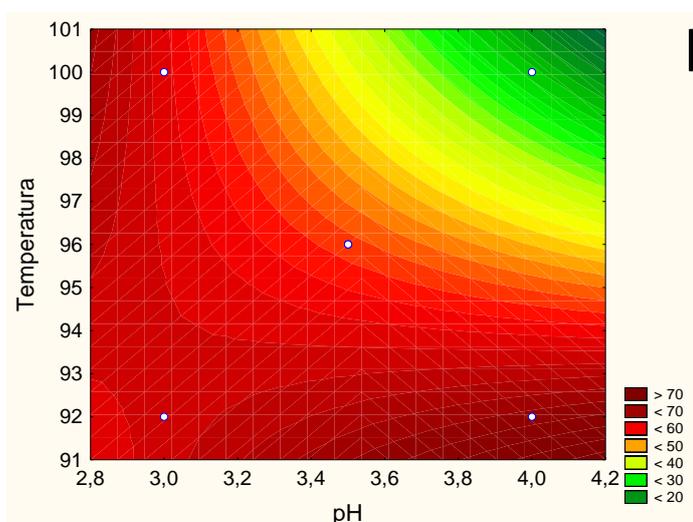
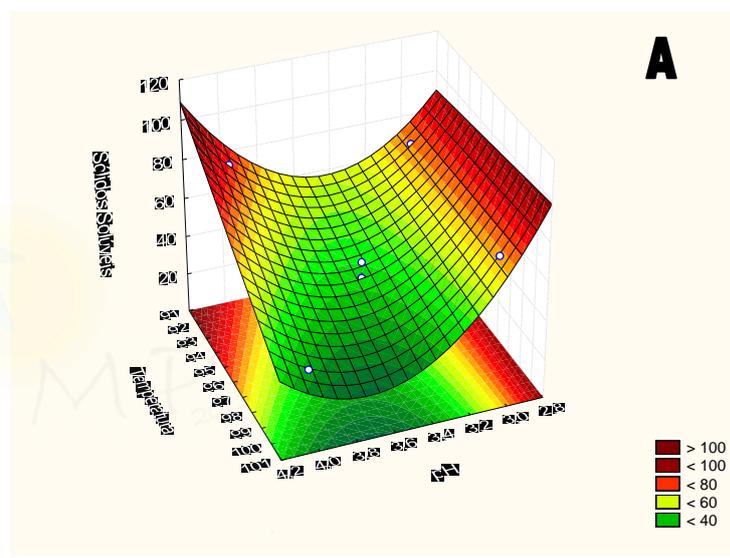
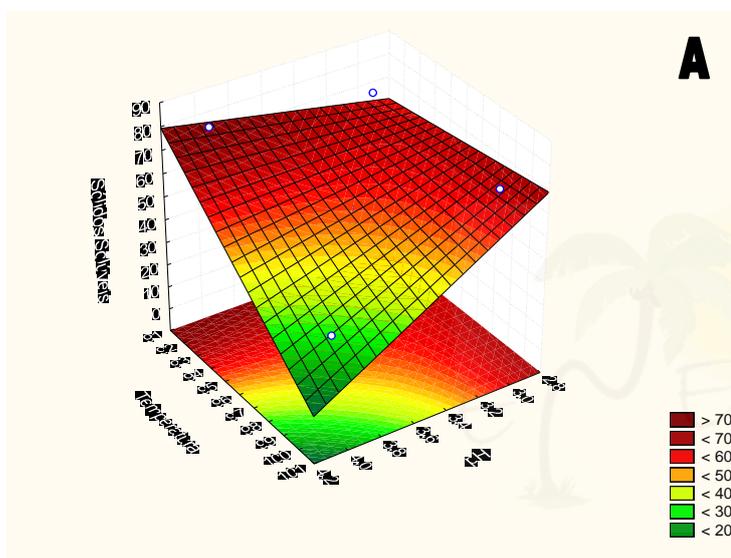


Figura 6: Gráfico de: A) Superfície de resposta; e B) curvas de contorno para aplicação do Modelo Linear.

Figura 7: Gráfico de: A) Superfície de resposta; e B) curvas de contorno para aplicação do Modelo Quadrático.

Segundo Coultate (2004), quando os açúcares são aquecidos a temperaturas acima de 100°C, uma série completa de reações se processam, dando origem a uma ampla variedade de compostos aromatizantes, bem como a pigmentos escuros associados à caramelização.

Bobbio e Bobbio (1992), afirma que o produto escuro chamado caramelo e resultante da reação de caramelização é um corante empregado em larga escala nos alimentos. Ocorre também o escurecimento decorrente da caramelização.

De acordo com Fennema (2000), o escurecimento que se dá normalmente nos alimentos pelo calor é devido a uma reação química entre açúcares redutores e aminoácidos livres ou pertencentes a uma cadeia proteica. Esta reação é conhecida como reação de Maillard. Também conhecida como escurecimento não enzimático, diferenciado do enzimático, catalisado por enzimas que produzem manchas em frutas e hortaliças.

Nos demais ensaios, ou seja, os pontos centrais, todos apresentando as mesmas condições de pH e temperatura. Observa-se que as respostas para esses ensaios foram exatamente iguais, atingindo variações de 48, 40 e 40% respectivamente, de concentração de SS.

As figuras 6 e 7, apresentam os gráfico de Superfície de resposta e curvas de contorno para aplicação do Modelo linear e quadrático, respectivamente.

Na figura 6A, observa-se a influencia dos fatores Temperatura e pH, sob a formação dos Sólidos Solúveis.

Neste modelo ocorre variações de concentração de SS em função dos

diferentes níveis de pH as variações ocorrem apenas em função das diferentes faixas de temperatura. Estes fenômenos podem ser observados na figura 6A, onde no pH de 3,0 e 4,0 a temperatura de 92°C se mantém constante, porém com respostas de Sólidos Solúveis diferentes maior que 70°brix.

Na figura 6B observa-se que, independente do pH as faixas de temperatura mantém-se constante. Quando a temperatura atinge a faixa de 96°C, esta se mantém para todos os níveis de pH. Em temperaturas mais elevadas, 100°C, ocorre o aumento da concentração do SS, atingindo seu máximo, como visto na figura 7A, onde, tanto com o pH 3,0 há um aumento da concentração dos Sólidos Solúveis, enquanto com pH 4,0 na faixa de temperatura há uma diminuição do Sólidos Solúveis, visto na figura 7B. Este método, por ser linear, e a temperatura apresentar-se constante mesmo com a oscilação do pH, com isso o erro de correção do modelo é maior com relação aos níveis de concentração de SS afetando a concentração dos SS.

Segundo Chaves (2008) o melado com a temperatura em torno de 95°C, seu acondicionamento deverá ser feito, colocando-se em vidros, latas, potes e outros vasilhames com fechamento hermético, para garantir a qualidade do produto.

A Figura 9 e 10, apresenta o gráfico de Pareto para aplicação do Modelo linear e quadrático, respectivamente..

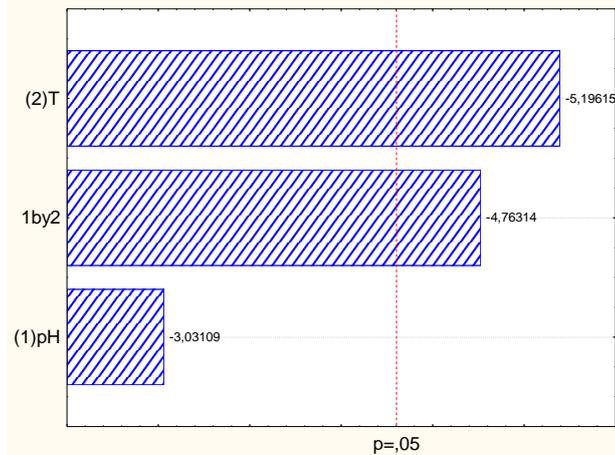


Figura 8: Gráfico de Pareto para aplicação do Modelo Linear.

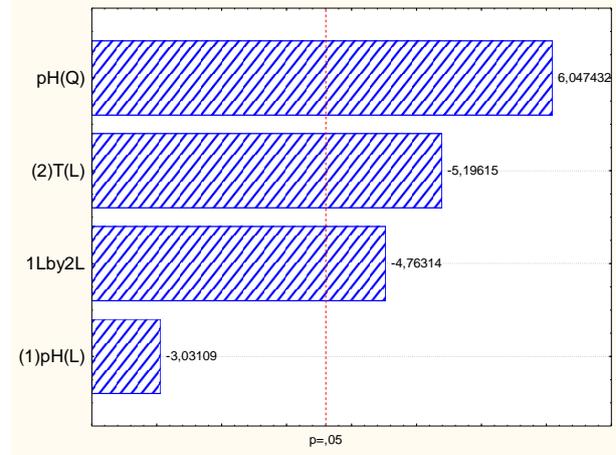


Figura 9: Gráfico de Pareto para aplicação do Modelo Quadrático.

De acordo com o gráfico de pareto da figura 8, observa-se uma maior influencia da temperatura com a aplicação do modelo linear, não havendo influencia dos demais efeitos como pH, porém a interação temperatura-pH, estes apresentaram significância a nível de 5%. Já o gráfico de pareto gerado pelo modelo quadrático, apresentado na figura 9, observa-se influência de todos os efeitos

das variáveis avaliadas a nível de 5%, exceto o pH. Isto dá melhor condição de otimização fenomenológica para o modelo quadrático para as variáveis de entrada independentes pH e temperatura (T).

A tabela 6, apresenta os modelos gerados com aplicação de equações linear e quadráticas com seus respectivos R^2 e Significância à nível de 5%.

Tabela 6: Modelos gerados com aplicação de equações linear e quadráticas com seus respectivos R^2 e Significância a nível de 5%.

Modelo	Equações	ANOVA (5%)				
		R^2	E (%)	S (>1)	P (<1)	
Linear	$SS = -1456,14 + 514,00 * pH + 16,25 * T - 5,50 * pH * T$	0,6042	-0,04	0,44	0,96	(1)
Quadrático	$SS = -423,00 - 83,33 * pH + 85,33 * pH^2 + 16,25 * T - 5,50 * pH * T$	0,9795	0,00	13,75	5,87E-07	(2)

R^2 – Coeficiente de correlação; E (%) – erro percentual; S – significância a 5%; P – predição a 5%

De acordo com a tabela 6, ambos os modelos apresentam valores de R^2 acima de 0,9, mas o modelo linear não apresenta significância a nível de 5%, embora apresente predição. O modelo quadrático, apresenta-se mais coerente à representação matemática e fenomenológica, pode descrever com segurança o processo fenomenológico de produção de melado diante das condições estudadas.

Matematicamente, o modelo quadrático apresenta melhor valor de R^2 e menor valor de erro percentual, apresentando ainda significância e predição para o processo. Este descreve com melhor exatidão o fenômeno ocorrido no processo e pode prever outras condições de produção e pontos falhos para variação do processo.

4. CONCLUSÕES

O melado 100% natural deve ser produzida em pH 4,0, onde a sua temperatura de ponto ótimo entre 96°C e 100°C garantindo a consistência e aparência melado. O modelo quadrático prediz o fenômeno com exatidão e poderá ser usado para definir o ponto ótimo e as condições para tomada de decisão de possíveis mudanças no processamento.

NOMENCLATURA

A notação e os símbolos utilizados, assim como suas unidades, devem ser relacionados antes das referências bibliográficas.

REFERÊNCIAS

BAYMA, A. Cunha. **A cana na pequena indústria: mel-de-engenho.** Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, v. 30, n. 6, p. 11-17, dez. 1972; v.31, n. 1, p. 48-52, jan. 1973.

BOBBIO, F.O. BOBBIO, P.A. **Química do processamento de alimentos.** SP: Livraria Varela, 1992.

BRASIL. **Resolução 12/33 de 1978, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA)** do Ministério da Saúde. 1978.

COSTA, B. B. C. **Modelagem e controle ótimo do processo de cristalização.** Universidade de Campinas, Campinas. Dissertação (Mestrado), 158p. 2003.

COULTATE, T.P. **Alimentos: a química de seus componentes.** 3ed. Porto Alegre: ARTMED, 2004.

CHAVES, L. B. P. **“Como produzir rapadura, melado e açúcar mascavo”.** Viçosa, MG, CPT, 2008. 258p.

DERENZO, S. Estudo da cristalização de ácido adípico em batelada, por resfriamento e em escala de laboratório. EPUSP, São Paulo, 1994 162p. (Dissertação de Mestrado).

DE BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria,** Ed. da Unicamp: Campinas, 2003.

FENNEMA, O.R. **Química de los Alimentos.** 2ed. Zaragoza: Acribia S.A, 2000.

MULLIN, J. M. **Crystallization and precipitation.** In: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. B-2, Weinheim. W. Gerhartz, Cap. 3, p. 1-146. 1998.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process. And designed experiments.** Canada, Ed. John Wiley and Sons. 650 p.1998.

OETTERER, M. Disponível em: <<http://www.esalq.usp.br/departamentos/la n/pdf/Mono%20e%20Dissacarideos%20-%20Propriedades%20dos%20Acucares.pdf>>. Acesso em: 10 jul 2013.

Disponível em: <http://www.datamaq.org.br/sebrae/Article.aspx?entityId=80d56030-6f87-de11-8bd0-0003ffd062a1> acesso em: 23 set 2013.

AGRADECIMENTOS

Engenho Bujary por fornecer a matéria prima para o estudo.

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SISTEMAS INCREMENTADORES DE DISSOLUÇÃO DE EFAVIRENZ

M.A.COSTA^{1,3*}, R.C.SEICEIRA², C.R. RODRIGUES¹, C.R.D. HOFFMEISTER³, L.M. CABRAL¹, H.V.A. ROCHA³

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Laboratório de Tecnologia Industrial Farmacêutica

²Fundação Oswaldo Cruz, Laboratório de Estudos do Estado Sólido

³Fundação Oswaldo Cruz, Laboratório de Sistemas Farmacêuticos Avançados

*e-mail: mairacosta@far.fiocruz.br

RESUMO

O efavirenz (EFV) é um fármaco usado no tratamento da infecção pelo vírus HIV, que apresenta baixa solubilidade aquosa e alta permeabilidade gastrointestinal. Para melhorar sua dissolução, sistemas alternativos que tornem o fármaco mais solúvel podem ser essenciais para uma biodisponibilidade satisfatória. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar sistemas coprocessados de efavirenz com lauril sulfato de sódio (LSS) ou PVP K30 (PVP), capazes de incrementar sua dissolução. Foram utilizadas diferentes proporções fármaco:carreador, testadas por comicronização e *spray drying*. Os coprocessados obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, calorimetria exploratória diferencial, difração de raios X e dissolução por dispersão. Os resultados de caracterização não indicaram perda de cristalinidade ou interações mais intensas em nível molecular. Foi possível preparar sistemas pelas duas técnicas propostas. Todas as proporções testadas alcançaram incremento significativo na dissolução, nas duas técnicas, tendo apresentado perfis de dissolução por dispersão superiores ao do fármaco não processado e aos das misturas físicas correspondentes. O melhor resultado para a comicronização foi com a proporção 1:0,25, efavirenz:LSS, e para o *spray drying* foi a 1:0,10, efavirenz:PVP.

1 INTRODUÇÃO

A infecção pelo vírus da imunodeficiência humana e a síndrome da imunodeficiência adquirida, comumente referida como HIV/AIDS, constitui uma das mais sérias doenças infecciosas, sendo grande desafio para a saúde pública em nível mundial (OJEWOLE et al., 2008). A terapia antirretroviral é a melhor opção para a supressão viral e tem transformado o curso da doença (REID; MCGRATH, 2007).

O efavirenz é usado para administração por via oral no tratamento de infecções por HIV e pertence à classe II do Sistema de Classificação Biofarmacêutica, ou seja, apresenta baixa solubilidade em água e alta permeabilidade, tendo então a dissolução como etapa limitante na sua absorção, sugerindo a importância do incremento de dissolução para o mesmo (MADHAVI et al., 2011). Duas diferentes técnicas foram utilizadas, a comicronização e o coprocessamento por *spray drying* do EFV com carreadores hidrofílicos. A

moagem/micronização é uma operação mecânica de redução do tamanho das partículas dos sólidos. A área de superfície por unidade de massa aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, afetando a eficácia terapêutica dos compostos medicamentosos que possuem baixa solubilidade nos líquidos orgânicos, pelo aumento da área de contato entre o sólido e o líquido dissolvente (PARROTT, 2001). O *spray drying* é um processo amplamente utilizado que usa a fase aerossol para obtenção de partículas secas (VEHRING; FOSS; LECHUGA-BALLESTEROS, 2007) e tem sua eficácia baseada no princípio do aumento da área de contato entre o material a ser seco e o agente dessecante (ar quente) (LABMAQ DO BRASIL, 2008).

O objetivo do trabalho foi desenvolver e caracterizar sistemas coprocessados de efavirenz com LSS ou PVP para incremento de sua propriedade de dissolução.

2 METODOLOGIA

2.1 Obtenção dos coprocessados

2.1.1 Comicronização

Fármaco e carreador foram misturados manualmente nas devidas proporções e cada mistura passou pelo processo de micronização. No equipamento (Micronizador Zellus Ultra Jet 50), a pressão de processo usada foi de 4,0 Kgf/cm² e a de arraste 6,0 Kgf/cm². As formulações testadas foram EFA:LSS e EFA:PVP nas proporções (1:1), (1:0,50) e (1:0,25).

2.1.2 *Spray drying*

O carreador (LSS ou PVP) foi dissolvido em água e o fármaco foi disperso nessa solução, sob agitação magnética e, posteriormente, em Ultra Turrax por 30

minutos. Logo após o sistema foi submetido à secagem.

2.2 Caracterização dos coprocessados

Os coprocessados foram caracterizados através das seguintes técnicas:

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV): avaliação da morfologia das partículas.
- Espectroscopia de infravermelho (FTIR): confirmação de mudanças estruturais em nível molecular.
- Calorimetria exploratória diferencial (DSC): avaliação da possível amorfização ou degradação do fármaco.
- Difractometria de raios X (DRX): avaliação do padrão de cristalinidade do fármaco. Foram obtidos os padrões de difração de raios X para o efavirenz e os carreadores não processados, processados na ausência de fármaco e para os sistemas coprocessados.
- Dissolução por dispersão: os perfis de dissolução por dispersão do fármaco micronizado, das misturas físicas e das misturas coprocessadas por *spray drying* foram avaliados em comparação ao do efavirenz não processado, através do Método Modelo Independente Simples, empregando o fator de semelhança (F2).

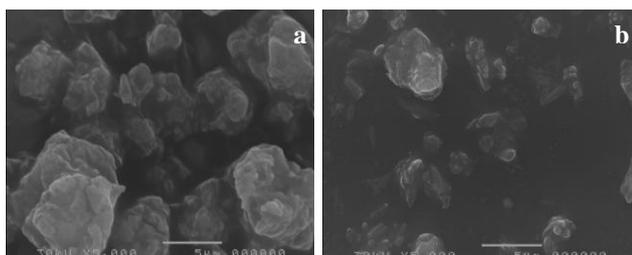
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Pode-se observar o menor tamanho de partícula do fármaco micronizado em relação ao não processado. Fazendo-se uma medição direta, o tamanho de partícula do fármaco não processado fica em torno de 5,9 µm e do micronizado em torno de 3,0 µm, tendo ocorrido uma diminuição significativa a partir do processamento. A Figura 1 apresenta as

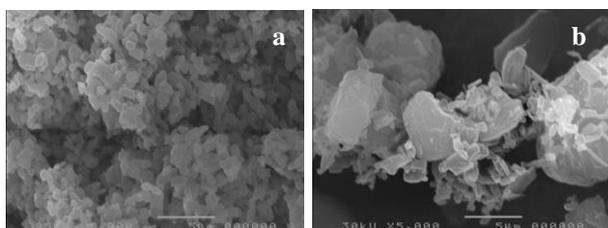
fotomicrografias do EFV, não processado e micronizado.

Figura 1 – Fotomicrografias do efavirenz, não processado (a) e micronizado (b).



Nas fotomicrografias dos coprocessados, de maneira geral, foram observados sistemas homogêneos. Para os sistemas com micronizados (Figura 2) foi possível observar que os sistemas EFV:LSS apresentaram maior homogeneidade no que diz respeito ao tamanho e à morfologia das partículas em comparação aos EFV:PVP, apresentando também partículas de menor tamanho quando foi feita a medida direta, podendo ser devido ao tamanho de partícula muito maior do PVP não processado em relação ao LSS não processado.

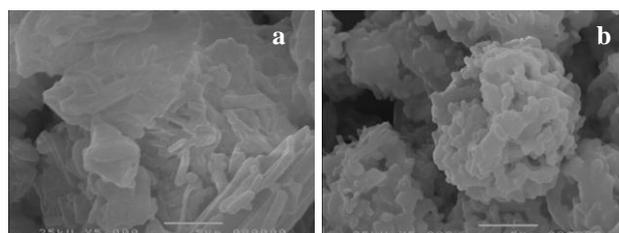
Figura 2 – Fotomicrografias das misturas com micronizadas EFV:LSS (1:0,25) (a) e EFV:PVP (1:0,25) (b).



A Figura 3 apresenta as fotomicrografias dos coprocessados obtidos pela técnica de *spray drying*, sendo as partículas são mais homogêneas e menores para os sistemas coprocessados EFV:PVP. O tamanho de partícula foi maior quanto maior a quantidade de carreador na proporção da

mistura coprocessada. Para as misturas coprocessadas EFV:PVP foi alcançado menor tamanho de partícula que para as misturas coprocessadas EFV:LSS.

Figura 3 – Fotomicrografias das misturas coprocessadas por *spray drying* EFV:LSS (1:0,25) (a) e EFV:PVP (1:0,25) (b).



Puderam ser observadas diferenças na morfologia das partículas quando uma ou outra técnica de coprocessamento foi utilizada, e este fator pode influenciar no perfil de dissolução. Quando o LSS foi utilizado como carreador, as misturas com micronizadas resultaram em partículas menores e mais homogêneas em forma e tamanho que as misturas coprocessadas por *spray drying*, esperando-se então melhores perfis de dissolução por dispersão para as amostras com micronizadas, o que foi confirmado no teste de dissolução por dispersão. Já no caso do PVP como carreador, eram esperados melhores resultados na dissolução para as amostras coprocessadas por *spray drying*, o que também foi confirmado.

3.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As amostras foram analisadas na faixa de 2500 a 500 cm^{-1} , onde se encontram os mais importantes picos para avaliação do efavirenz. Os espectros no infravermelho possuem uma característica única e pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças

significativas na distribuição das bandas de absorção. Em consequência, uma semelhança estreita entre dois espectros nessa região constitui-se em forte evidência da identidade dos compostos que produziram os espectros (HARRIS, 2008).

Figura 4 – Espectro FTIR do efavirenz e LSS não processados e micronizados e das misturas comicronizadas EFA:LSS nas proporções (1:0,25), (1:0,50) e (1:1).

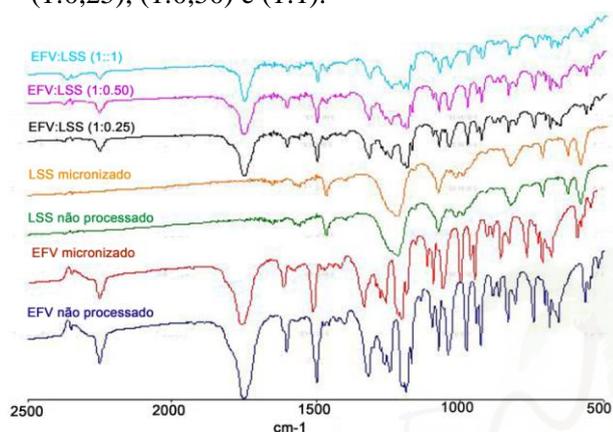
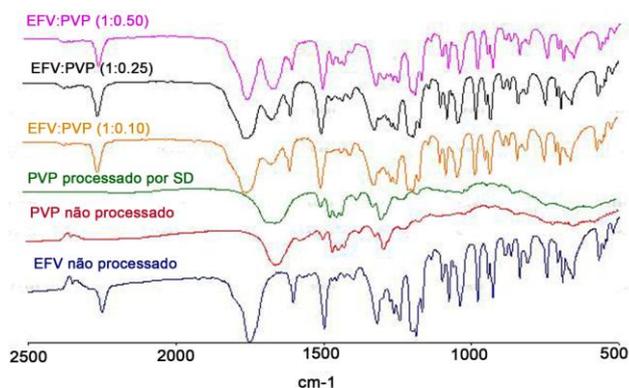


Figura 5 – Espectro FTIR do efavirenz não processado, PVP não processado e processado por *spray drying*, em comparação aos das misturas EFA:PVP coprocessadas por *spray drying* nas proporções (1:0,10), (1:0,25) e (1:0,50).



As misturas coprocessadas, tanto com LSS quanto com PVP, nos dois tipos de processamento, mostraram espectros FTIR similares entre si, apresentando apenas as bandas características dos componentes da

formulação, sem deslocamentos ou alargamentos, que indicariam algum tipo de interação entre eles em nível molecular (Figuras 4 e 5). Os espectros dos coprocessados assemelharam-se aos das misturas físicas correspondentes (dados não mostrados). Trabalhos anteriores com micronização (BARZEGAR-JALALI et al., 2010; AL-HAMIDI et al., 2010) também encontraram resultados similares.

3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

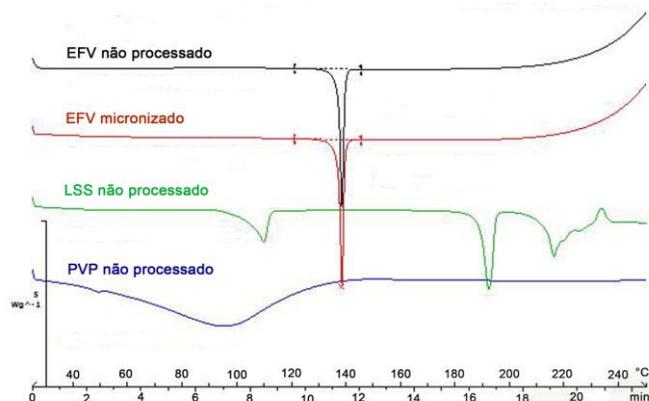
Envolve a aplicação de aquecimento da amostra e a medida subsequente da temperatura e da energia associadas com uma série de eventos térmicos, incluindo fusão, cristalização, transição vítrea e reações de decomposição (CRAIG; READING, 2007).

Como pode ser visto na Figura 6, a curva de DSC obtida para o EFV não processado exibe pico endotérmico com início na temperatura em torno de 137°C, referente ao ponto de fusão, similar ao descrito na literatura (MADHAVI, 2011). O pico encontrado para o fármaco micronizado foi praticamente idêntico ao do fármaco não processado, indicando manutenção do padrão de cristalinidade após a micronização do efavirenz na ausência de carreadores hidrofílicos. Na curva obtida para o LSS é possível visualizar um primeiro evento, referente à perda de água (confirmado por análise termogravimétrica – dados não mostrados), e um segundo evento referente à fusão. O PVP não apresenta nenhum evento de transição em virtude de sua natureza amorfa.

De acordo com as curvas de DSC obtidas para as misturas EFA:LSS e EFA:PVP, em diferentes proporções, nas duas técnicas de processamento, existiria a possibilidade de interação entre o fármaco e os carreadores durante o aquecimento da amostra que é feito durante a análise, pois

foram observadas alterações nos picos em relação ao fármaco não processado a partir de aproximadamente 80°C.

Figura 6 – Curvas de DSC referentes à análise do efavirenz não processado, efavirenz micronizado, LSS não processado e PVP não processado.



Dentre as possibilidades, especulou-se sobre a amorfização parcial dos sistemas, ou seja, parte da cristalinidade do fármaco estaria se perdendo sob as condições de análise, o que pôde ser refutado pela análise de difração de raios-X; sobre o carreador interagir, possivelmente solubilizando o efavirenz com o aquecimento necessário para a realização da análise; ou sobre o sistema estar sendo degradado na temperatura de análise, o que só poderia ser confirmado através da realização de um estudo de estabilidade sob condições específicas. A análise de DSC não forneceu resultados conclusivos para o entendimento dos sistemas.

3.4 Difração de Raios-X (DRX)

Sendo o padrão de cristalinidade da substância uma importante característica que pode influenciar a solubilidade, os padrões de difração de raios-X obtidos para o efavirenz e os carreadores não processados, processados na ausência de fármaco e para os sistemas coprocessados são mostrados nas figuras 7 a 10.

O padrão de difração do fármaco não processado mostrou-se similar ao presente na literatura (MAHAPATRA et al., 2010). Os mesmos picos estão presentes no padrão de difração do efavirenz micronizado e de todos os coprocessados.

Nas figuras 7 e 8 podem ser observados os padrões de difração de raios X obtidos para as misturas comicronizadas com LSS e PVP, respectivamente, em comparação ao fármaco e ao carreador, não processados e micronizados. As figuras 9 e 10 apresentam o mesmo esquema para as misturas coprocessadas por *spray drying*. Os principais picos encontrados para o efavirenz não processado também podem ser visualizados nos padrões de difração das misturas coprocessadas por ambas as técnicas. Juntamente com esses picos podem ser vistos os principais picos obtidos para o LSS e o PVP não apresenta picos na análise de difração de raios X por ser de natureza amorfa.

Nos padrões de difração de raios-X das misturas coprocessadas podem ser identificados apenas os picos característicos de cada componente da mistura, não sendo observadas alterações significativas de intensidade dos picos e/ou nos valores de ângulo 2θ em relação aos valores do efavirenz e dos carreadores não processados, nas duas técnicas testadas e em todas as proporções. Isso indica manutenção do padrão de cristalinidade. A presença dos picos característicos do fármaco e dos carreadores nos padrões de difração de raios-X das misturas coprocessadas também indica que não ocorreu degradação dos componentes da mistura como resultado do processamento, porém análises mais detalhadas são necessárias.

Apesar de não ter ocorrido amorfização do fármaco no sistema, foi alcançado significativo incremento da dissolução.

Figura 7 – Padrões de difração de raios-X do efavirenz e LSS, não processados e micronizados, em comparação aos das misturas com micronizadas EFA:LSS nas proporções (1:0,25), (1:0,50) e (1:1).

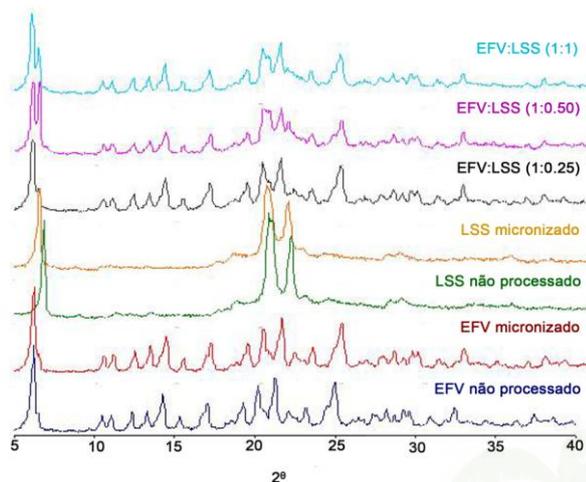
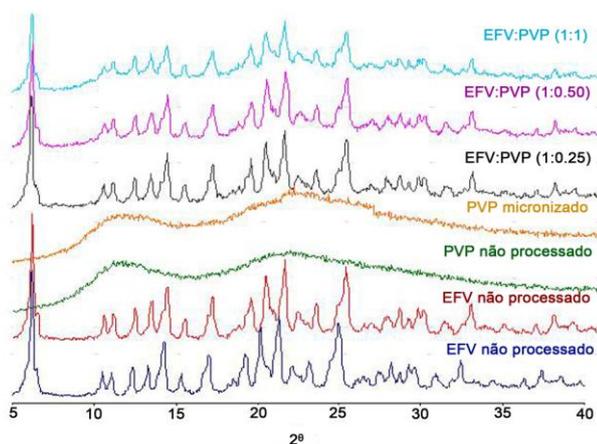


Figura 8 – Padrões de difração de raios-X do efavirenz e PVP, não processados e micronizados, em comparação aos das misturas com micronizadas EFA:PVP nas proporções (1:0,25), (1:0,50) e (1:1).



Jagadish e colaboradores (2010) já haviam demonstrado incremento de dissolução sem que houvesse amorfização do fármaco, apenas pelo aumento da molhabilidade das partículas.

Figura 9 – Padrões de difração de raios-X do efavirenz não processado e LSS, não processado e processado por *spray drying*, em comparação aos das misturas coprocessadas por *spray drying* EFA:LSS nas proporções (1:0,10), (1:0,25) e (1:0,50).

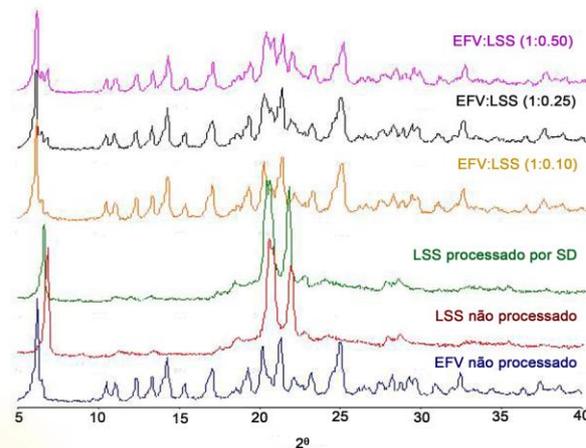
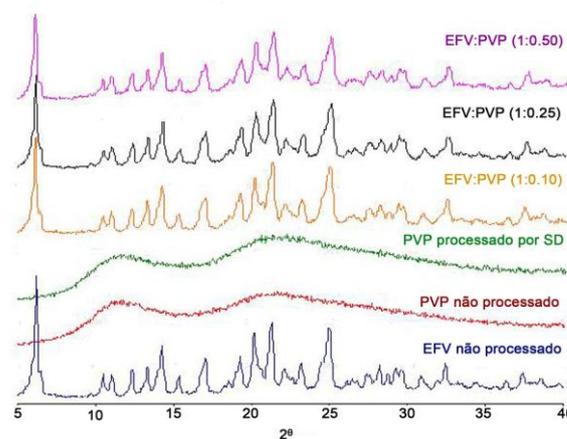


Figura 10 – Padrões de difração de raios-X do efavirenz não processado e PVP, não processado e processado por *spray drying*, em comparação aos das misturas coprocessadas por *spray drying* EFA:PVP nas proporções (1:0,10), (1:0,25) e (1:0,50).



Fato considerado positivo, pois a amorfização pode trazer benefícios imediatos em termos de dissolução, mas acarreta um risco para o insumo durante a estabilidade, podendo ocorrer recristalização e, assim, resultar em

uma forma menos ativa ou com dissolução inferior àquela obtida quando da análise pós-processamento do material (STECKEL et al., 2003 e BRODKA-PFEIFFER et al., 2003).

3.5 Dissolução por Dispersão

Os perfis de dissolução por dispersão do fármaco micronizado, das misturas físicas e das misturas coprocessadas, tanto por comicronização quanto por *spray drying*, foram avaliados em comparação ao do efavirenz não processado. Essa comparação foi feita através do Método Modelo Independente Simples, que emprega um fator de semelhança (F2).

Como pode ser observado na Figura 11, as misturas EFA:LSS comicronizadas apresentaram perfis de dissolução por dispersão superiores, quando comparadas ao efavirenz não processado, ao efavirenz micronizado e às misturas físicas correspondentes, em todas as proporções. A partir do cálculo do fator de semelhança (F2) é possível considerar os perfis das misturas comicronizadas significativamente diferentes do perfil do fármaco não processado e de cada mistura física correspondente, em todas as proporções testadas. De acordo com o mesmo cálculo, as três proporções mostraram perfis de dissolução por dispersão equivalentes entre si (Figura 10), não sendo então necessárias proporções EFA:LSS maiores que (1:0,25) para que a dissolução total seja alcançada.

A Figura 12 apresenta os perfis de dissolução por dispersão das misturas EFA:PVP comicronizadas em comparação ao do efavirenz não processado e micronizado. De acordo com o cálculo do fator de semelhança (F2), as três proporções testadas mostraram perfis de dissolução por dispersão equivalentes entre si. As misturas comicronizadas EFA:PVP, assim como as EFA:LSS, mostraram perfis de dissolução por dispersão significativamente diferentes do

fármaco não processado e das misturas físicas, em todas as proporções.

Figura 11 – Perfil de dissolução por dispersão de 600 mg de efavirenz em LSS 0,5% (n=3, ± DPR) em comparação ao efavirenz micronizado e às misturas comicronizadas nas proporções EFA:LSS (1:0,25), (1:0,50) e (1:1).

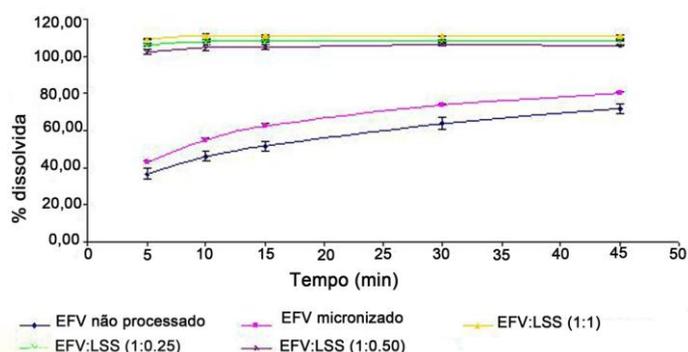
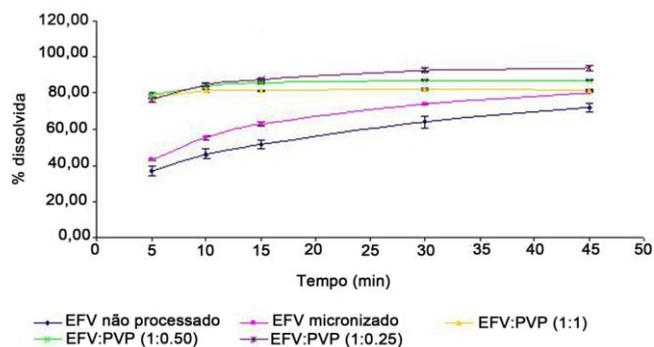


Figura 12 – Perfil de dissolução por dispersão de 600 mg de efavirenz em LSS 0,5% (n=3, ± DPR) em comparação ao efavirenz micronizado e às misturas comicronizadas EFA:PVP nas proporções (1:0,25), (1:0,50) e (1:1).



Com a técnica de *spray drying*, os resultados obtidos mostraram melhoria do perfil de dissolução por dispersão em todas as proporções, tanto nas amostras coprocessadas com LSS (Figura 13) quanto nas coprocessadas com PVP (Figura 14), em relação ao fármaco não processado e às misturas físicas correspondentes, assim como na comicronização.

Diferentemente da comicronização, as proporções testadas para esta técnica foram (1:0,10), (1:0,25) e (1:0,50). Era esperado que o processamento diferenciado em *spray dryer*, com o fármaco disperso em uma solução de carreador hidrofílico e com a obtenção de partículas mais esféricas, apresentasse resultados satisfatórios para os perfis de dissolução por dispersão com uma proporção fármaco:carreador menor que a utilizada na comicronização, um processo realizado totalmente por via seca e no qual não há previsão de morfologia de partícula. Sendo assim, trabalhou-se com a proporção fármaco:carreador (1:0,10) no lugar da proporção (1:1).

De acordo com o cálculo do fator de semelhança (F2), as misturas EFA:LSS coprocessadas por *spray drying* mostraram perfis de dissolução por dispersão significativamente diferentes dos perfis do efavirenz não processado e das misturas físicas correspondentes, para todas as proporções.

A mistura coprocessada na proporção intermediária (1:0,25) mostrou perfil de dissolução por dispersão semelhante aos das duas outras proporções testadas. As misturas EFA:LSS nas proporções (1:0,10) e (1:0,50) coprocessadas por *spray drying* não mostraram perfis de dissolução por dispersão semelhantes entre si.

A Figura 14 apresenta a comparação dos perfis das três proporções EFV:PVP coprocessadas por *spray drying* em relação ao fármaco não processado.

Os perfis de dissolução por dispersão de todas as formulações preparadas com PVP por *spray drying* também não se mostraram semelhantes ao do efavirenz não processado e ao das misturas físicas correspondentes, como ocorreu com as formulações preparadas com

Figura 13 – Perfil de dissolução por dispersão de 600 mg de efavirenz em LSS 0,5% (n=3, ± DPR) em comparação aos das misturas coprocessadas por *spray drying* EFA:LSS nas proporções (1:0,10), (1:0,25) e (1:0,50).

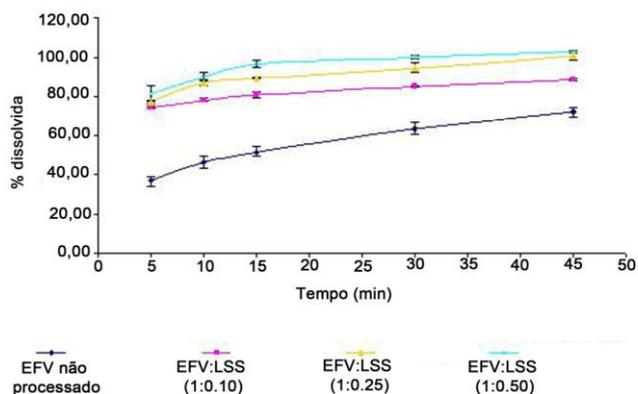
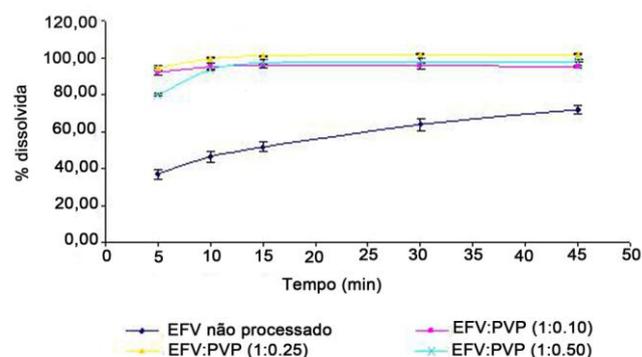


Figura 14 – Perfil de dissolução por dispersão de 600 mg de efavirenz em LSS 0,5% (n=3, ± DPR) em comparação aos das misturas coprocessadas por *spray drying* EFA:PVP nas proporções (1:0,10), (1:0,25) e (1:0,50).



LSS por este método, considerando-se os valores obtidos no cálculo do fator de semelhança (F2). Seguindo ainda esse cálculo, as três proporções testadas possuem perfis de dissolução por dispersão semelhantes entre si, diferentemente do observado para os sistemas coprocessados com LSS pelo mesmo método.

Comparando-se as formulações coprocessadas com LSS, nas mesmas

proporções, em cada uma das técnicas de obtenção dos coprocessados, os perfis de dissolução por dispersão encontrados para a comicronização mostraram-se superiores frente aos obtidos para o *spray drying*. No caso das formulações coprocessadas com PVP ocorreu o contrário, os perfis de dissolução por dispersão das formulações obtidas por *spray drying* mostraram-se superiores quando comparados aos da comicronização, nas mesmas proporções. A MEV corrobora para esses resultados, tendo sido constatado que as amostras processadas com LSS por comicronização mostraram morfologia mais homogênea e menor tamanho de partícula que as processadas por *spray drying*. Já no caso dos sistemas coprocessados com PVP, os coprocessados por *spray drying* apresentaram morfologia mais homogênea que as amostras comicronizadas.

De acordo com os resultados obtidos pode-se dizer que ambas as técnicas mostraram-se eficientes para processamento do efavirenz em sistemas com melhores perfis de dissolução por dispersão que o fármaco não processado. Tanto a comicronização quanto o *spray drying* podem, potencialmente, levar o fármaco a uma melhor biodisponibilidade a partir dos sistemas formados, como encontrado por Vogt, Kunath e Dressman (2008) para o fenofibrato, por exemplo. Segundo Mooter et al. (1998) a perda de cristalinidade, o aumento da molhabilidade e a redução do tamanho de partícula são considerados fatores predominantes para explicar o mecanismo do aumento da taxa de dissolução. Entretanto, Barzegar-Jalali e cols. (2010), além desses fatores, propõem o efeito de solubilização do carreador, a não agregação de cristais do fármaco, a dissolução do fármaco no suporte hidrofílico e a combinação dos mecanismos mencionados.

A manutenção do padrão de cristalinidade confirmada nas análises de

DRX, desvencilham a melhoria da taxa de dissolução obtida à uma possível amorfização do fármaco. A possibilidade de interações em nível molecular e estrutural também está descartada por conta da semelhança dos espectros de infravermelho obtidos para as misturas coprocessadas e as misturas físicas, em todas as amostras testadas, e não foram observados deslocamentos nem alargamentos de bandas, que são considerados indicativos dessas interações.

A redução do tamanho de partícula foi observada em alguns casos através da MEV, o que pode ter influenciado o aumento da taxa de dissolução de alguns coprocessados, especialmente as misturas comicronizadas com LSS, que foram as que alcançaram melhores perfis de dissolução e para as quais foram encontrados os menores valores de tamanho de partícula. O aumento da molhabilidade, o efeito de solubilização do carreador, a dissolução do fármaco no suporte hidrofílico e/ou a combinação desses mecanismos também são hipóteses consideradas para tentar explicar a melhoria de perfil de dissolução por dispersão obtida a partir dos coprocessamentos, porém testes adicionais são necessários.

4 CONCLUSÃO

Ambas as técnicas mostraram-se eficientes para o processamento do efavirenz em sistemas incrementadores de dissolução. A manutenção do padrão de cristalinidade desvencilha a melhoria da taxa de dissolução obtida da amorfização. A possibilidade de interações em nível molecular e estrutural também está descartada. A redução do tamanho de partícula foi observada em alguns casos, o que pode ter influenciado o aumento da taxa de dissolução de alguns coprocessados, especialmente as misturas comicronizadas com LSS, que foram as que alcançaram melhores perfis de dissolução e

para as quais foram observados menores valores de tamanho de partícula.

REFERÊNCIAS

BARZEGAR-JALALI, M.; VALIZADEH, H.; SHADBAD, M. S.; ADIBKIA, K.; MOHAMMADI, G.; FARAHANI, A.; ARASH, Z.; NOKHODCHI, A. Cogringing as an approach to enhance dissolution rate of a poorly water-soluble drug (gliclazide). **Powder Technology**, 197, p.150-158, 2010.

BRITTAI, H. G. X-Ray Diffraction of Pharmaceutical Materials. In: BRITTAI H. G. **Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology**. Milfárd, USA: Elsevier, 2003. Vol. 30, p. 271-319.

BRODKA-PFEIFFER, K.; LANGGUTH, P.; GRAB, P.; HÄUSLER, H. Influence of mechanical activation on the physical stability of salbutamol sulphate. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 56, p.393-400, 2003.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7. LTC, 2008. 886 p.

LABMAQ do Brasil. **Manual de Operação: Secador por Nebulização Mini "Spray Dryer" Modelo MSD 1.0**. Ribeirão Preto, SP: Labmaq do Brasil Ltda., 2008.

MADHAVI, B. B.; KUSUM, B.; CHATANYA, CH. K.; MADHU, M. N.; HARSHA V. S.; BANJI D. Dissolution enhancement of efavirenz by solid dispersion and PEGylation techniques. **International Journal of Pharmaceutical Investigation**, 1 (1), p. 29-34, 2011.

OJEWOLE, E.; MACKRAJ, I.; NAIDOO, P.; GOVENDER, T. Exploring the use of novel

drug delivery systems for antiretroviral drugs. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 70, p. 697-710, 2008.

PARROTT, E. L. Operações Unitárias em Farmácia – Moagem. In: LACHMAN, L., LIEBERMAN H. A., KANIG J. L. **Teoria e Prática na Indústria Farmacêutica**. Lisboa, Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 2001. Cap. 2, p. 35-81.

REID, S.; MCGRATH, L. HIV/AIDS. **Sleep Medicine Clinics**, 2, p.51-58, 2007.

RIBEIRO, J. A. DE A.; CAMPOS, L. M. M. DE; ALVES, R. J.; LAGES, G. P.; PIANETTI, G. A. Efavirenz related compounds preparation by hydrolysis procedure: Setting reference standards for chromatographic purity analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 43, p. 298-303, 2007.

STECKEL, H.; STECKEL, H.; RASENACK, N.; VILLAX, P.; MÜLLER, B. W. In vitro characterization of jetmilled and in-situ-micronized fluticasone-17-propionate. **International Journal of Pharmaceutics**, 258, p.65-75, 2003.

VEHRING, R.; FOSS, W. R.; LECHUGA-BALLESTEROS, D. Particle formation in spray drying. **Journal of Aerosol Science**, 38, p. 728-746, 2007.

AGRADECIMENTOS

CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MORINGA COMO MEIO FILTRANTE NA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL

D. S. OLIVEIRA^{1*}, M. M. M. PEREIRA¹, J. M. V. GOIS¹, G. F. SILVA¹

¹Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Petróleo,
*e-mail: dian.souza@hotmail.com

RESUMO

A produção de biodiesel tem se tornado cada vez mais necessária com a busca por novas fontes de energia que sejam renováveis e limpas. Estudos têm provado a eficiência e a viabilidade de se utilizar biodiesel como combustível e, com isso, também tem se tornado importante estudos sobre o controle de qualidade do biodiesel. Uma das principais características que deve ser avaliada é a estabilidade oxidativa do óleo. A estabilidade avalia o grau de rancificação do éster (biodiesel), consequência que é indesejável e principalmente o armazenamento do combustível. Visando sempre aumentar tal estabilidade, esse estudo trata da influência da Moringa oleífera (sua semente triturada) como meio filtrante. Estudos têm comprovado a alta estabilidade da moringa, ou seja, uma de suas principais características é ser resistente à oxidação. Dessa forma, o presente trabalho avaliou a influência da Moringa, quando triturada sua semente, servindo de meio filtrante para o combustível, aumentando a resistência à rancificação do mesmo.

1 INTRODUÇÃO

Segundo OLIVEIRA (2012), Em vista aos problemas encontrados com o uso de combustíveis fósseis, por serem de fontes não renováveis e do alto grau de poluição que causam, tem-se procurado por formas de energia alternativa e limpa, que não agridam o meio ambiente, que possam ser viáveis e até de menor custo.

Nessa busca, descobriu-se que a mistura de um determinado óleo (de cadeia longa) com um álcool (de cadeia curta) há formação de um éster (esterídeo monoalquil), conhecido também como Biodiesel.

O biodiesel é uma fonte de energia limpa, e renovável, já que para ser produzido

é necessário óleo (vegetal) e álcool. A fim de testar a produção de biodiesel através de óleos, como o de milho, soja, girassol ou canola, são feitos testes e experimentos com tais óleos e diferentes alcoóis, usando catalisadores em busca de uma maior conversão.

A Moringa

Segundo PEREIRA (2010) *Moringa oleifera* Lam. é uma espécie leguminosa arbórea adaptada às condições áridas e semiáridas e de uso diversificado. O óleo da *Moringa oleifera* Lam é claro, doce e resistente a rancificação.

De acordo com o estudo de Serra (2002), no Brasil sua cultura vem sendo difundida na região do semi-árido nordestino, principalmente devido a sua utilização no tratamento de água para uso doméstico. Além disso, diversas aplicações tecnológicas vêm sendo relatadas ao longo dos anos: folhas e sementes são empregadas para alimentação animal, remédios caseiros e seu óleo tem sido usado em lamparinas, fabricação de sabão e lubrificação de pequenas engrenagens. A parte resultante da extração do óleo das sementes também pode ser usada como fertilizante.

A rancificação é a decomposição de gorduras, óleos e outros lípidos por hidrólise ou oxidação, ou ambos. Partindo do estudo de PEREIRA (2010), conclui-se que a alta resistência do óleo de moringa à rancificação a torna um composto resistente à oxidação, ou seja, ela apresenta alta estabilidade oxidativa.

Processos de melhoramento na qualidade do biodiesel são importantes e necessários para atender cada vez mais a demanda desse biocombustível no mundo.

Assim, visando aumentar a estabilidade do biodiesel produzido através de diferentes tipos de óleo, procurou-se filtrar esse biocombustível com a semente triturada da moringa, visto que esta apresenta uma alta estabilidade.

2 METODOLOGIA

Inicialmente foram produzidos 3 tipos de biodiesel, advindo dos seguintes óleos: milho, soja e canola.

Para a produção, utilizou-se o metanol, e como catalisador o Hidróxido de Potássio (KOH). A produção foi feita em batelada e as proporções assim como as devidas temperaturas e concentrações de catalisador encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Características do biodiesel

Óleo	Razão Álcool:Óleo	Conc. Catalisador	Temperatura
Soja	9:1	1%	60 °C
Milho	9:1	2%	80 °C
Canola	9:1	1%	60 °C

Após produção e conseqüente separação, lavagem e secagem do biodiesel, foram feitas análises de estabilidade

2.1 ANÁLISE DA ESTABILIDADE

A estabilidade oxidativa (ANTONIASSI, 2001 apud SANTOS, 2008) é definida como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação.

Para analisar a estabilidade oxidativa dos diferentes tipos de biodiesel pesou-se 3g de cada amostra em tubos de ensaio próprios do 873 Biodiesel Rancimat (Metrohm) (Figura 1) e manteve o ensaio à 110 °C com fluxo de gás de 10L/h.

Nessa etapa, nomeou-se cada biodiesel segundo o óleo proveniente, seguindo de “antes”, para identificar que tais amostras representavam o biodiesel antes do processo de filtração com a semente da moringa. Como segue: “Soja antes”, “Canola antes” e “milho antes”.



Figura 1. Rancimat para análise de estabilidade.

2.2 PREPARAÇÃO DA MORINGA

Para o processo de filtração, foi usada a semente da moringa oleífera Lam. (Figura 2) que foi triturada e conseqüentemente misturada com cada respectivo biodiesel, para conseqüente processo de filtração.



Figura 2: sementes da moringa



Figura 3: semente triturada

2.3 PROCESSO DE FILTRAGEM

Para o processo de filtração foi usada uma bomba à vácuo da marca Primar, como mostra Figura 4. A mistura do biodiesel com a semente triturada foi disposta num funil de buchner sobre um papel filtro, e o biodiesel (já sem o material particulado) coletado num Becker, como ilustra a figura 5.



Figura 4: modelo da filtração à vácuo.



Figura 5: Filtração do biodiesel com semente

Após a coleta, os respectivos combustíveis passaram por um processo de secagem em estufa, para evitar que uma possível umidade absorvida durante o processo de filtração atrapalhasse o desempenho da análise de estabilidade. Em seguida, nomeou-se os diferentes tipos de biodiesel segundo o nome do óleo proveniente acompanhado de “depois”, identificando as amostras depois do processo de filtração. Como segue: “Soja depois”, “Milho depois” e “Canola depois”.

O passo seguinte foi repetir a metodologia para análise de estabilidade do Rancimat, pesando 3g em tubos de ensaios adequados e postos para análise.

3 Resultados e discussões

As análises foram feitas e os resultados foram obtidos em gráficos.

Segundo especificações da ANP, para um biodiesel ter qualidade o período de indução na análise de estabilidade deve ser de, no mínimo, 6 horas.

A seguir apresentam-se os gráficos das análises obtidas.

O biodiesel de soja não atendeu as especificações da ANP, visto que seu período de indução foi de 4,27 horas (antes da filtragem com as sementes de moringa). Entretanto, o período de indução do biodiesel após mistura e filtração com a moringa subiu para 4,54 horas. Ainda sendo não condizente com as especificações da ANP, obtém-se um resultado esperado quando do aumento da estabilidade após o processo especificado nessa pesquisa.

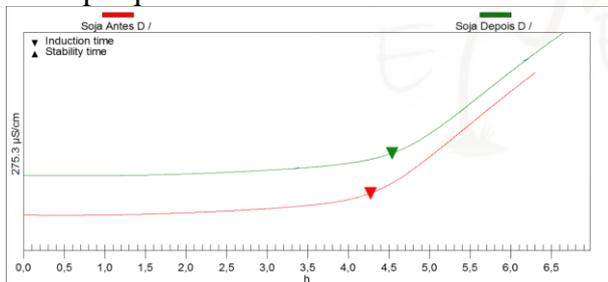


Figura 6: estabilidade do biodiesel de soja antes e depois da filtragem com semente de moringa.

O biodiesel de Milho também não atendeu às especificações da ANP, porém mostrou um resultado melhor que o de soja. A Figura 7 mostra a análise de estabilidade para o mesmo, de 5.53 horas.

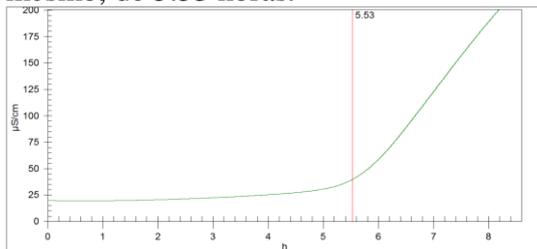


Figura 7. biodiesel de milho antes da filtração

Contudo, o mesmo biodiesel de milho após passar pelo processo de mistura com sementes trituradas de moringa apresenta maior estabilidade, apresentando um período de indução de 5,88 horas. Tal resultado era o esperado nesse trabalho.

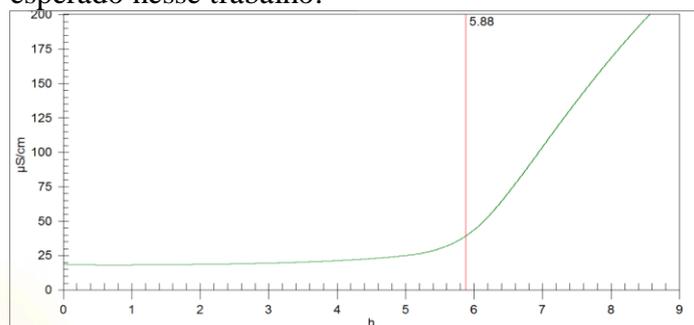


Figura 8: biodiesel de milho depois da filtragem, apresentando maior estabilidade.

Enfim, o terceiro biodiesel a ser analisado foi o de canola. Dos três combustíveis produzidos, o de canola foi o único que se adequou as normas e exigências da ANP, apresentando um período de indução de 6,15 horas. A figura 9 mostra a análise do Rancimat para o mesmo, antes do processo de filtração com as sementes de moringa.

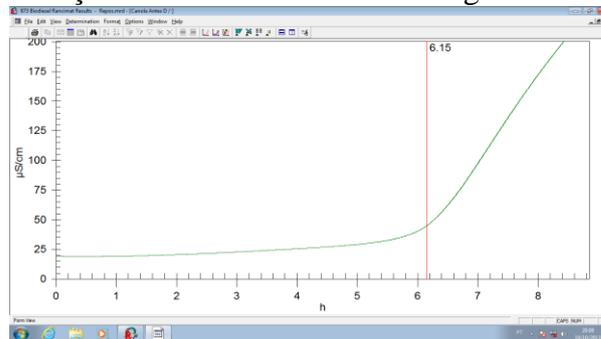


Figura 9: biodiesel de canola antes da filtração, dentro das especificações da ANP.

A análise para o mesmo biodiesel de canola após o processo da mistura seguido de

filtração com as sementes da moringa é apresentada na Figura 10 a seguir:

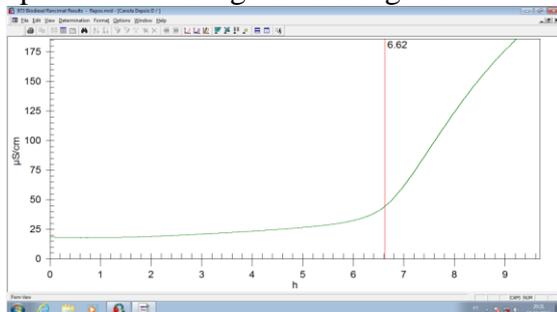


Figura 10: biodiesel de canola depois da filtração com semente de moringa, estabilidade aumentada.

Pode-se concluir que a partir do estudo a moringa (sua semente triturada) servindo como meio filtrante para o biodiesel influencia positivamente, aumentando sua estabilidade oxidativa.

A figura 11 mostra o um gráfico comparativo entre o biodiesel de canola (que se enquadra como de qualidade, seguindo normas da ANP), antes e depois de sua filtração.

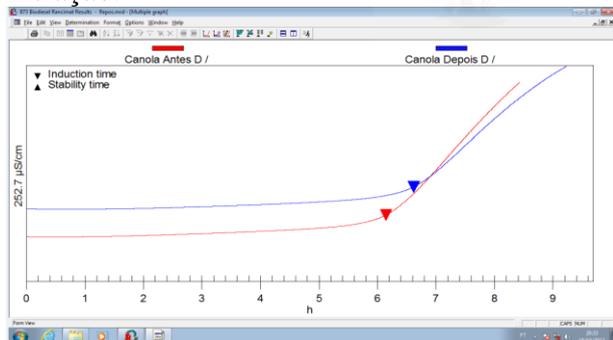


Figura 11: biodiesel de canola antes e depois da filtração com semente de moringa.

4 CONCLUSÕES

Tanto o biodiesel de soja quanto o de milho não atenderam as especificações da ANP, que exige um tempo mínimo de 6 horas durante a análise de estabilidade oxidativa, sendo que o de milho apresentou uma

qualidade apenas 8% inferior à exigida. Entretanto, o objetivo do presente trabalho foi alcançado visto que o processo de filtração do combustível com semente triturada da moringa é, como mostram os dados, eficaz no aumento da estabilidade oxidativa do mesmo.

Entudo, a eficácia dessa pesquisa se prova, novamente, com o biodiesel de canola. Ele foi o único que atendeu o tempo mínimo da ANP, onde o mesmo, antes do processo de filtração com semente de moringa apresentou período de vigência de 6,15 horas. Após a filtração, as análises mostraram que houve um aumento de 7% na estabilidade oxidativa, passando para 6,62 horas.

REFERÊNCIAS

PEREIRA, D. F. Caracterização físico-química do óleo de moringa para possível rota de obtenção de biodiesel, IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, PB. Pg. 1845. 2010.

ANDRADE, M. S. **Produção de biodiesel de maracujá a partir do resíduo agroindustrial**. Apresentação de TCC, Universidade Federal de Sergipe. 2012.

OLIVEIRA, D. S. Desenvolvimento de um sistema de produção de biodiesel em reator por processo contínuo. Programa Especial de Inclusão em Iniciação Científica – PIIC POSGRAP/PROEST/UFS. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS SUPERINTENDÊNCIA DE REFINO E PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL – SRP. *Boletim Mensal de Biodiesel*, Fevereiro de 2012.

SANTOS, N. A. dos, Propriedades Termo-oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*), João Pessoa, 2008.

PEREIRA, M. M. M., Estudo da Estabilidade e Degradabilidade da Glicerina, Óleos Vegetais e Goma Xantana para o Desenvolvimento de um Fluido de Perfuração de Poços de Petróleo. Programa Especial de Inclusão em Iniciação Científica – PIIC POSGRAP/PROEST/UFS. 2012.

SERRA, T. M.; Obtenção do Biodiesel Metílico a partir de Óleo de Moringa Oleífera em Presença de Catalisador Básico e Ácido. 30a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2002



AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA ARGILA ORGANOFÍLICA SPECTROGEL NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX EM FASE LÍQUIDA

S.K.F. STOFELA¹, O. A. A. dos SANTOS², M.G.A. VIEIRA^{1*}

¹Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos.

²Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

*e-mail: melissagav@feq.unicamp.br

RESUMO

Uma grande quantidade de resíduos contaminados com compostos orgânicos gerados nas indústrias e em derramamentos de postos de estocagem de combustíveis tem motivado pesquisadores a buscarem métodos de tratamento para esses compostos. Grande parte desses contaminantes são formados por hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, tolueno e xileno (BTX). Sendo assim, surge espaço para novas pesquisas de tratamento desses efluentes, como a adsorção em argilas organofílicas. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial da argila organofílica Spectrogel na adsorção dos BTX. Para este estudo foram realizados teste de hidratação e expansão em meio orgânico, e para o estudo do equilíbrio de adsorção e avaliação do potencial de remoção foram realizadas três cinéticas de adsorção monocomponente. No estudo cinético, tanto o modelo pseudoprimeira-ordem, quanto o pseudossegunda ordem apresentaram uma ótima correlação. O valor de q_e foi de aproximadamente 11, 13 e 16 mg/g para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Verificou-se, portanto, que a argila apresenta uma boa capacidade de adsorção para os três componentes.

1 INTRODUÇÃO

Resíduos contaminados com compostos orgânicos são gerados em processos de extração e refino da indústria petroquímica, bem como, em indústrias automotivas, químicas e plantas de aeronave. Contudo, a maior parte da contaminação é causada por vazamentos e derramamentos em postos de estocagem de combustíveis. Grande parte desses contaminantes são formados por hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, tolueno e xileno, conhecidos como BTX. A gasolina, por exemplo, contém de 10% a 59% em massa de sua composição destes

hidrocarbonetos (TIBURTIUS ET AL., 2005).

Esses hidrocarbonetos possuem propriedades altamente tóxicas à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre eles, o benzeno é o mais tóxico, pois se trata de uma substância carcinogênica, segundo classificação de órgãos mundiais de saúde, como a “Internation Agency for Research on Cancer” (Agência Internacional de Pesquisa de Câncer) e a “National Institute for Occupational Safety and Health” (Agência Norte-Americana de Saúde e Segurança Ocupacional) e no Brasil pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST nº 3) de 10 de março de 1994.

Tecnologias dos mais diversos segmentos vem sendo empregadas para remediação de águas subterrâneas e solos contaminados por BTX. Pesquisadores citam como possíveis tecnologias empregadas os Processos Oxidativos Avançados (POA); a Extração de vapores do solo; Biopilhas; a Biorremediação; a Dessorção Térmica e a Fitorremediação (FARHADIAN ET AL., 2008; KHAN E HEJAZI, 2004; COURSEUIL E WEBER, 1994). Contudo, a escolha da melhor tecnologia não é uma tarefa simples, que depende somente da técnica com melhores resultados. Essa escolha depende de muitos fatores, como o local contaminado, custos, interações do contaminante com o meio, tempo para remediação e a legislação vigente. Sendo este último, um fator determinante, já que muitas tecnologias existentes não conseguem atingir os parâmetros exigidos.

Recentemente, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) publicou a resolução Nº 430 de 13 de Maio de 2011, a qual lança limites de concentrações dos compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais para lançamentos em corpos receptores. Para os BTX os limites foram de 1,2 mg/L para o benzeno e tolueno e 1,6 mg/L para o xileno.

Sendo assim, muitas tecnologias emergentes surgem para suprir esses padrões de qualidade. Uma destas tecnologias é a adsorção por argila organofílica. Este tratamento se torna muito eficiente quando se deseja atingir baixas concentrações. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial da argila organofílica Spectrogel na adsorção dos compostos BTX.

2 MATERIAL E METODOLOGIA

2.1 Material adsorvente

Utilizou-se neste trabalho argila organofílica comercial Spectrogel, tipo C,

getilmente cedida pela empresa Spectrochem®, Londrina-PR. Para ajustar a argila na granulometria desejada para os experimentos foi feito o peneiramento da mesma. As peneiras utilizadas foram do tipo Tyler de 24 e 28 mesh com agitação constante por 20 minutos para obter a granulometria de 0,655 mm. Essa granulometria foi estabelecida de forma que futuramente a argila também possa ser testada no processo de adsorção em leito.

2.2 Teste de Hidratação

Uma amostra de 0,5 g da argila organofílica foi colocada em uma proveta de 10 mL e teve seu conteúdo completado com água deionizada. A amostra foi agitada e deixada em repouso por alguns minutos a fim de verificar seu comportamento em presença de água.

2.3 Teste de Expansão em Meio Orgânico

O procedimento para determinação da expansão da argila organofílica com as moléculas orgânicas do benzeno, tolueno e xileno individualmente consistiu na adição de 1,0 g de argila em 50 mL de benzeno, tolueno e xileno em provetas graduadas separadas, deixada em repouso por 24 h e em seguida foram medidos os volumes expandidos em cada proveta. Posteriormente, os conteúdos das provetas foram agitados por cinco minutos, mantidas em repouso por mais 24 h, sendo novamente determinado o volume de cada uma. Este teste foi realizado segundo Foster (1953), com adaptações para diminuir os volumes de reagentes (BTX) usados, devido ao caráter tóxico.

2.4 Cinéticas de Remoção de BTX

A obtenção de cinética de remoção foi realizada para cada composto separadamente (tolueno, xileno e benzeno) na mesma concentração inicial de aproximadamente 1,58 mmol/L. Cada sistema foi montado com

500 mL de solução e 5 g de argila, com agitação constante de 200 rpm e temperatura de 25°C. Foram pré-estabelecidos tempos de sorção entre 30 segundos até 300 minutos com base no trabalho de Poletto, Souza e Silva (2012) que utilizaram um adsorvente similar para adsorção de BTX. Após cada um dos tempos as amostras foram retiradas, passadas pelo filtro millex e analisadas no HPLC, coluna c18, fase móvel de 28% de acetonitrila, 35% de metanol e 37% de água mili-Q, a fim de verificar a concentração adsorvida. Os dados experimentais obtidos foram usados para a posterior modelagem matemática.

2.5 Modelos Cinéticos

Os modelos utilizados para ajuste aos dados experimentais foram pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, difusão intrapartícula e o de Boyd.

As equações que representam os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem estão representadas nas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (1)$$

Sendo:

q_{eq} : é a quantidade de soluto por massa de adsorvente no equilíbrio, [mg.g⁻¹];

q_t : é a quantidade de soluto por massa de adsorvente no tempo t, [mg.g⁻¹];

k_1 : é a constante cinética de primeira ordem, [min⁻¹];

t : é o tempo, [min].

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2)$$

Sendo:

k_2 : é a constante cinética da adsorção de segunda ordem, [g.mg⁻¹.min⁻¹].

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos anteriormente e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. Este está representado na Equação 3.

$$q_t = K_{dif} \cdot t^{0,5} + C \quad (3)$$

Sendo:

C : constante relacionada com a resistência à difusão, [mg.g⁻¹].

A expressão cinética de Boyd prediz a atual etapa limitante envolvida no processo de adsorção para diferentes sistemas adsorvato/adsorvente, conforme Equação 4, e a fração de soluto adsorvida em um tempo $t(F)$, conforme Equação 5, (BOYD ET AL., 1947).

$$F = 1 - (6\pi^2) \cdot \exp(-B_t) \quad (4)$$

$$F = \frac{q_t}{q_{eq}} \quad (5)$$

Rearranjando a Equação 4, tem-se:

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (6)$$

Sendo:

B_t : é uma função matemática de F .

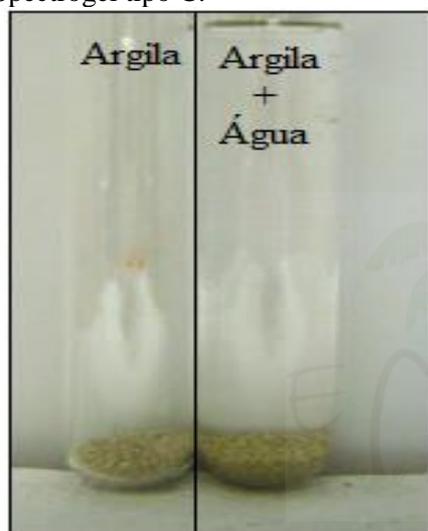
Os valores de B_t para diferentes tempos de contato são calculados usando a Equação 6 e podem ser plotados em função do tempo. O gráfico B_t versus t é utilizado para identificar quem limita a adsorção (se é a difusão no filme ou a difusão no poro). Se os dados apresentarem linearidade e passarem através da origem, o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula. Se os dados tiverem comportamento linear e o ajuste dos pontos não passar pela origem, confirma que o transporte externo governa o processo adsorvativo (SARKAR et al., 2003; BOYD et al., 1947).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Teste de Hidratação

A argila organofílica comercial Spectrogel não apresentou inchamento em presença de água como mostra a Figura 3.1. Isto já era esperado devido a argila apresentar caráter hidrofóbico.

Figura 1 - Expansão em água na Argila organofílica comercial Spectrogel tipo C.



3.2 Teste de Expansão em Meio Orgânico

A argila organofílica comercial Spectrogel apresentou baixa capacidade de expansão nos compostos orgânicos, segundo a definição de Diaz (1994) (Tabela 1), conforme mostra a Figura 2. As expansões foram de 6,7 mL/g, 8,7 mL/g e 7,7 mL/g, para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Os resultados indicam uma possível afinidade entre a respectiva argila e os compostos BTX.

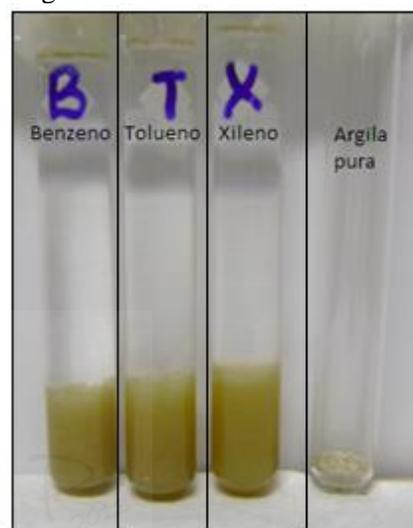
Tabela 1 - Classificação da faixa de expansão.

EXPANSÃO	FAIXA
<i>Não-expansão</i>	≤ 4 mL/g

<i>Baixo</i>	5-8 mL/g
<i>Médio</i>	9-15 mL/g
<i>Alto</i>	>15 mL/g

Fonte: Díaz, (1994).

Figura 2 – Expansão em Meio Orgânico



3.2 Modelagem Cinética de remoção de BTX

Os resultados experimentais das cinéticas de adsorção do benzeno, tolueno e xileno estão apresentados nas Figuras 3, 4 e 5, respectivamente. Para os três compostos o tempo de equilíbrio é atingido rapidamente, sendo que para o xileno este tempo foi o menor, menos de 1 hora. Além disso, o valor de q_e experimental foi de aproximadamente 11, 13 e 16 mg/g, para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Segundo Shalaham et al. (1997) e Yun et al (1999) a adsorção monocomponente dos BTX ocorre na seguinte ordem: *xileno* > *tolueno* > *benzeno*. O favorecimento nesta ordem da adsorção pode ser explicado pela diminuição na solubilidade em água e ao aumento da massa molecular. A porcentagem de remoção foi de 87,23, 87,67, 96,47%, para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Estes

valores mostram que a argila organofílica apresenta um grande potencial para adsorção destes compostos (BTX), se comparada com outros adsorventes em estudo. Como por exemplo, a semente de *Moringa oleifera* estudada por Almeida et. al (2012) para adsorção de BTX, que apresentou valores de 80, 89 e 91% de remoção para o benzeno, xileno e tolueno, respectivamente.

Figura 3 – Cinética de Benzeno.

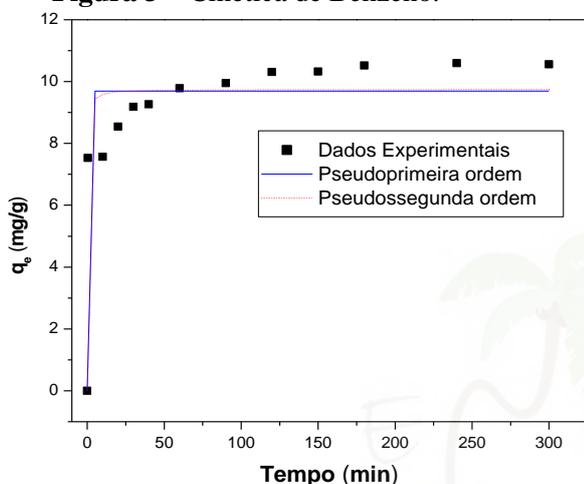


Figura 4 – Cinética de Tolueno.

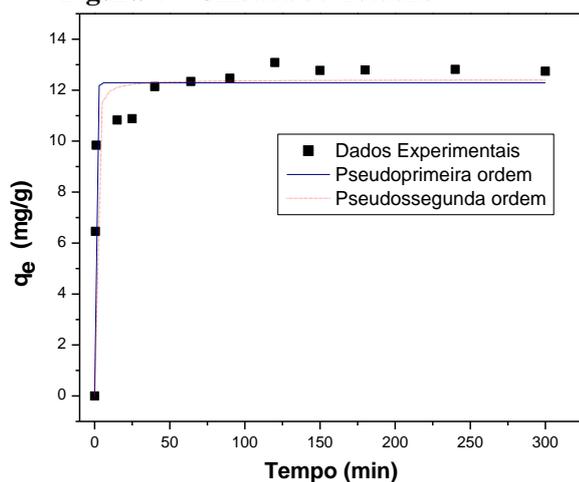
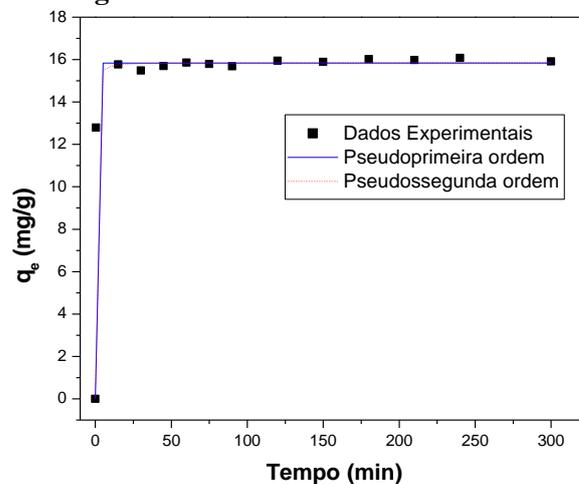


Figura 5 – Cinética de Xileno.



Para as três cinéticas, ambos os modelos cinéticos, pseudoprimeira ordem e pseudossegun da ordem, tiveram um bom ajuste aos dados experimentais. Estes valores estão apresentados na Tabela 2. Moura et al. (2011) estudaram a adsorção de BTX monocomponente em organosilica mesoporosa periódica modificada e também obtiveram boas correlações para ambos os modelos citados anteriormente. O modelo de Boyd teve a correlação do ajuste próximo a 1 para os dados experimentais das cinéticas de benzeno e tolueno, assim como é apresentado na Tabela 3. Na Figura 6 são apresentadas as retas de tempo vs B_t , o qual foi calculado a partir da Equação 6, para os dados experimentais do benzeno e tolueno. Nesta figura observa-se que nenhuma das duas retas passa pela origem, ou seja, ambos os processos de adsorção (benzeno e tolueno) não são governados pela difusão intrapartícula, confirmando, portanto, que o transporte externo governa o processo adsorvitivo. Os valores dos coeficientes de difusividade efetiva segundo o modelo de Boyd para a concentração inicial avaliada foram para os três compostos (BTX) na ordem de 10^{-8} . Os valores dos coeficientes de difusão intrapartícula (K_{dif}) estão apresentados na Tabela 3. O melhor ajuste

obtido foi para a cinética de benzeno, sendo o valor de K_{dif} igual a 0,314 mg/g.min.

Figura 6 – Ajuste Linear do Modelo de Boyd.

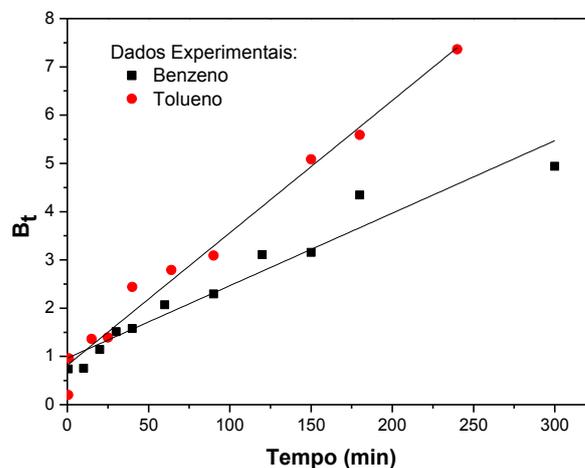


Tabela 2 - Constantes dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

Composto	C_0 (mmol/L)	Constantes do Modelo					
		Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
		k_1 (min ⁻¹)	$q_e(cal)$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	$q_e(cal)$ (mg/g)	R^2
Benzeno	≈ 1,58	0,8800	9,6906	0,9037	0,6122	9,7490	0,9119
Tolueno		1,5449	12,2904	1	4,1435	12,2934	0,9999
Xileno		3,2982	15,8412	0,9987	0,5221	15,8732	0,9989

Tabela 3 - Constantes dos modelos de Difusão Intrapartícula e Boyd.

Composto	C_0 (mmol/L)	Difusão Intrapartícula		Boyd	
		K_{dif} (mg/g.min)	R^2	$D_i \left(\left(\frac{cm^2}{s} \right) \cdot 10^8 \right)$	R^2
Benzeno	≈ 1,58	0,314	0,961	2,717	0,944
Tolueno		0,280	0,854	4,963	0,982
Xileno		0,615	0,830	2,463	0,756

4 CONCLUSÕES

A argila organofílica Spectrogel se mostrou eficiente para remoção de benzeno, tolueno e xileno, quando comparada com outros adsorventes já estudados por outros

pesquisadores, como, por exemplo, Moura et al. (2011) que estudaram a adsorção de BTX em uma organofílica e encontraram valores de q_e abaixo de 1,0 mg/g, enquanto a argila em estudo apresentou valores para os três compostos (BTX) acima de 10 mg/g. Outra vantagem deste adsorvente é o tempo

percorrido para atingir o equilíbrio, que é de aproximadamente 1 hora.

Sendo assim, a argila organofílica Spectrogel se mostrou promissora para futura aplicação na remoção de compostos orgânicos (BTX) no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- BOYDE, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II Kinetics. **An. Chem. Soc.**, v.69, p.2836-2848, 1947.
- CORSEUIL, H. X.; WEBER Jr., W. J. Potencial biomass limitations on rates of degradation of monoaromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface soils. **Wat. Res.**, v.28, p.1415-1423, 1994.
- DÍAZ, F. R. V. **Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 256p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), 1994.
- FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D.; LARROCHE, C. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. **Bioresource Technology**, v.99, p.5296-5308, 2008.
- FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.3, p.143-154, 1953.
- KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. **Environ. Management**, v.71, p.95-122, 2004.
- MOURA, C.P; VIDAL, C.B.; BARROS, A.L.; COSTA, L.S.; VANCONCELLOS, L.C.G.; DIAS, F.S.; NASCIMENTO, R.F. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.363, p.626-634, 2011.
- POLETO, B.P.; SOUZA, R.S.; da SILVA, M.G.C. Caracterização de lama vermelha e estudo cinético de adsorção de tolueno. **IX Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA)**, Recife, 2012.
- SARKAR, M.; ACHARYA, P.K.; BATTACHARYA, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. **Colloid and Interface Sci.**, v.266, p.28-32, 2003.
- SHAHALAM, A. B.; BIOUSS, A.; AYOUB, G. M.; ACRA, A. Competitive adsorption phenomena of petrochemicals – benzene, toluene, and xylene in hexane in fixed-beds of sands. **Water, Air, Soil Pollut.**, v.95, p.221-235, 1997.
- SILVA, I.L.; ANTONIOSI Filho, N.R.; ALVES, M.I.R.; CARVALHO, B.G.; COELHO, N.M.M. Removal of BTEX from aqueous solution using Moringa oleifera seed cake. **Environmental Technology**, v.33, p.1299-1305, 2012.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. **Hazardous Materials**, v.126, p.86-90, 2005.
- YUN, J.-H.; CHOI, D.-K. Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed. **AIChE J.**, v.45, p.751-760, 1999.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido do CNPq e CAPES para esta pesquisa.



ENRIQUECIMENTO PROTEICO DO RESIDUO DO ABACAXI COM OS RESIDUO DO PENDICULO DO CAJU COM A LEVEDURA SACCHAROMYCES CEREVISIAE

E. A. ONIAS¹, F.S. ARAUJO¹, A.M.A.C. NETA¹, F.M.S. ALVES^{1*}, E.A. ONIAS¹,
O.S. LIMA²

1 Universidade Federal de Campina Grande

*e-mail: elianeoniasjesus@hotmail.com

Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de enriquecimento nutricional das misturas dos resíduos do abacaxi com os resíduos do pedúnculo do caju, com a utilização de levedura, através da FSS. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Análises de Alimentos na UFCG. A coleta do material foi feita no IFPB, localizada na cidade de Sousa-PB. O microrganismo utilizado para o enriquecimento dos substratos foi a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, prensada, do tipo comercial fermento biológico fresco, da marca Fleischmann, com umidade de 78%, com média de proteína bruta de 22%. A fermentação foi realizada nos biorreatores de bandejas, contendo 600 gramas dos resíduos, separadamente, com quantidade de levedura adicionada de 16 gramas a uma temperatura de 37° C em estufa de circulação de ar forçado por um período de 72 horas. Observou-se que quanto maior o tempo de fermentação, maior será o teor de proteína, já que no início apresentou um teor proteico de 6,51% e ao término da fermentação atingiu um teor de 10,81%. Quanto ao teor de umidade presente na mistura dos resíduos após adição de levedura foi possível perceber que houve uma redução, pois a umidade inicial era de 78%, e ao final da fermentação o teor de umidade caiu para 2,8%. Concluindo que o tempo em que o microrganismo atingiu o maior teor de proteína bruta foi em 72 horas.

Palavra- Chave: Fermentação, Resíduos, *Saccharomyces cerevisiae*

1 INTRODUÇÃO

Desde o início da década de 1970, uma alternativa que vem ganhando corpo é o aproveitamento de resíduos como matéria-prima para a produção de alimentos processados perfeitamente passíveis de serem incluídos na alimentação humana. Trata-se sem sombra de dúvidas de uma proposta plausível e concreta, visto que esses resíduos representam extraordinária fonte de materiais considerados estratégicos para algumas indústrias brasileiras (OLIVEIRA ET AL, 2002).

Resíduos sólidos diferenciam-se do termo lixo porque, enquanto este último não possui nenhum tipo de valor, já que é aquilo que deve apenas ser descartado, aqueles possuem valor econômico agregado, por possibilitarem reaproveitamento no próprio processo produtivo. (DEMAJORIVIC, 1995).

O Brasil destaca-se entre os grandes produtores mundiais de abacaxi (*Ananás comosus* L. Mer), sendo a Paraíba o principal produtor e exportador desta cultura, cujo beneficiamento resulta em quantidades consideráveis de resíduos, que são usados, algumas vezes, como ração ou dispensados no solo (PRODUÇÃO VEGETAL, 1990).

O cajueiro é cultura de grande importância econômica, tanto pelo fato de seus frutos serem consumidos *in natura* como pela sua industrialização, resultando em sucos e outros produtos bastante consumidos nos mercados interno e externo. Atualmente é cultivado em diversos países, destacando-se pela produção Índia, Brasil, Moçambique e Tanzânia (PETINARI e TARSITANO, 2002). Associado ao caráter social e econômico do cajueiro, existe ainda a característica de tolerância à seca, credenciando-se como uma espécie capaz de gerar riquezas e ser importante para fixar o homem no campo (SEAGRI/CE,2002).

Além de criar potenciais problemas ambientais, os resíduos representam perdas de matérias-primas e energia, exigindo investimentos significativos em tratamentos para controlar a poluição. Muitos dos tratamentos “fim de tubo” não eliminam realmente os resíduos gerados, apenas os transferem para outro meio que não os esperava (TIMOFIECSYK E PAWLOWSKY, 2000) frutas apresentam como vantagens uma boa conservação e diferenciadas propriedades físicas e químicas, o que permite uma ampla gama de aplicações. Também é importante citar que é um produto natural e requer a utilização de equipamentos de fácil manuseio (SANTANA & SILVA, 2008).

Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de enriquecimento nutricional das misturas dos resíduos do abacaxi com os resíduos do pedúnculo do caju, com a utilização de levedura, através da FSS.

2 METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Análises de Alimentos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos (UATA) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A coleta do material foi feita no IFPB, localizada na cidade de Sousa, Paraíba. Para saber a quantidade de fermento que deveria ser usado no enriquecimento foi feita a umidade dos resíduos separadamente em estufa de 105 ° C. O microrganismo utilizado para o enriquecimento dos substratos em estudo foi a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, prensada, do tipo comercial fermento biológico fresco, da marca Fleischmann, com umidade de 78% (base úmida), com média de proteína bruta de 22% (base seca). A fermentação foi realizada nos biorreatores de bandejas, contendo 600 gramas dos resíduos, separadamente (300 gramas de cada um), com quantidade de levedura adicionada de 16 gramas a uma temperatura de 37° C em estufa de circulação de ar forçado por um período de 72 horas, foi retirado sete amostras (M0, M1, M2, M3,

M4, M5, M6) em intervalos de tempo definido durante a fermentação. Estudou-se a cinética do enriquecimento nutricional para observar o melhor tempo de fermentação dos resíduos. Foram realizadas análises de umidade, proteína, granulométrica e sólidos totais. Para a determinação da proteína foi utilizado o método Kjeldahl, descrito por Adolfo Lutz (1985)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 TABELA

A tabela 1 mostra os resultados obtidos para as análises físico-química realizadas nas amostras da mistura fermentada dos resíduos em intervalos de tempo definidos.

	Tempo 0	Tempo 1	Tempo 2	Tempo 3	Tempo 4	Tempo 5	Tempo 6
	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Proteína%	6,51	5,6	6,49	3,01	8,57	6,89	10,8
Sólidos Totais%	2,64	0,9	0,35	0,5	0,4	0,35	0,3

3.2 FIGURA

A Figura 1 representa o gráfico correspondente ao teor de proteína adquirido pela mistura dos resíduos (Abacaxi e Caju) após adição de levedura para fermentação numa temperatura de 37°C. Observa-se que quanto maior o tempo de fermentação, maior será o teor de proteína, já que no início do processo apresentou um teor proteico de 6,51% e ao termino da fermentação (72 horas) atingiu um teor de 10,81%.

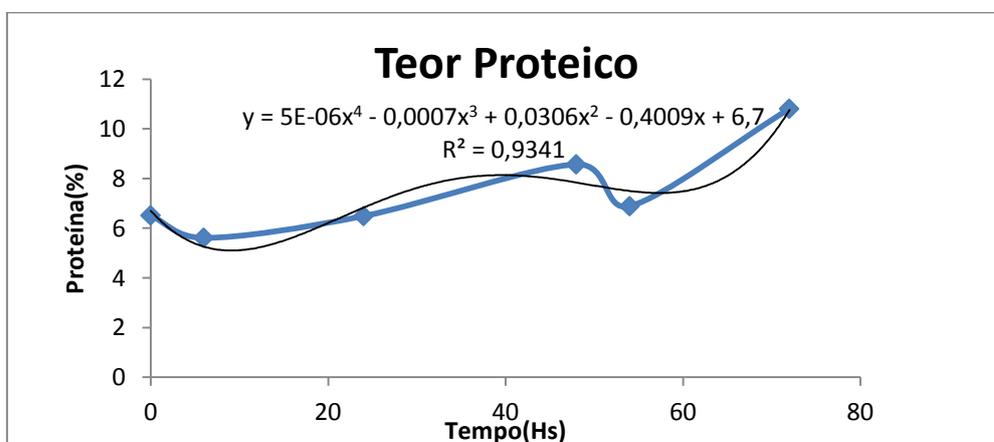


Figura 1: Teor proteico em relação ao tempo (72 horas), com adição de levedura *Saccharomyces cerevisiae*

A Figura 2 representa o gráfico correspondente ao teor de umidade presente na mistura dos resíduos (Abacaxi e Caju) após adição de levedura para fermentação numa temperatura de 37°C. É possível perceber que o teor de umidade da mistura reduziu com o passar do tempo. A umidade inicial da mistura era de 78%, e ao final da fermentação o teor de umidade caiu para 2,8%, o que era esperado que com a fermentação e o tempo a umidade caísse para próximo de zero.

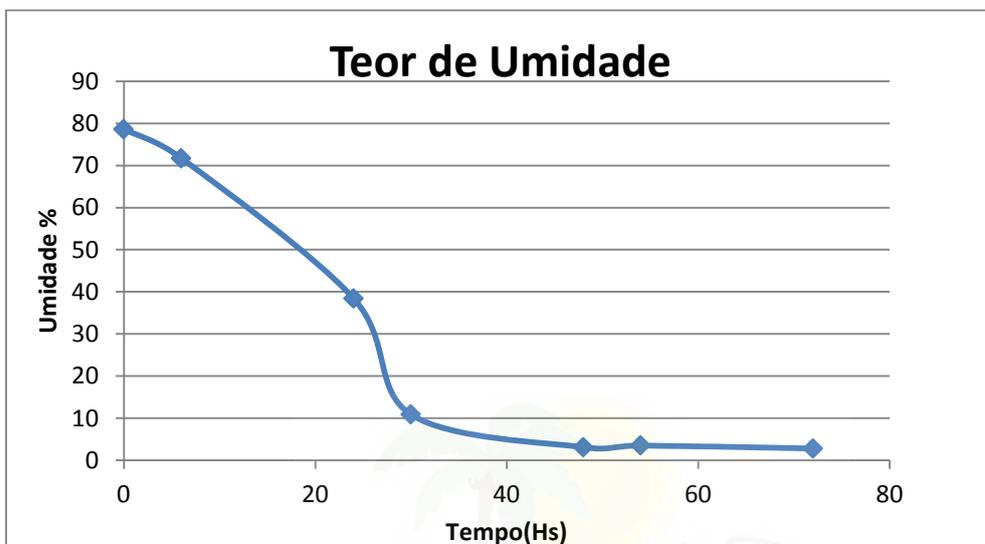


Figura 2: Relação da Umidade com o tempo, para a mistura dos resíduos num tempo 72 horas.

4 CONCLUSÃO

Conclui-se que o maior teor de proteína para a mistura dos resíduos (Abacaxi e Caju) foi atingido ao termino da fermentação (72 h), se comparado em relação ao teor de proteína inicial.

5 REFERÊNCIAS

PRODUÇÃO VEGETAL: **Agricultura IN: Anuário Estatístico do Brasil**. 1990, Rio de Janeiro; IBGE, p.343, 1990.

OLIVEIRA, L.F. et al. *Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo para produção de doce em calda*. Rev. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v.33, n.3, p.259-262, 2002. Disponível em: <www.scielo.com.br>. Acesso em 24.04.2013.

PETINARI, R.A., TARSITANO, M.A.A., **Comercialização de caju n natura na região Noroeste** do estado de São Paulo: Revista Brasileira de Fruticultura.v.24.n.3.,2002.

SECRETARIA DE AGRICULTURA, IRRIGAÇÃO E REFORMA AGRÁRIA (SEAGRI). **Goiaba e Maracujá**, Obtido via internet.<http://www.seagri.ce.gov.br>.2002. Acesso em 24/04/2013.

Timofiecsyk, F. R. and Pawlowsky, U., 2000. **Minimização de Resíduos na Indústria de Alimentos**: Revisão. *B. CEPPA*, 18 (2), pp. 221-236.

SANTANA, M. F. S; SILVA, I. C. **Elaboração de Biscoitos com Resíduo da Extração de Suco de Caju**. Embrapa Agroindústria de Alimentos, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas - Belém: Embrapa Comunicado técnico 214, 2008.



AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE ULTRASSOM PARA DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO DE PARTÍCULAS

L.A.SAIDLER^{1*}, B.V.LOUREIRO²

¹Faculdade do Centro Leste, Rod. ES-010, S/N, Manguinhos, Serra - ES

²Faculdade do Centro Leste, Rod. ES-010, S/N, Manguinhos, Serra - ES

*e-mail: lusaidler@ucl.br

RESUMO

A limpeza de um poço de petróleo é de extrema importância para a continuidade do processo de perfuração, em virtude dos cascalhos gerados pela broca de perfuração. Sendo assim, conhecer a velocidade de queda desses cascalhos é necessário para o sucesso da operação. O objetivo principal do trabalho é determinar a velocidade de sedimentação de partículas regulares e irregulares em diferentes tipos de fluidos pela técnica de ultrassom. Os testes foram realizados em fluidos newtonianos e não-newtonianos, com monitoramento da temperatura e com partículas de materiais e diâmetros variados. A comparação entre os resultados experimentais obtidos pela técnica de ultrassom e os resultados teóricos calculados por meio de correlações encontradas na literatura apresentou erro satisfatório para a validação da técnica utilizada.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos pode-se observar uma grande evolução da indústria do petróleo no cenário brasileiro. Essa evolução proporcionou o avanço tecnológico nessa área e conseqüentemente o aumento da produção de petróleo. Desta maneira, as perfurações podem ser feitas em poços verticais ou horizontais, necessitando de fluidos cada vez mais específicos.

Nas atividades de perfuração, o fluido é bombeado da unidade de perfuração até o poço pelo interior de uma coluna de perfuração, com uma broca em sua extremidade. O fluido circula pelo interior da coluna, passando pela broca e retornando pela região anular entre a coluna e o poço. Os cascalhos originados na perfuração são então

transportados pelo fluido, através da região anular, até a superfície, aonde serão separados do fluido nos equipamentos de tratamento e encaminhados para o devido descarte. O fluido recuperado, depois de tratado, retorna para o processo.

Como a perfuração é realizada em diversas fases, caracterizadas por diferentes diâmetros perfurados, eventualmente ocorre a parada operacional para revestimento e cimentação dessa nova fase do poço. Neste momento, a circulação do fluido é interrompida e é necessário que o fluido de perfuração se gelifique para prevenir que os cascalhos precipitem e obstruam a broca, evitando um colapso do sistema.

Atualmente, os fluidos de perfuração são constituídos por misturas complexas de sólidos, líquidos e até gases. Podem assumir

aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. Eles devem ser especificados para promover uma operação rápida e segura, apresentando algumas características especiais (THOMAS, 2012). São indispensáveis para a etapa de perfuração, pois além de sua função principal de carrear os cascalhos gerados até a superfície, ainda resfriam e lubrificam a coluna de perfuração e a broca, estabilizam as paredes do poço e apresentam custos compatíveis com a operação.

Durante o processo de perfuração de poços de petróleo, são formados sedimentos gerados pela broca de perfuração, conhecidos como cascalhos. O transporte desses cascalhos para a superfície por meio de fluidos tem sido uma das grandes preocupações dessa área, uma vez que um processo ineficiente de limpeza de poço pode ocasionar problemas capazes de impedir o prosseguimento da operação.

A limpeza de um poço depende de parâmetros do fluido (massa específica, reologia) e do processo (velocidade de sedimentação, geometria das partículas, vazão).

Na perfuração de poços, alguns problemas que o acúmulo de sólidos no espaço anular podem gerar são: redução da taxa de penetração e da vida útil da broca; perda de circulação; obstrução do anular; e prisão da coluna de perfuração (MACHADO, 2002).

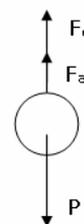
A velocidade de sedimentação é definida como a velocidade na qual as partículas sedimentam no interior de um fluido em repouso devido ao seu próprio peso específico, tamanho e forma geométrica perfuração (MACHADO, 2002). Para determinar a velocidade de deposição da partícula é necessário conhecer o diâmetro da partícula, o coeficiente de arraste da partícula e o número de Reynolds.

Este trabalho tem como objetivo principal apresentar a capacidade de determinação da velocidade de sedimentação de partículas regulares e irregulares em fluidos newtonianos e não-newtonianos pela técnica de ultrassom. A grande motivação para uso desta técnica está baseada na opacidade dos fluidos de perfuração, em sua grande maioria, visto que não permitem a utilização da técnica de captura e processamento de imagem para avaliação da velocidade de sedimentação de partículas.

2 MODELO TEÓRICO

De acordo com Ataíde et al. (2004), quando uma partícula de diâmetro d e densidade ρ_s cai sob a ação da gravidade g em um fluido viscoso estacionário, num meio infinito (negligenciando o efeito de fronteiras rígidas e de população ou concentração), ela se movimenta aceleradamente até alcançar o equilíbrio entre as três forças: o empuxo, o peso, e o arraste; atingindo então uma velocidade constante, denominada de velocidade terminal (velocidade de sedimentação). As forças que atuam sobre a partícula são mostradas na Figura 1, sendo F_a a Força de arraste, F_e a força de empuxo e P a força peso.

Figura 1 - Forças que atuam no movimento acelerado da esfera em um fluido estagnado.



Realizando um balanço entre as forças, obtém-se a Equação 1:

$$\sum F = P - F_e - F_a \quad (1)$$

As partículas pequenas aceleram-se rapidamente e atingem uma velocidade terminal, v_t ($dv/dt=0$), onde a força de arraste é contrabalançada pelo peso aparente ($P-F_e$), e é denominada F_a . Para uma esfera que se desloca em um fluido sob movimento retilíneo uniforme, ou seja, quando $\Sigma F=0$, a equação do movimento torna-se:

$$F_a = \frac{\pi}{6}(\rho_s - \rho)gd^3 \quad (2)$$

Mesmo estabelecendo a equação do movimento, Equação 2, não é possível obter a velocidade terminal, podendo-se então fazer uso da análise dimensional para a obtenção da velocidade de sedimentação. Da análise dimensional, aplicada ao estudo da dinâmica da partícula isolada, tem-se a seguinte condição de semelhança:

$$C_D = f\left(Fr^2, Re, \frac{\rho_s}{\rho}\right) \quad (3)$$

Em que a relação C_D é o coeficiente de arraste; Fr é o número de Froude; Re é o número de Reynolds e ρ_s/ρ é a razão entre a massa específica da partícula e a massa específica do fluido. Para o presente trabalho o número de Froude é desconsiderado em função da maior importância do número de Reynolds no processo de sedimentação. O coeficiente de arraste e o número de Reynolds são definidos a partir da Equação 4 e Equação 5.

$$C_D = \frac{4(\rho_s - \rho)gd}{3\rho v_t^2} \quad (4)$$

$$Re = \frac{\rho v_t d}{\mu} \quad (5)$$

Em que d é o diâmetro da partícula; v_t é a velocidade terminal da partícula; ρ é a massa específica do fluido; e μ é a viscosidade do fluido.

Sabe-se que a velocidade de sedimentação da esfera aparece tanto no coeficiente de arraste (C_D) quanto no número de Reynolds (Re). Assim, é necessário um método iterativo para obter o valor dessa velocidade.

Haider e Levenspiel (1989) propuseram uma correlação para prever o valor de C_D de esferas, Equação 6, e de partículas irregulares, Equação 7, sendo φ a esfericidade da partícula.

$$C_D = \frac{24}{Re} \left(1 + 0,1806 Re^{0,6459}\right) + \frac{0,4251}{1 + \frac{6880,95}{Re}} \quad (6)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} \left[1 + [8,1716 \exp(-4,0655\varphi)] \times Re^{(0,0964+0,5565\varphi)}\right] \dots \quad (7)$$

$$\dots + \frac{73,69 Re \exp(-5,0748\varphi)}{Re + 5,378 \exp(6,2122\varphi)}$$

2.1 Efeito da forma da partícula

A caracterização de uma partícula pela sua forma não é fácil, devido a uma dificuldade de comparação entre as formas irregulares. Saber como a forma geométrica da partícula influencia em sua velocidade de sedimentação é de extrema importância para os processos químicos, em particular para a limpeza dos poços de petróleo.

Wadell (1934) introduziu um fator de correção para a forma da partícula chamado esfericidade, definido pela Equação 8, cujo valor máximo é 1:

$$\varphi = \frac{A_s}{A_p} \quad (8)$$

Onde ϕ é a esfericidade; A_s é a área da superfície de uma esfera de mesmo volume da partícula; A_p é a área da superfície da partícula.

Desta forma, a esfericidade é um critério satisfatório para determinar a forma de uma partícula irregular.

A Tabela 1, extraída de Chhabra e Richardson (2008), apresenta os diferentes formatos de partículas e suas respectivas esfericidades.

Tabela 1. Valores típicos de esfericidade.

Formato	Esfericidade
Esfera	1
Cubo	0,806
Cilindro l/d=1	0,873
Cilindro l/d=10	0,579
Cilindro l/d=20	0,471

Fonte: Chhabra e Richardson (2008)

3 METODOLOGIA

A metodologia é dividida em duas etapas. A primeira etapa consiste em determinar as características geométricas das partículas e as propriedades do fluido, enquanto que a segunda consiste em determinar a velocidade de sedimentação das mesmas.

3.1 Caracterização geométrica das partículas

Para os testes com partículas regulares foram utilizadas esferas de aço inoxidável ($\rho_s = 7850 \text{ kg/m}^3$) e vidro ($\rho_s = 2600 \text{ kg/m}^3$) com diâmetros que variam de 3 a 10mm, lisas e esféricas, adquiridas para o experimento.

Também foram adquiridas partículas irregulares isométricas, cubos e cilindros, de aço ($\rho_s = 7850 \text{ kg/m}^3$) e alumínio ($\rho_s = 2700$

kg/m^3), com dimensões que variaram de 3 a 15mm.

A caracterização geométrica das partículas foi realizada por meio da medição das dimensões de cada partícula, com o auxílio de um paquímetro e a massa específica de cada partícula foi determinada por meio do cálculo do volume e da medição da respectiva massa.

3.2 Fluidos utilizados

O principal fluido newtoniano utilizado nos experimentos foi o óleo de silicone ($\rho_o = 980 \text{ kg/m}^3$), com viscosidade de aproximadamente 1000 cSt. Este fluido se adequa melhor aos testes uma vez que a temperatura influencia pouco em sua viscosidade.

Contudo, para que fosse possível conseguir números elevados de Reynolds, utilizou-se também soluções de glicerina de baixa viscosidade.

Como fluido não-newtoniano foram utilizadas soluções de Carbopol 0,1%.

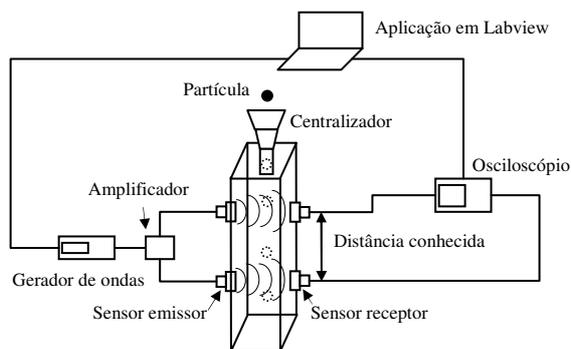
3.3 Ultrassom

O método do ultrassom consiste na geração, transmissão e amplificação de um pulso elétrico que é convertido em pulso ultrassônico através de um transdutor. A sequência de pulsos forma um feixe ultrassônico que está alinhado a outro transdutor de recepção, de mesma especificação, conforme a Figura 2.

O sinal ultrassônico viaja através das paredes do tanque de acrílico com 1,20 m de altura e base quadrada com arestas de 0,2 m, atravessa todo o fluido e chega até o sensor de recepção. O transdutor de recepção converte os pulsos mecânicos em um sinal elétrico que é capturado por um osciloscópio (Agilent MSO série 6000). O osciloscópio registra a forma de onda convertida pelo transdutor de

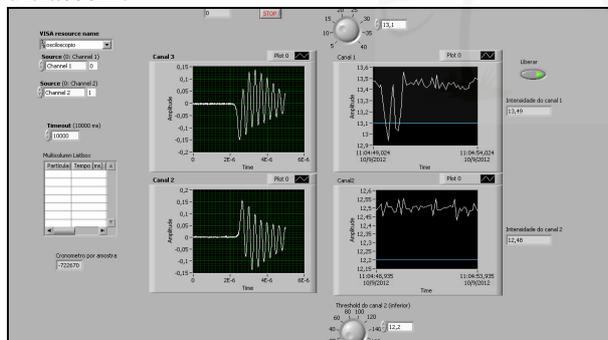
recepção e envia a uma aplicação desenvolvida em *Labview*, em tempo real.

Figura 2 - Arranjo do sistema de medição da velocidade de sedimentação de partículas.



O experimento por ultrassom é todo controlado por um supervisor em *Labview*, Figura 3.

Figura 3. Tela de supervisão do sistema de medição de velocidade de sedimentação por ultrassom.

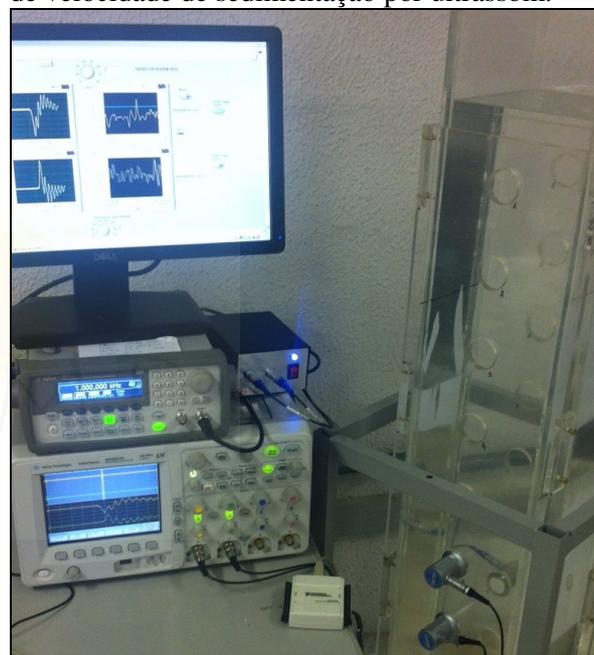


Quando a partícula cruza o primeiro feixe ultrassônico, inicia-se o cronômetro. Em seguida, quando a partícula cruza o segundo feixe ultrassônico, fecha-se o cronômetro. Conhecendo a distância percorrida d , entre os feixes ultrassônicos, e com o valor obtido do Δt , a velocidade pode ser calculada.

Para a validação da técnica de ultrassom foi necessário adaptar o supervisor em *Labview* para que ele comunicasse com a câmera CCD via *trigger*, possibilitando a avaliação da detecção da

partícula pelos transdutores de ultrassom e a confirmação da velocidade da partícula pela imagem. Com a finalidade de garantir a medida entre os transdutores, foi confeccionado um gabarito de acrílico, para que a distância entre os centros dos transdutores fosse de $10,00 \pm 0,05\text{cm}$, como pode ser exemplificado pela Figura 4.

Figura 4 - Montagem do experimento de medição de velocidade de sedimentação por ultrassom.



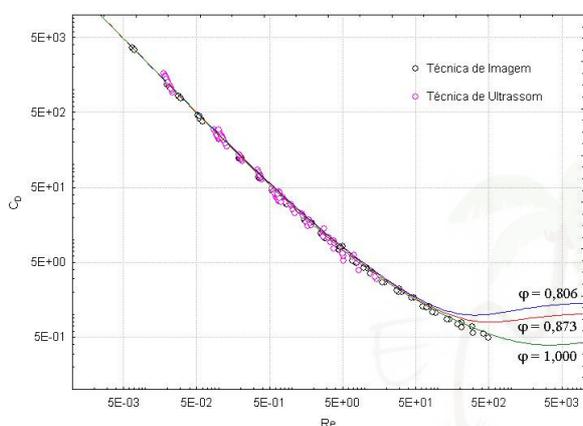
A fim de se obter um procedimento padrão dos testes, foram realizados 30 lançamentos de esferas de diâmetros diferentes, de aço e de vidro, e também partículas isométricas, cilindros e cubos, de aço e de alumínio.

4 RESULTADOS

Primeiramente, foram utilizadas esferas de vidro e de aço para a validação da técnica de ultrassom em óleo de silicone e também em soluções de glicerina, para alcançar diferentes valores de Reynolds. Os

resultados da velocidade de sedimentação das esferas por ultrassom foram comparados com os resultados obtidos pela técnica de captura e processamento de imagem. As duas técnicas analisadas com partículas esféricas demonstraram ter o mesmo comportamento, como exemplificado na Figura 5, possibilitando validar a técnica de ultrassom de acordo com a Equação 6.

Figura 5 - Coeficiente de arraste em função do número de Reynolds para esferas de dimensões e materiais diferentes.



Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram a velocidade média adquirida pelos transdutores de ultrassom para 30 lançamentos de cada partícula esférica. O erro médio quadrático foi calculado em relação à velocidade teórica de cada partícula, de acordo com Equação 6, comprovando que a técnica de ultrassom consegue determinar a velocidade de sedimentação das esferas com um erro satisfatório. Porém, foi possível detectar que o erro é influenciado pela velocidade da partícula. Isso mostra que a técnica tem um limite de utilização.

Para validação da técnica de ultrassom para partículas irregulares, foram lançados cubos e cilindros em óleo de silicone e também em soluções de glicerina. As velocidades foram obtidas tanto pela técnica de captura e processamento de imagens

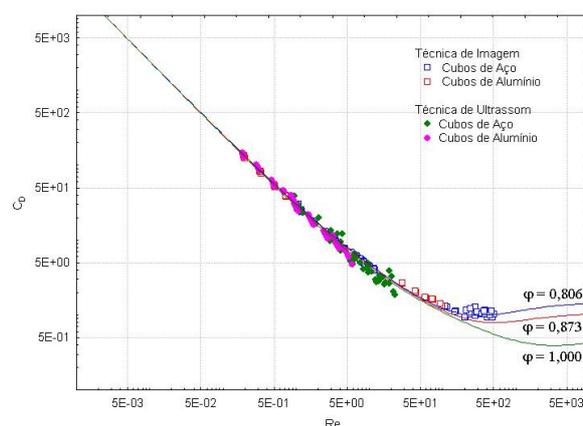
quanto pela técnica de ultrassom, para que fosse possível a comparação com a literatura.

Tabela 2 - Resultados da velocidade de sedimentação de partículas esféricas por método de ultrassom.

Partícula	Diâmetro (mm)	Velocidade Média por Ultrassom (cm/s)	Erro Médio
Aço	3,00	3,3491	4,58%
Aço	6,35	13,375	5,19%
Aço	8,00	20,472	9,45%
Vidro	3,00	0,7213	7,41%
Vidro	6,35	3,2743	2,36%
Vidro	7,93	4,8772	3,31%
Vidro	10,0	7,3546	4,68%

O gráfico da Figura 6 apresenta os resultados do coeficiente de arraste e o número de Reynolds obtidos por meio da velocidade de sedimentação de cubos adquiridas pela duas técnicas. Observa-se que os resultados alcançados pela técnica de ultrassom estão de acordo com a equação teórica de Haider e Levenspiel (1989), Equação 7.

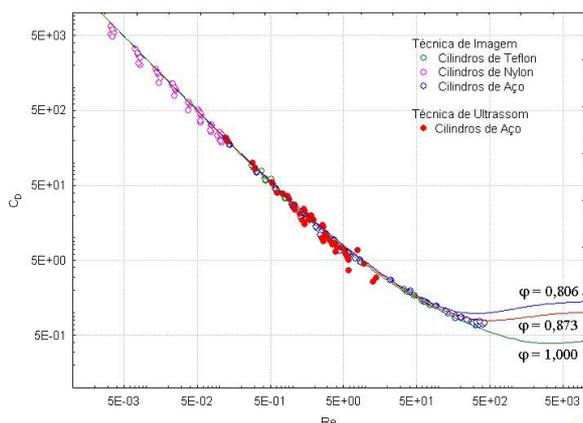
Figura 6 - Coeficiente de arraste em função do número de Reynolds para cubos de dimensões e materiais diferentes.



O mesmo resultado positivo para validação da técnica de ultrassom para partículas irregulares isométricas, pode ser

observado para os cilindros, de acordo com a Figura 7.

Figura 7 - Coeficiente de arraste em função do número de Reynolds para cilindros de dimensões e materiais diferentes.

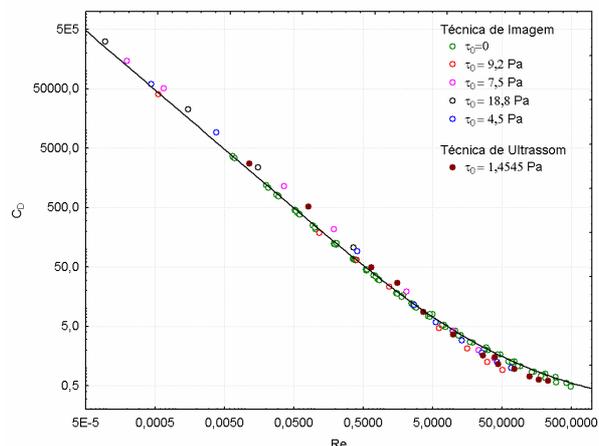


Foi possível constatar que a medida que a velocidade da partícula aumenta, os resultados experimentais não correspondem aos resultados obtidos pela literatura, o que mostra que a técnica tem um limite de utilização também para partículas irregulares.

Também foram lançadas esferas em soluções de carbopol 0,1%, cujo modelo de ajuste de viscosidade foi o de Herschel-Bulkley. Determinando-se o número de Reynolds corretamente, é possível observar que as esferas se sedimentam com o mesmo comportamento das esferas em fluidos newtonianos, como observado no gráfico da Figura 8.

Com relação a esfericidade da partícula, percebe-se que em baixo número de Reynolds, as correlações de coeficientes de arraste mostram pouca dependência com a esfericidade da partícula, o mesmo resultado observado por Becker (1959) em seu estudo, e, somente com $Re=500$, aproximadamente, as correlações de coeficientes de arraste começam a depender da esfericidade da partícula.

Figura 8 - Coeficiente de arraste em função do número de Reynolds para esferas de dimensões e materiais diferentes em soluções de Carbopol 0,1%.



5 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais das partículas regulares obtidos pela técnica de ultrassom apresentam alta concordância com os resultados teóricos alcançados de acordo com a correlação de Haider e Levenspiel (1989), porém o erro é influenciado pela velocidade da partícula. Isso mostra que a técnica tem um limite de utilização para a configuração realizada e que necessitará de uma investigação mais detalhada para avaliar faixas mais amplas de velocidade.

Por meio dos resultados das partículas irregulares foi possível verificar que os resultados obtidos pela técnica de ultrassom também estão de acordo com a literatura.

Pela técnica de ultrassom também foi possível adquirir a velocidade de sedimentação de esferas em fluido não-newtoniano, confirmando que esta técnica também pode ser utilizada para fluidos de viscosidade mais complexa.

O estudo da velocidade de sedimentação das partículas, tanto regulares quanto irregulares, pode ser estudado mais a

fundo ao considerar outros efeitos existentes em fluidos não newtonianos, devido à importante aplicação desses fluidos na perfuração de poços de petróleo.

REFERÊNCIAS

THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MACHADO, J.C. **Reologia e Escoamento de Fluidos – Ênfase na indústria do petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

ATAIDE, C.H., NUNES, J.F., MELO, F.R.G. **Velocidade terminal de esferas em líquidos não newtonianos**. XV COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004.

HAIDER, A., LEVENSPIEL, O. **Drag Coefficient and Terminal Velocity of Spherical and Nonspherical Particles**, Powder Technol. 58, 63, 1989.

WADELL, H. **The coefficient of resistance as a function of Reynolds number for solids of various shapes**, J. Franklin Inst., 1934.

CHHABRA, R. P., RICHARDSON, J. F. **Non-newtonian flow and applied rheology: Engineering Applications**, 2. ed., Elsevier: Inglaterra, 2008.

BECKER, H. A. **The effects of shape and Reynolds number on drag in the motion of a freely oriented body in an infinite fluid**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 37, n. 2, p. 85-91, 1959.

AGRADECIMENTOS

Os autores do presente trabalho agradecem a Petróleo Brasileiro S/A – PETROBRAS.

ESTUDOS PRELIMINARES DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE ARGAMASSA DE ASSENTAMENTO E REVESTIMENTO COM ADIÇÃO DE REJEITO DE CONSTRUÇÃO CIVIL E CINZAS VOLANTES

D.N.P.CARDOSO^{1*}, K.F.CASTRO¹, J.A.S. SOUZA¹, C.A.G. SOUZA¹,
A.M.P.F. FELIPE¹

¹PPEQ-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Laboratório de Reologia - Instituto de Tecnologia - Universidade Federal do Pará
*e-mail: dilson_ufpa@yahoo.com.br

RESUMO

As argamassas podem ser consideradas como um conjunto de partículas sólidas em suspensão (agregado miúdo), aglomerantes e água (pasta de cimento). Sendo assim, seu comportamento reológico no estado fresco pode ser influenciado por fatores como a granulometria, composição e teor de água incorporado. O trabalho teve como objetivo a verificação das características reológicas de cinco formulações de argamassas, em função da incorporação de cinza volante com atividade pozolânica, em substituição parcial do cimento. O resíduo da construção civil foi caracterizado por meio de difração de raios-X e fluorescência de raios-X. Formularam-se composições de argamassas para os ensaios reológicos com adição de resíduo de construção civil (RCC) nas proporções de 95, 93, 85, 75 e 70%; cinzas volantes (CV) 0, 2, 10, 20 e 25% e 5% de cimento Portland (CP IV-32RS), sendo que em cada amostra foi incorporado 35% de água. Utilizou-se o viscosímetro modelo VT 550, com sensor tipo cilindros coaxiais SV₁ – Haake a temperatura de 28°C com 60 rpm para a elaboração da curva Torque versus tempo e em taxas 100 s⁻¹ para as curvas Tensão e viscosidade versus taxa de cisalhamento. Os resultados mostraram que a incorporação de cinza volante é o principal fator para aumento da viscosidade aparente.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o setor industrial minério-metalúrgico tem se deparado com graves problemas de gerenciamento de resíduos sólidos, diversos fatores tem contribuído para agravar essa situação dentre esses se destacam, o aumento considerável do nível de produção e a extinção de áreas para destinação de rejeitos (ALMEIDA, 2001) Dentro de um contexto, ocasionada pela elevada demanda de

resíduos industriais, a indústria de construção tem enfrentado um grande desafio em conciliar uma atividade produtiva com as condições que conduzam a um desenvolvimento sustentável consciente e menos agressivo ao meio ambiente, porém essa atividade apresenta um grande potencial para solucionar tais problemas, por apresentar uma elevada viabilidade de incorporação de resíduos sólidos em seus materiais, possibilitando,

ainda a diminuição dos custos dos produtos usados na construção (LIMA, 2008).

De acordo com Curtius e Fiedler, (2002), diversas formas de resíduos provenientes das indústrias estão sendo pesquisados, como alternativas para serem incorporados na indústria da construção civil, dentre esses materiais, destaca-se a CV. Um dos principais desafios, propostos por essa indústria é aumentar a durabilidade de seus produtos, sendo assim nos materiais fabricados a partir do cimento Portland, essa substituição pode ser feita de forma parcial substituindo o clínque Portland pela adição de minerais como as CV, essas adições fazem com que ocorram significativas modificações, ocasionando mudanças nas características desses produtos, no estado fresco e no estado endurecido como também em sua microestrutura (POZZOBON, 1999).

O efeito pozolânico proveniente das CV é devido à presença de compostos siliciosos ou sílico-aluminosos que por si só apresentam pouco ou nenhum valor aglomerante mas que, na presença de água, ficam aptos a se relacionarem quimicamente com o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento, formando compostos com propriedades aglomerantes (AZEVEDO, 2002).

O estudo das propriedades reológicas das argamassas no estado fluido é de fundamental importância, tanto na sua aplicabilidade quanto no seu processamento (RAMACHANDRAN, 2001). As argamassas distinguem-se por apresentarem características plásticas e adesivas quando se encontram no estado fresco e por tornarem-se rígidas e resistentes após certo período de tempo. Estes fatos determinam seus principais empregos na construção civil. (GASTALDINI, 1999).

Múltiplos fatores influenciam nas características das argamassas, dentre esses

fatores destacam-se a composições da mistura (teor de água, tipo de agregado, cimento e adição de aditivos) e as condições experimentais em que foram realizadas as dosagens. O tamanho e a forma das partículas que constituem a argamassa têm a capacidade de influenciar no fator de aglomeração, refletindo na reologia do produto e no seu escoamento, já a quantidade de água na mistura tem como função produzir as reações químicas de hidratação e promover a ligação das partículas de cimento e dos agregados (PAPO e PIANI 2004).

1.1 Materiais e Métodos

Neste trabalho foram utilizados Resíduos de Construção Civil (RCC) bruto; Cinzas Volantes (CV) e Cimento Portland Comum (CP IV-32RS).

Os RCC foram coletados na UFPA e foram provenientes da reforma do laboratório de Engenharia Química (LEQ). O material coletado passou por processos de operações unitária de acordo com a norma ABNT NBR 7217. Todo o material separado (alvenaria e reboco) foi britado e moído com moinho de disco MARCONI Modelo MA700 série (100690037); Moinho de bolas CIMAQ S.A Modelo Work Index série (005) e classificado em peneiras a fim da amostra de agregado miúdo reciclado obedecer aos requisitos da norma ABNT NBR 7211.

A cinza volante usada foi proveniente da refinaria de alumina Hydro, localizada no município de Barcarena-Pa. A sua produção ocorre em caldeiras de leito fluidizado circulante a partir da combustão do carvão mineral. Foram realizadas análises granulométricas nas CV para a verificação se há necessidade prévia de tratamento para ser utilizada como pozolona. O cimento Portland utilizado foi classificado como tipo (CP IV-32RS). A

água utilizada foi proveniente do sistema de abastecimento da Universidade Federal do Pará.

A caracterização da matéria-prima RCC obedeceu a seguinte sequência: análise granulométrica; espectrometria de fluorescência de raios γ e difração de raios γ . A análise granulométrica foi realizada, para a determinação da composição granulométrica do agregado miúdo destinado ao preparo das argamassas.

1.1.1 Preparo das Amostras

Os traços foram estabelecidos obedecendo aos critérios segundo a proporção de dosagem de materiais de acordo com a Tabela 1. As cinco amostras analisadas nesse trabalho, foram dosadas em um misturador mecânico marca SOLDTEST durante cinco minutos para a completa homogeneização do material em seguida, foram separadas as alíquotas de 40 mL, para a realização das análises reológicas.

Tabela 1 – Proporção dos materiais usados nos traços.

MATRIZ DE ANALISE				
Traços	RCC (%)	Cimento (%)	CV (%)	Água (%)
tr 1	95	5	0	35
tr 2	93	5	2	35
tr 3	85	5	10	35
tr 4	75	5	20	35
tr 5	70	5	25	35

Fonte: Autor (2013).

1.1.2 Parâmetros das Análises Reológicas

As medidas reológicas foram determinadas em Viscosímetro Modelo Haake VT 550, acoplado aos sistemas de configuração cilindros coaxiais copo SV e

cilindros SV₁ a temperatura de 28 °C, após 1 min da preparação das amostras. Para a obtenção das curvas de Torque versus Tempo, programou-se uma velocidade de rotação de 60 rpm em intervalos de 15 min entre cada análise e para as curvas de fluxo foram programadas taxas de deformação de 0 a 100 s⁻¹ em 120 seg.

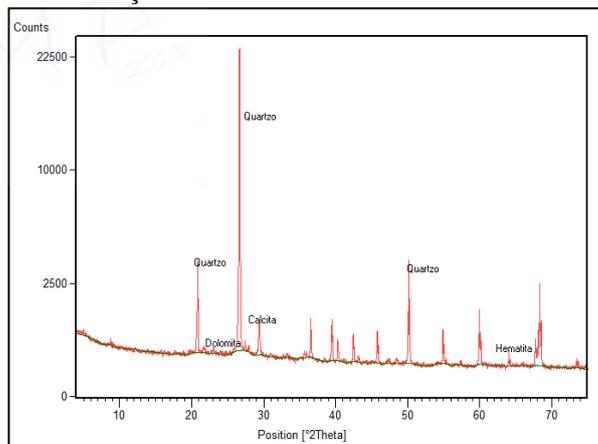
2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Caracterização das Matérias Primas

2.1.1 Difração de raios γ

A Figura 1 representa a caracterização da amostra por difração de raios γ . Esta análise foi utilizada para identificar as fases químicas dos principais compostos do resíduo de construção civil apresentando os resultados listados na Tabela 2.

Figura 1 - Difração de raios γ do resíduo de construção civil.



Fonte: Autor (2013).

Tabela 2 - Composição química do resíduo de construção civil.

COMPOSIÇÃO	FÓRMULA
Quartzo	SiO ₂
Calcita	CaCO ₃
Hematita	Fe ₂ O ₃

Fonte: Autor (2013).

2.1.2 Espectrofotometria de fluorescência de raios-X

A Tabela 3 mostra que o resíduo de construção civil é composto, em sua maioria, por óxidos de silício, e em sua minoria óxidos de alumínio, ferro e potássio o que caracteriza um agregado miúdo para produção de argamassa.

Tabela 3 - Fluorescência de raios-X do RCC.

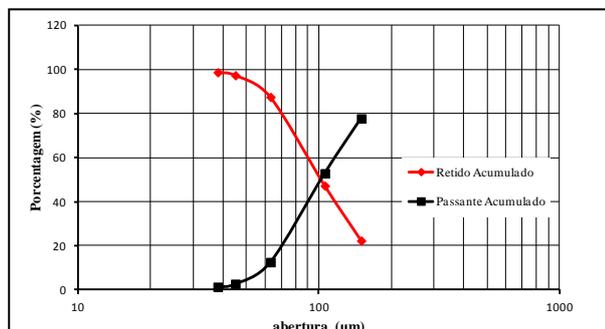
RCC	
Componente	Conc. (%)
SiO ₂	93,41
Al ₂ O ₃	0,59
Fe ₂ O ₃	0,32
K ₂ O	0,19
Perda ao fogo	5,49

Fonte: Autor (2013).

2.1.3 Análise granulométrica da CV

Os resultados obtidos na análise granulométrica, mostram que de uma forma geral, as amostras de CV são bastante finas, apresentando em sua maioria partículas com tamanho médio de 0,0804 mm o que indica que elas podem ser usadas para o preparo das argamassas como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Análise granulométrica da cinza volante.

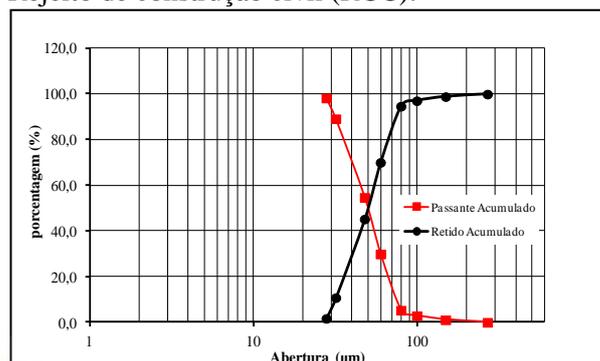


Fonte: SIQUEIRA (2011).

2.1.4 Análise granulométrica do RCC

A Figura 3 apresenta os resultados da análise granulométrica em que o RCC está na faixa de 4,8 mm e 0,075 mm o que caracteriza a granulometria de um agregado miúdo.

Figura 3 – Análise granulométrica Rejeito de construção civil (RCC).



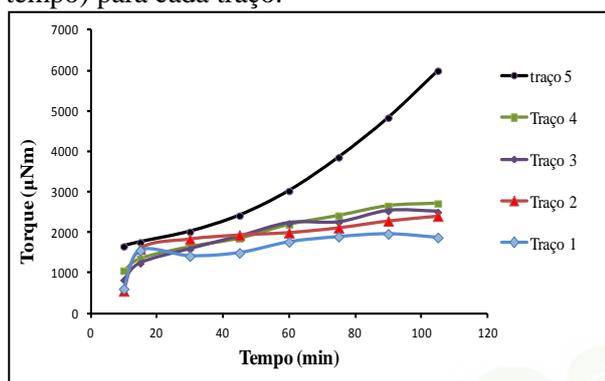
Fonte: Autor (2013).

2.2 Resultados das Análises Reológicas

De acordo com a Figura 4 as formulações das argamassas apresentadas neste trabalho mostram um crescente aumento do Torque de acordo com o tempo de execução do ensaio, sendo este aumento pouco evidenciado no traço 1 com composição de 0% de CV e 95% de RCC, este comportamento é mais pronunciado à medida que se adiciona de forma crescente CV aos traços posteriores, sendo observado um Torque máximo no traço 5 com 25% de CV e 70% de RCC. Observou-se que uma das causas do aumento do Torque em relação ao tempo de ensaio é o aumento da absorção de água por parte da CV e do RCC em que esta associação leva à formação de estruturas tridimensionais tendo como consequência redução de água no sistema, devido a CV e o RCC possuírem granulometrias com presença de bastante finos (< 325#) e, além disso, a CV apresenta forte atividade pozolânica, o que acarretaria em uma elevada da absorção de água com formação de uma cadeia

cristalina de produtos hidratados (CRIADO, 2009), tendo como consequência a absorção de água pelo sistema e o aumento do Torque, melhorando o fator de trabalhabilidade do material.

Figura 4 – Análises reológicas (torque versus tempo) para cada traço.



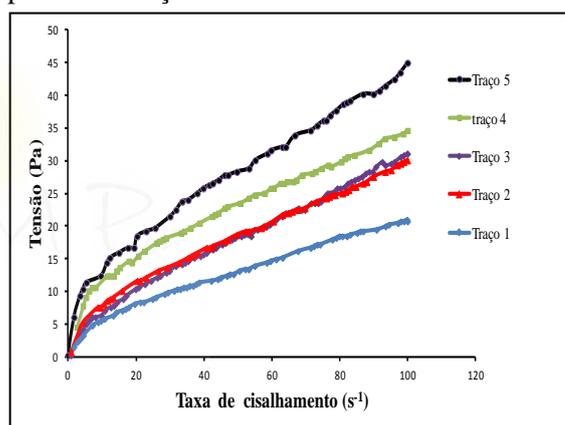
Fonte: Autor (2013).

A Figura 5 mostra os resultados obtidos experimentalmente, comparando as formulações dos traços das argamassas dos traços 1 ao traço 5 em relação ao comportamento das curvas de fluxo tensão versus taxa de cisalhamento. Observou-se que os traços possuem em comum o comportamento de fluidos não-newtonianos dependentes do tempo, estudos de literatura mostram que sistemas constituído por partículas sólidas em suspensão, dependendo do teor de material incorporado apresentam características de fluidos não-newtonianos dependentes do tempo, podendo apresentar características reopéticas ou tixotrópicas (SANTOS, 1989), com a diminuição da viscosidade conforme o aumento da taxa de cisalhamento (SCHARAMM, 2006).

Observa-se que a curva do traço 5, possui uma maior tensão de cisalhamento em comparação aos demais traços. A explicação para esse fato é que quando a CV é inserida de forma gradual nas composições suas características

pozolânicas, são mais acentuadas, nos traços com maior concentração. As propriedades pozolânicas, da cinza são devido a presença de compostos siliciosos ou sílico aluminosos, que apresentam pouco ou nenhum valor que aglomerante, porém quando na presença de água ficam disponíveis a reagirem quimicamente com o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento, produzindo através da reação química compostos com propriedades aglomerantes, aumentando assim a tensão de cisalhamento (JOSHI e LOHTIA, 1997).

Figura 5 – Curva de fluxo (tensão versus taxa) para cada traço.



Fonte: Autor (2013)

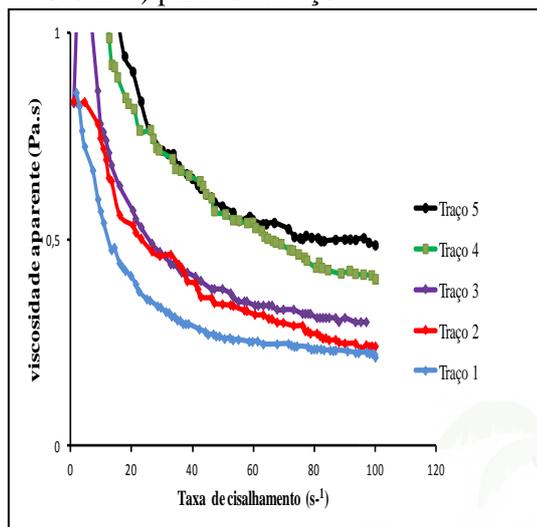
A Figura 6 apresenta um crescente aumento da viscosidade, como se observa no traço 5 que apresenta maior viscosidade em relação aos outros traços ensaiados.

Quando aglomerantes como a CV e outros tipos de aglomerantes como a cal, estão em grande concentração suas características pozolânicas são mais acentuadas, provocando mudanças no comportamento reológico.

Neste caso a contribuição do RCC (70%) em conjunto com a CV (25%) e o teor de água incorporado nos traços (35%), foi um fator que contribuiu para o aumento da viscosidade aparente, pois partículas finas e assimétricas quando se encontram

hidratadas fazem surgir forças de atração entre si favorecendo a formação de aglomerados que aumentam a viscosidade aparente da suspensão (OLIVEIRA, 2000).

Figura 6 – Curva de fluxo (viscosidade versus taxa) para cada traço.



Fonte: Autor (2013).

3 CONCLUSÃO

Observa-se com o estudo que a utilização de resíduo da construção civil (RCC) e de cinza volantes (CV) se configura como uma boa alternativa de reaproveitamento de matéria reciclada para produção de argamassas. Em relação aos ensaios reológicos observou-se que uma das causas do aumento do torque em relação ao tempo de ensaio é o aumento da absorção de água que se dá por parte do aumento da CV e a diminuição gradativa do RCC, tendo como consequência a redução de água no sistema resultando no aumento da tensão de cisalhamento e da viscosidade aparente, melhorando o fator de trabalhabilidade do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NBR 7211: **Agregados para concreto - especificação**. Rio de Janeiro, 2005

NBR 7217: **Determinação de composição granulométrica dos agregados**. Rio de Janeiro, 1982.

ALMEIDA, M. L. B.; MELO, G. C. B. . **Alternativas de Usos e Aplicações dos Resíduos Sólidos das Indústrias Independentes de Produção de Ferro-Gusa do Estado de Minas Gerais**. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001, João Pessoa. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2001.

LIMA, S.A. **Análise Da Viabilidade Do Uso De Cinzas Agroindustriais Em Matrizes Cimentícias: Estudo De Casos Da Cinza Da Casca Da Castanha De Caju**. 2008. 22-23 p dissertação apresentada ao departamento de arquitetura e urbanismo da escola de engenharia de são Carlos da universidade de são Paulo, 2008

CURTIUS, A. J.; FIEDLER, H. D. **Análise de metais e qualidade analítica. Meio ambiente e carvão: impactos da exploração e utilização**. Porto Alegre: FEPAM, 2002. p. 211-227.

POZZOBON, C.E. **Aplicações tecnológicas para cinza do carvão mineral produzida no complexo termelétrico Jorge Lacerda**. 1999, 113p. Dissertação (mestrado em engenharia civil)- programa de Pós Graduação em engenharia civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

AZEVEDO, A.F.F.L.C. **Betão de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes.** 2002, 456 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil)- Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, Portugal.

RAMACHANDRAN, V.S., BEAUDOIN, J.J., **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology,** New York, Noyes / William Andrew, 2001.

GASTALDINI, A. L. G. & ISAIA, G. C. **Chloride permeability of high performance concrete with mineral addition: binary and ternary mixtures.** INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH PERFORMANCE CONCRETE, 2. Gramado, Brasil, **Proceedings 1999.** 1 CD-ROM.

PAPO, A., PIANI, L., “**Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes**”, *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 11, pp. 2097-2101, 2004.

SIQUEIRA, J.S. de. **Reciclagem de resíduo a partir de cinzas de carvão mineral: produção de argamassas.** 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2011. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; BANFILL, P. F. G., **Alkali Activated Fly Ash: Effect of Admixtures on Paste Rheology.** *Rheologica Acta*, V. 48, No. 4, 2009, pp. 447-455.

SANTOS .P. S, **Ciência e Tecnologia de Argilas,** 2.Ed., Vol 2 . São Paulo: Edgar Blucher, (1989) p. 113.

SCHARAMM, GEBHARD; **Reologia e Reometria: fundamentos teóricos e práticos.** São Paulo: Artliber Editora, 2006.

SIQUEIRA, J.S. de. **Reciclagem de resíduo a partir de cinzas de carvão mineral: produção de argamassas.** 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2011. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

JOSHI, R. C; LOHTIA, R. P., 1997, **Fly ash in concrete: production, properties and uses, Advances in Concrete Technology,** Volume 2, V. M. Malhotra ed., Gordon and Breach Science Publishers, Ottawa, Ontario, Canada, pp. 269.

OLIVEIRA, I., STUART, A., PILLEGI, R., PANDOLFELLI, V. **Dispersão e em pacotamento de partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico.** 18ª ed. São Paulo, Fazendo Arte, 2000.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PPEQ – Programa de Graduação em Engenharia Química da UFPA e a CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, financiadora do projeto.

ESTUDO DO EFEITO “FLASH” NA PRECIPITAÇÃO CARBONÁTICA EM POÇOS PETROLÍFEROS

F. A. R. PEREIRA^{1*}, D. C. RIBEIRO¹, A. L. MARTINS²,
W. Q. BARROS¹, R. P. COSMO¹, M. C. VIANA¹

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharias e Tecnologia,
²PETROBRAS – CENPES – PDP – TEP
*e-mail: fabio.resel@ceunes.ufes.br

RESUMO

O petróleo continuará sendo a matriz energética de maior demanda pelas próximas décadas. Jazidas de fácil acesso estão cada vez mais escassas, e assim, reservas cada vez mais desafiadoras irão requerer soluções e tecnologias cada vez mais inovadoras. Dentre os desafios que se impõe estão os da garantia de escoamento, sobretudo a incrustação salina, notadamente a calcita. Diversos fenômenos ocorrem para a efetivação da incrustação, como nucleação, crescimento cristal, aglomeração de partículas, transporte e adesão à superfície, dentre outros. A previsão da incrustação somente será válida se todos os fenômenos forem fielmente descritos. Neste sentido buscou-se modelar termodinamicamente a etapa inicial da incrustação, que é a nucleação dos cristais a partir da solução. Um dos resultados foi a obtenção de uma equação explícita, em função da pressão e da temperatura, para a constante de equilíbrio da reação que se espera ocorrer: $\text{Ca}^{++} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(\text{aq})}$. A fim de quantificar o conteúdo de calcita passível de precipitação, foi desenvolvida uma metodologia capaz não somente de mensurar a massa precipitada, mas também de distinguir a origem do fator causador da precipitação. Como resultado verificou-se que as mudanças das condições termodinâmicas afetam pouco a precipitação de calcita, mas afetam muito a solubilidade do dióxido de carbono, e esta sim influencia de forma preponderante a cristalização da calcita, pois contribui com 60% a 90% do conteúdo total precipitado.

1 INTRODUÇÃO

A incrustação é um problema que afeta diversos processos nas mais distintas atividades industriais. No segmento de óleo e gás há estudos que buscam entender, modelar, equacionar, quantificar e encontrar soluções para inibir ou tratar este fenômeno (STIFF, DAVIS, 1952; BALDYGA, ORCIUCH, 2001; ZHU et al., 2010; LO, 2011).

As perdas associadas à incrustação alcançam, em escala global, a ordem de 1,4

bilhões de dólares ao ano somente na indústria petrolífera (FRENIER, ZIAUDDIN, 2008). Essas perdas englobam a substituição de equipamentos, contratação de serviços, dentre outros, mas o principal impacto é devido a perdas na produção, a qual está relacionada basicamente a dois fatores:

(1) ao dano à formação, em que depósitos orgânicos e/ou inorgânicos podem precipitar, obstruindo as gargantas dos poros ou os canhoneados, impedindo que o óleo chegue ao poço;

(2) à garantia de escoamento, em que as incrustações nas tubulações reduzem o diâmetro disponível para o escoamento, podendo tamponar por completo um poço ou linha de produção. Como exemplo, a deposição de carbonato de cálcio na coluna de produção apresentada na Figura 1, em que mais de 40% da área disponível para fluxo foi obstruída, acarretando, em uma condição de escoamento laminar monofásico, aumento de quase 180% na perda de carga do sistema.

Figura 1 - Incrustação de carbonato de cálcio em uma coluna de produção.



Fonte: Crabtree et al. (1999).

Os problemas com a formação de incrustação podem acontecer desde o início da produção até o abandono de um poço, geralmente sendo agravados com o avanço da exploração. A incrustação pode afetar não só a coluna de produção, mas também *flowlines*, *risers*, equipamentos submarinos, elementos de completação, e até mesmo a região do reservatório próxima ao poço (*near well*).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O carbonato de cálcio é um sal inorgânico que se forma a partir de um ambiente aquoso supersaturado. Inicialmente pequenas partículas são formadas, as quais tendem a se agrupar de modo ordenado, o que dá origem ao cristal do mineral carbonático. Dependendo da ordenação dessas partículas

os minerais de carbonato de cálcio recebem diferentes nomes, como calcita, aragonita, vaterita, dentre outros, sendo a calcita a forma mais comumente encontrada por ser a mais estável (COWAN, WEINTRITT, 1976).

2.1 Termodinâmica da Precipitação

O sistema de precipitação carbonática é amplamente estudado, principalmente porque não é regido por uma equação química convencional de formação de sal, em que um cátion associa-se a um ânion para formar o sólido. Os sistemas carbonáticos são bem mais complexos, pois dependem de diversas variáveis, sobretudo quando ocorrem nos sistemas petrolíferos. Nestes casos a presença de CO_2 influencia diretamente as reações envolvidas, uma vez que as altas pressões solubilizam o gás na água e no óleo. O escoamento desses fluidos sempre ocorrerá quando da produção, e a despressurização promove o desprendimento do CO_2 de solução (*flash*), desequilibrando o sistema e favorecendo a formação dos sais carbonáticos – principalmente o CaCO_3 .

Tendo em vista um reservatório carbonático de petróleo, H_2O e CO_2 são geralmente esperados, e essas espécies, juntamente com o Ca^{++} dissolvido na água, são os principais elementos para a formação do CaCO_3 . Davies e Scott (2006) apresentam uma sequência química da gênese deste sal:

1. Dióxido de carbono (CO_2) dissolve-se na água (H_2O) para formar ácido carbônico (H_2CO_3);
2. Ácido carbônico (H_2CO_3) dissocia-se em carbonato (CO_3^-) e bicarbonato (HCO_3^-), o que reduz o pH;
3. Íons carbonato (CO_3^-) interagem com cálcio (Ca^{++}) para precipitar o carbonato de cálcio (CaCO_3).

Considerando essas etapas no processo de formação, a equação geral do carbonato de cálcio é expressa segundo a Equação 1:



A reação acima é válida para sistemas fechados, pressurizados e relativamente ácidos, como nos reservatórios, onde o pH varia de 4,0 a 5,5 (ODDO, TOMSON, 1989).

A apreciação da Equação 1 permite verificar o efeito da concentração de Ca^{++} , HCO_3^- e CO_2 na precipitação de calcita. O CO_2 impõe efeitos imperativos, uma vez que a mudança de pressão e temperatura favorece o *flash*, requerendo que CaCO_3 precipite para restabelecer o equilíbrio. O CO_2 , uma vez solubilizado, tende a formar ácido carbônico, deixando o pH baixo (solução ácida) e inibindo a precipitação de calcita.

A reação da Equação 1 representa um sistema em equilíbrio químico. É exatamente o que acontece nos reservatórios onde a perfuração e o início da produção ainda não perturbaram este equilíbrio, ou seja, a formação de CaCO_3 ainda não é favorecida.

2.2 A Constante de Equilíbrio Químico

O equilíbrio químico de um sistema termodinâmico é quantificado através da constante de equilíbrio (K_{eq}), e para o sistema proposto (sistema fechado e pressurizado – Equação 1), é determinado pela Equação 2, ressaltando que a atividade de um sólido como o CaCO_3 é igual a um, e de um líquido puro como a água pode ser aproximada à unidade (BURGOT, 2012).

$$K_{\text{eq}} = \frac{\text{Ca}^{2+} \text{HCO}_3^-^2}{\text{CO}_{2(\text{aq})}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT_K}\right) \quad (2)$$

2.3 Efeito da Temperatura no K_{eq}

Há na literatura alguns modelos (correlações) para a predição do efeito da temperatura sobre a constante de dissociação do carbonato de cálcio, dentre os quais se destaca a equação de Plummer e Busenberg (1982) (não enumerada), pois se trata de uma

equação explícita baseada em dados experimentais, válida de 0 a 90 °C e à pressão atmosférica. As constantes de equilíbrio baseadas na dissociação do sal (sistema aberto) não são válidas para condições de poço (sistema fechado e pressurizado).

Para qualquer sistema em equilíbrio, o efeito da temperatura pode ser contabilizado empregando-se a clássica expressão de van 't Hoff estendida (Equação 3).

$$\log K_{\text{eq}(T)} = \log K_{\text{eq,ref}} + \frac{\Delta H_r^\circ}{R \ln 10} \left[\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right] + \frac{\Delta C p_r^\circ}{R} \left[\frac{1}{\ln 10} \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} - 1 \right) - \log \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T} \right) \right] \quad (3)$$

2.4 Efeito da Pressão no K_{eq}

Para contabilizar o efeito da pressão, pode-se também empregar a clássica equação de van 't Hoff estendida (não enumerada). O problema da aplicação desta equação está na dificuldade de obtenção da compressibilidade molar das espécies. Em vista disto, Aggarwal, Gunter e Kharaka (1990) desenvolveram uma expressão (Equação 4) que se vale de parâmetros mais facilmente encontrados.

$$\ln \left(\frac{K_{\text{eq}(P)}}{K_{\text{eq,ref}}} \right) = - \left(\frac{\Delta V_r^\circ}{RT_{\text{ref}} k_{\text{H}_2\text{O,ref}}} \right) \ln \left(\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}(P)}}{\rho_{\text{H}_2\text{O,ref}}} \right) \quad (4)$$

3 METODOLOGIA

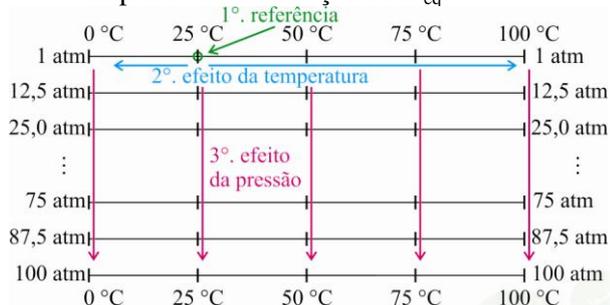
Visando determinar a quantidade de massa que pode precipitar de uma solução saturada de carbonato de cálcio, será necessário avaliar o equilíbrio químico do sistema (Equação 1) sob o efeito das principais variáveis de um escoamento, ou seja, a temperatura e a pressão.

Essas variáveis influenciam também a solubilidade do CO_2 em solução, isto é, são importantes no equilíbrio $\text{CO}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})}$, afetando o *flash* e a precipitação carbonática.

3.1 Equação da Constante de Equilíbrio

A metodologia desenvolvida partiu de dados da literatura, os quais, em geral, estão disponíveis apenas a 25 °C e 1 atm. O esquema da Figura 2 apresenta as três etapas empregadas para calcular diversos valores da constante de equilíbrio (K_{eq}) da Equação 1.

Figura 2 - Metodologia desenvolvida: etapas da determinação do K_{eq} .



Inicialmente a constante de equilíbrio de referência (25 °C e 1 atm) foi calculada com a Equação 2 ($R = 1,987165 \text{ cal/mol K}$ e $T_K = 298,15 \text{ K}$). ΔG_r° foi calculada com as energias livres de Gibbs de formação de cada espécie (ΔG_f°) obtidas da literatura (Tabela 1).

Em seguida foi considerado o efeito da temperatura sem variar a pressão de 1 atm. Para tanto, foi utilizada a Equação 3, com a referência a 25 °C. ΔH_r° foi calculada com as entalpias de formação de cada espécie (ΔH_f°) obtidas da literatura, e ΔC_p° foi calculada com as capacidades caloríficas das espécies (C_p°) obtidas da literatura (Tabela 1).

Finalmente, o efeito da pressão foi estimado de forma isotérmica a 0, 25, 50, 75 e 100 °C com o auxílio da Equação 4. A massa específica e a compressibilidade isotérmica da água (ρ_{H_2O} e k_{H_2O}) foram determinadas com a proposta de Chen, Fine e Millero (1977). ΔV_r° foi calculada, para cada temperatura, com os volumes molares de cada espécie (Tabela 2).

A regressão dos diversos valores da constante de equilíbrio calculados com a metodologia proposta resultou numa equação explícita em função da pressão e temperatura.

Tabela 1 - Algumas Propriedades termodinâmicas das espécies envolvidas no equilíbrio carbonático.

25 °C 1 atm	ΔG_r° cal/mol	ΔH_r° cal/mol	C_p° cal/mol K
CaCO ₃	-269.851 [32]	-288.610 [22]	19,57 [23]
CO _{2(aq)}	-92.256 [4]	-98.901 [3]	50,59 [28]
H ₂ O	-56.690 [22]	-68.315 [18]	17,99 [33]
Ca ²⁺	-132.124 [34]	-129.740 [25]	-7,53 [27]
HCO ₃ ⁻	-140.261 [26]	-164.897 [13]	-5,23 [31]
ΔE_r°	6.152,43	-3.708,37	-106,131

Tabela 2 - Volumes molares (\bar{V}) das espécies envolvidas no equilíbrio carbonático.

cm ³ /mol	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
CaCO ₃ [8]	36,915	36,934	36,954	36,975	36,996
CO _{2(aq)} [2]	18,018	18,069	18,233	18,480	18,798
H ₂ O [8]	34,362	32,893	32,749	33,334	34,473
Ca ²⁺ [20]	-19,840	-17,850	-18,220	-19,100	-20,000
HCO ₃ ⁻ [30]	21,730	24,600	25,470	25,380	24,570
ΔV_r°	-65,675	-56,546	-55,216	-57,129	-61,126

3.2 Predição da Precipitação de Calcita

A massa de calcita que deixa a solução é a soma da parcela relativa ao desequilíbrio termodinâmico do sistema H₂O-CO₂-CaCO₃, e da parcela relativa ao *flash* de CO₂. Para a determinação da massa de calcita precipitada, as seguintes premissas foram adotadas:

- As mudanças das condições termodinâmicas são causadas por um escoamento isotérmico teórico, a temperaturas e pressões possíveis para as condições de poços produtores;
- A solução inicial está em equilíbrio, e é composta apenas de H₂O, CO₂ dissolvido, e dos íons Ca²⁺ e HCO₃⁻ também dissolvidos;
- A solução jamais assume o estado de supersaturação, e com isso deverá sempre retornar à condição de equilíbrio;
- Para que a solução retorne ao equilíbrio, um conteúdo de CaCO₃ deixará a solução como um sólido – esta é a parcela relativa ao desequilíbrio termodinâmico (X_{TM});
- Nas novas condições termodinâmicas, o conteúdo de CO_{2(aq)} será igual ao teor inicial somado à quantidade solubilizada, uma vez que para cada mol de CaCO₃ precipitado, um mol de CO₂ dissolve-se na solução, segundo o equilíbrio da Equação 1;

- A diferença entre o conteúdo de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ nas novas condições e a solubilidade do CO_2 nessas mesmas condições equivale ao CO_2 que passa ao estado gasoso devido ao *flash*;
- Com o *flash*, a concentração de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ diminui, e a solução estará em desequilíbrio, mais uma vez requerendo que CaCO_3 deixe a solução como um sólido – esta é a parcela relativa ao *flash* de CO_2 (X_{FL}).

O fluxograma da Figura 3 ilustra a metodologia desenvolvida.

Figura 3 - Metodologia desenvolvida:
precipitação de CaCO_3 .



O total de calcita precipitado (X_{TT}) é a soma da parcela devido às mudanças das condições termodinâmicas (X_{TM}) e da parcela relativa ao *flash* (X_{FL}). Devido ao balanço de cargas elétricas, e como consequência das premissas adotadas, $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$.

Em toda condição de equilíbrio a Equação 2 é válida. Com os coeficientes de atividade das espécies e as concentrações, em vez das atividades, a mesma se torna:

$$K_{\text{eq}} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{HCO}_3^-}^2 [\text{HCO}_3^-]^2}{\gamma_{\text{CO}_{2(\text{aq})}} [\text{CO}_{2(\text{aq})}]} \quad (5)$$

No equilíbrio inicial, e substituindo o balanço de cargas, a Equação 5 assume:

$$K_{\text{eq,ini}} = \frac{4\gamma_{\text{Ca}^{2+},\text{ini}} \gamma_{\text{HCO}_3^-, \text{ini}}^2 [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ini}}^3}{\gamma_{\text{CO}_{2(\text{aq}), \text{ini}}} [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{ini}}} \quad (6)$$

No equilíbrio antes do *flash*, tendo em vista a estequiometria da Equação 1, a precipitação de calcita (X_{TM}) consumirá da solução a mesma quantidade, em mols, de

Ca^{2+} , e o dobro de HCO_3^- , assim como solubilizará a mesma quantidade de CO_2 . Com isto a Equação 5 assume:

$$K_{\text{eq,fin}} = \frac{4\gamma_{\text{Ca}^{2+},\text{fin}} \gamma_{\text{HCO}_3^-, \text{fin}}^2 [\text{Ca}^{2+}]_{\text{ini}} - X_{\text{TM}}^3}{\gamma_{\text{CO}_{2(\text{aq}), \text{fin}}} [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{ini}} + X_{\text{TM}}} \quad (7)$$

a qual desenvolvida irá determinar X_{TM} . No equilíbrio após o *flash*, a Equação 5 assume:

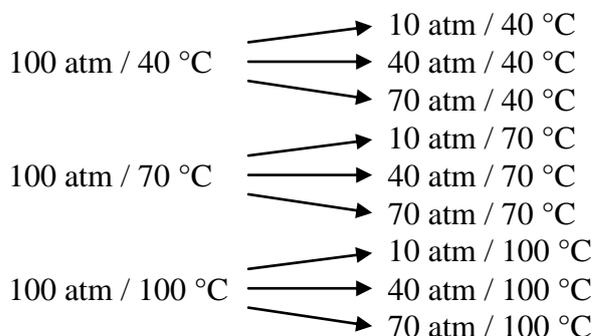
$$K_{\text{eq,fin}} = \frac{4\gamma_{\text{Ca}^{2+},\text{fsh}} \gamma_{\text{HCO}_3^-, \text{fsh}}^2 [\text{Ca}^{2+}]_{\text{fsh}}^3}{\gamma_{\text{CO}_{2(\text{aq}), \text{fsh}}} [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{fsh}}} \quad (8)$$

em que a diferença entre o teor de cálcio antes ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{fin}}$) e após ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{fsh}}$) o *flash*, equivale ao cálcio consumido pela precipitação de calcita devido ao *flash* de CO_2 (X_{FL}).

A solubilidade do CO_2 foi obtida da proposta de Diamond e Akinfiev (2003). O coeficiente de atividade dos íons foi calculado com a equação de Davies (1962), e do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ foi calculado com a equação de Drummond (1981). As constantes de equilíbrio resultaram do desenvolvimento da Seção 3.1.

3.3 Condições Operacionais Investigadas

Tendo em vista o escoamento em poços, das condições iniciais para as finais, foram investigadas as variações termodinâmicas:



Com isto, a constante de equilíbrio tem de satisfazer, no mínimo, às condições acima.

A fim de quantificar a massa de calcita precipitada, foi tomada como base de cálculo uma vazão de 1.000 m³/dia (6.290 bbl/dia).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Equação da Constante de Equilíbrio

Empregando a metodologia descrita na Seção 3.1, dezenas de valores para a constante de equilíbrio da Equação 1 foram obtidos. A regressão destes resultou na Equação 9, a qual é válida de 0 a 100 °C (273,15 a 373,15 K) e de 1 a 100 atm, com desvios de -0,12% a +0,17%, e com 0,03% de desvio médio em relação aos dados de origem.

$$\log K_{eq} P_a, T_K = 118,7365 + 0,00216P_a - 0,0067T_K - 3,5 \times 10^{-6} P_a T_K - 41,951 \log T_K - \frac{5.203,3}{T_K} \quad (9)$$

As Figuras 4-8 apresentam os resultados obtidos com a Equação 9 comparados a outras propostas, como o software Multiscale® da empresa EXPRO, e o software SUPCRT92, desenvolvido na Universidade da Califórnia, o qual se baseia na equação de estado HKF de Helgeson, Kirkham e Flowers (1981).

Figura 4 - Comparação do K_{eq} a 1 atm.

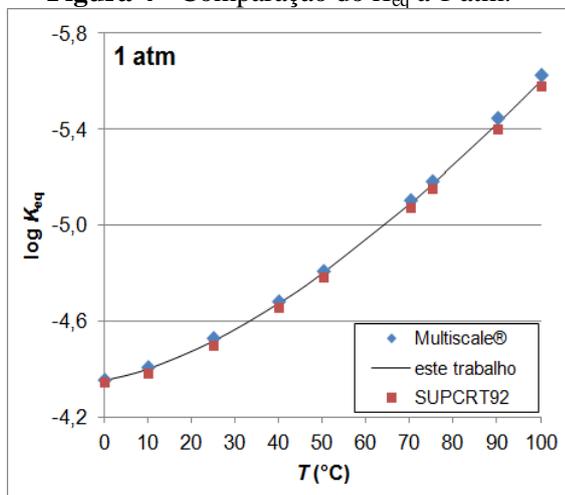


Figura 5 - Comparação do K_{eq} a 10 atm.

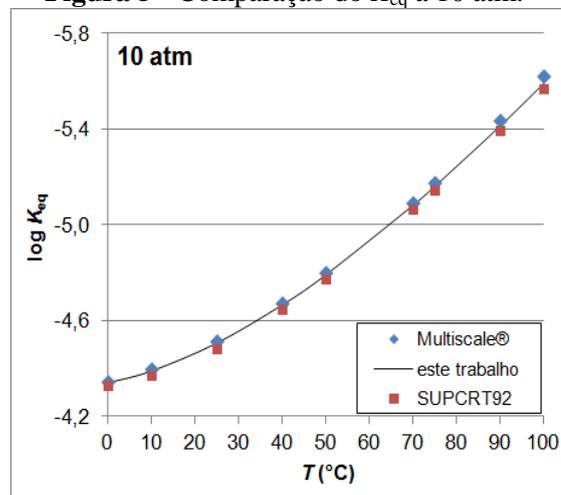


Figura 6 - Comparação do K_{eq} a 40 atm.

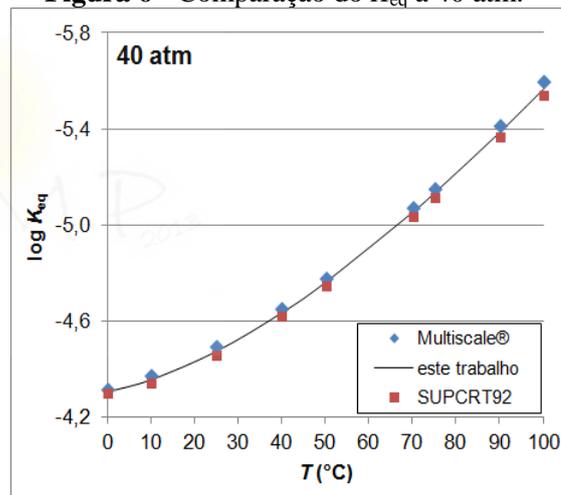


Figura 7 - Comparação do K_{eq} a 70 atm.

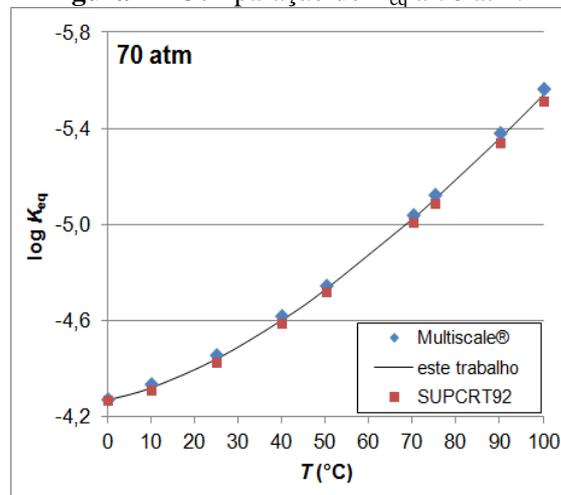
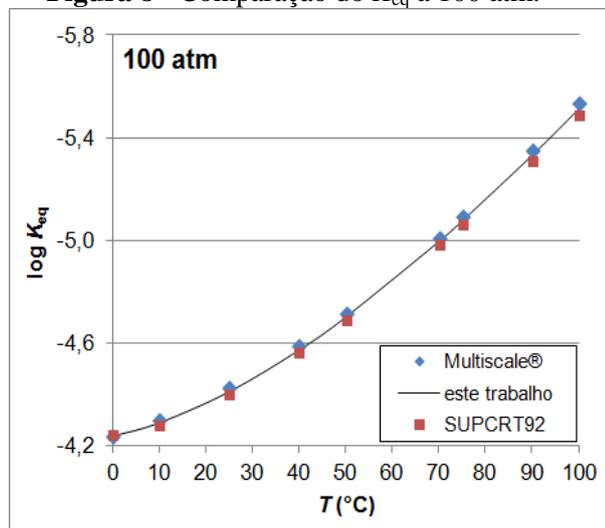


Figura 8 - Comparação do K_{eq} a 100 atm.



A análise dos diagramas confirma a ótima concordância alcançada. O desvio em relação ao Multiscale® ficou entre $-0,59\%$ e $-0,07\%$, com desvio médio de $-0,30\%$, e para o SUPCRT92 ficou entre $-0,12\%$ e $+0,54\%$, e o desvio médio foi de $+0,32\%$.

4.2 Predição da Precipitação de Calcita

Empregando a metodologia descrita na Seção 3.2, calculou-se a concentração em mmol/L de calcita precipitada devido às variações das condições termodinâmicas (X_{TM}) e devido ao *flash* de CO_2 (X_{FL}), em que a soma representa a precipitação total (X_{TT}).

Com a vazão hipotética de $1.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ de um poço produtor (base de cálculo) e as devidas conversões, as concentrações em mmol/L são convertidas em kg/dia. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Destaca-se a relevante contribuição do *flash* de CO_2 na precipitação da calcita, em que, para os cenários investigados, contribui com 60% a 90% da precipitação total.

Observa-se também a precipitação em escala absoluta, em que, mesmo no cenário menos agressivo, a cristalização de $150 \text{ kg}/\text{dia}$ é bastante expressiva. No pior cenário, a precipitação de $1.800 \text{ kg}/\text{dia}$ pode ser bastante danosa à garantia de escoamento.

Tabela 3 - Taxa de precipitação de calcita (em kg/dia) para cada um dos cenários avaliados.

kg/dia	70 atm		40 atm		10 atm		
100 °C	Y_{TM}	28,0	18%	55,4	15%	82,2	11%
	Y_{FL}	125,3	82%	314,5	85%	681,2	89%
	Y_{TT}	153,3		369,9		763,4	
70 °C	Y_{TM}	53,0	23%	104,6	18%	155,0	13%
	Y_{FL}	176,8	77%	470,0	82%	1.073,5	87%
	Y_{TT}	229,8		574,6		1.228,5	
40 °C	Y_{TM}	92,6	39%	182,8	25%	270,6	15%
	Y_{FL}	144,1	61%	561,9	75%	1.546,6	85%
	Y_{TT}	236,7		744,7		1.817,2	

Avaliando apenas a precipitação oriunda do *flash* de CO_2 , nota-se uma tendência de aumento da intensidade com a diminuição da temperatura para as pressões finais de 10 atm e 40 atm. No entanto, para a pressão de 70 atm a tendência se mantém até 70 °C, mas se inverte a 40 °C. Isso se deve às propriedades do dióxido de carbono aquoso, como pode ser apreciado na Tabela 4, a qual apresenta as diferenças entre as molalidades do $CO_{2(aq)}$ nos estados inicial e final, de modo que as mesmas tendências observadas na Tabela 3 se repetem.

Tabela 4 - Diferença entre as molalidades do CO_2 dissolvido a 100 atm e à pressão indicada.

$m_{CO_2(100 \text{ atm})} - m_{CO_2(P)}$	70 atm	40 atm	10 atm
100 °C [mol/kg]	0,1826	0,4176	0,7070
70 °C [mol/kg]	0,1870	0,4591	0,8280
40 °C [mol/kg]	0,1281	0,4763	1,0352

Como esperado, o efeito da variação de pressão é proporcional à taxa de precipitação, em que maiores quedas de pressão geram taxas de precipitação mais elevadas. Em relação ao comportamento da temperatura, observou-se que para as mesmas quedas de pressão o decréscimo da temperatura promove um incremento da taxa de precipitação; contudo, em uma menor intensidade quando comparado com o efeito da pressão.

5 CONCLUSÕES

Para o estudo de fenômenos num poço petrolífero, altas pressões, altas temperaturas, dezenas ou centenas de compostos em escoamento e fluidos corrosivos são apenas alguns dos fatores complicadores. Portanto, a modelagem de cada fator é fundamental para o entendimento do fenômeno como um todo.

Neste sentido, o desenvolvimento de uma equação explícita, em função da pressão e da temperatura, para a constante de equilíbrio da reação que se espera ocorrer em condições de poço, é importante para auxiliar na compreensão dos demais fenômenos.

A equação ora desenvolvida permitiu a modelagem da precipitação de calcita em condições de poço, e desta forma foi possível observar o efeito imperativo do dióxido de carbono na precipitação carbonática, o qual contribui com 60 a 90% do total cristalizado.

Destaca-se ainda que a despressurização afeta pouco a precipitação de calcita, mas afeta muito a solubilidade do CO₂, e esta sim influencia consideravelmente a cristalização de sais carbonáticos como a calcita.

NOMENCLATURA

{E} – atividade da espécie E
[E] – concentração da espécie E
 ΔE – variação da grandeza E
 γ_E – coeficiente de atividade da espécie E
 ρ_{H_2O} – massa específica da água
 C_p – capacidade calorífica
 G – energia livre de Gibbs
 H – entalpia
 k_{H_2O} – compressibilidade isotérmica da água
 K_{eq} – constante de equilíbrio
 P_a – pressão (em atmosferas)
 R – constante dos gases
 T_K – temperatura (em kelvins)
 V – volume molar
 X – precipitação de calcita (em mmol/L)
 Y – precipitação de calcita (em kg/dia)

REFERÊNCIAS

- [1] AGGARWAL, P. K.; GUNTER, W. D.; KHARAKA, Y. K. **Effect of pressure on aqueous equilibria**. Chemical Modeling of Aqueous Systems II (D. C. Melchior and R. L. Basset), Chap. 7, p. 87-101. American Chemical Society: Washington DC, 1990.
- [2] AKINFIEV, N. N.; DIAMOND, L. W. **Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters**. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67, No. 4, pp. 613–627, 2003.
- [3] ALBERTY, R. A. **Standard transformed formation properties of carbon dioxide in aqueous solutions at specified pH**. The Journal of Physical Chemistry, Vol. 99, No. 276, p. 11028-11034, 1995.
- [4] BABUSHKIN, V. I.; MATVEYEV, G. M.; MCHEDLOV, O. P. **Thermodynamics of silicates**. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
- [5] BALDYGA, J.; ORCIUCH, W. **Barium sulfate precipitation in a pipe - an experimental study and CFD modeling**. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 2435-2444. Elsevier, 2001.
- [6] BURGOT, J. L. **Ionic equilibria in analytical chemistry**. Springer, 2012.
- [7] CHEN, C. T.; FINE, R. A.; MILLERO, F. J. **The equation of state of pure water determined from sound speeds**. Journal of Chemical Physics, Vol. 66, Issue 5, p. 2142-2144, 1977.
- [8] COSMO, R. P. **Modelagem e simulação termodinâmica da precipitação de calcita em condições de poço**. Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.

- [9] COWAN, J. C.; WEINTRITT, D. J. **Water-formed scale deposits**. Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1976.
- [10] CRABTREE, M.; ESLINGER, D.; FLETCHER, P.; MILLER, M.; JOHNSON, A.; KING, G. **Fighting scale—removal and prevention**. Oilfield Review, p. 30-45, Autumn, 1999.
- [11] DAVIES, C. W. **Ion association**. Washington: Butterworths, 1962.
- [12] DAVIES, M.; SCOTT, P. J. B. **Oilfield water technology**. Houston, TX: NACE International, 2006.
- [13] DEAN, J. A. **Lange's handbook of chemistry**. Fifteenth Edition. McGraw-Hill: New York, 1979.
- [14] DIAMOND, L. W.; AKINFIEV, N. N. **Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling**. Fluid Phase Equilibria, 208, p. 265–290, 2003.
- [15] DRUMMOND, S. E. **Boiling and mixing of hydrothermal fluids: chemical effects on mineral precipitation**. Tese (Doutorado em Filosofia). Pennsylvania State University, 1981.
- [16] FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M. **Formation, removal and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment**. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers (SPE Books), 2008.
- [17] HELGESON, H. C.; KIRKHAM, D. H.; FLOWERS, G. C. **Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb**. American Journal of Science, v. 281, no. 10, p. 1249-1516, 1981.
- [18] LANGMUIR, D. **Stability of calcite based on aqueous solubility measurements**. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 32, p. 835-881, 1968.
- [19] LO, S. **CFD modeling of hydrate formation in oil-dominated flows**. Offshore Technology Conference, OTC 21509, Houston, USA, 2-5 May, 2011.
- [20] MARKUS, Y. **The standard partial molar volumes of ions in solution. Part 4. Ionic volumes in water at 0–100 °C**. Journal of Physical and Chemical B, Vol. 113, No. 30, p. 10285-10291, 2009.
- [21] ODDO, J. E.; TOMSON, M. B. **A discussion of calcium carbonate scaling problems and solutions with respect to produced brines**. Society of Petroleum Engineers, SPE 19763, 64th Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, USA, 8–11 October, 1989.
- [22] PANKRATZ, L. B.; STUVE, J. M.; GOKCEN, N. A. **Thermodynamic data for mineral technology**. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 677, 1984.
- [23] PARKER, V. B.; WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the alkaline earth elements (elements 92 through 97 in the standard order of arrangement)**. U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards/NBS, Technical Note 270-6, 1971.
- [24] PLUMMER, L. N.; BUSENBERG, E. **The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O**. Geochimica et

Cosmochimica Acta, v. 46, p. 1011 -1040.
Elsevier Science, 1982.

[25] ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B. S.; FISHER, J. R. **Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures.** Reprinted with corrections. U.S. Geological Survey Bulletin 1452, 1979.

[26] SAWYER; MCCARTY, PARKIN, **Chemistry for Environmental Engineering and Science.** 5th Edition, McGraw-Hill, 2003.

[27] SHOCK, E. L.; HELGESON, H. C. **Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5kb and 1000°C.** Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 52. pp. 2009-2036., 1988.

[28] SPAN, R.; WAGNER, H. **A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa.** Journal of Physical Chemistry Reference Data, Vol. 25, No. 6, p. 1509-1596, 1996.

[29] STIFF, JR. H. A; DAVIS, L. E. **A method for predicting the tendency of oil field waters to deposit calcium carbonate.** Petroleum Transactions, AIME, v. 195, p. 213-216, 1952.

[30] TANGER, J. C.; HELGESON, H. C. **Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes.** American Journal of Science, Vol. 288, p. 19-98, 1988.

[31] THOMSEN, K.; RASMUSSEN, P. **Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium**

in a gas-aqueous electrolyte systems. Chemical Engineering Science, Vol. 54, p. 1787-1802, 1999.

[32] VILLAFÁFILA-GARCÍA, A.; THOMSEN, K.; STENBY, E. H. **Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the Extended UNIQUAC model. Part II. Carbonate-scaling minerals.** Geothermics, Vol. 35, p. 239-284, 2006.

[33] WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H.; HALOW, I.; PARKER, V. B.; BAILEY, S. M.; SCHUMM, R. H. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Part 1. Tables for the first twenty-three elements in the standard order of arrangement.** U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards/NBS, Technical Note 270-1, 1965.

[34] WOLERY, T. J.; JOVE-COLON, C. F. **Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral-water interactions in dilute systems.** ANL-WIS-GS-000003 REV 01. Las Vegas: Sandia National Laboratories, 2007.

[35] ZHU, H.; JING, J.; LI, Q.; YU, X.; CHEN, J. **Simulation of asphaltene deposition in submarine pipelines by CFD.** Society of Petroleum Engineers, SPE 130949, CPS/SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition, Beijing, China, 8–10 June, 2010.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a participação da Petrobras como financiadora deste Projeto de Pesquisa, e também à equipe da UO-ES pela contribuição na comparação dos resultados, o que permitiu a avaliação dos modelos propostos neste estudo.

AVALIAÇÃO DE MISTURAS LIPÍDICAS DE ÓLEO DE SOJA TOTALMENTE HIDROGENADO E ÓLEO DE SOJA COMO MATERIAIS DE PAREDE PARA A MICROENCAPSULAÇÃO DE ÁCIDO GÁLICO POR *SPRAY CHILLING*

L. CONSOLI^{1*}, R. GRIMALDI², M.D. HUBINGER¹

¹Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos

²Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Tecnologia de Alimentos

* e-mail: larissa.consoli@gmail.com

RESUMO

Os compostos fenólicos, dotados de propriedades antioxidantes, podem ser susceptíveis a fatores como oxigênio e luz, fazendo da encapsulação uma alternativa para sua aplicação. Neste trabalho foram avaliadas misturas de óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH) com óleo de soja (OS) como material de parede para a microencapsulação de ácido gálico (composto fenólico modelo) por *spray chilling*, nas proporções de (OSTH/OS) 20/80; 30/70; 40/60; 50/50; 60/40; 70/30; 80/20 e 90/10. O comportamento térmico foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura (DSC). A capacidade de formação de partículas foi verificada em um mini spray dryer (vazão do ar de resfriamento e do ar no bico atomizador: 35.000 L/h e 667 L/h; temperatura de alimentação da mistura: 5°C acima da T_{endset} fusão). As respectivas temperaturas finais de fusão (°C) foram: $64,9 \pm 0,5$; $66,8 \pm 1,4$; $69,3 \pm 0,6$; $70,6 \pm 0,5$; $71,3 \pm 0,5$; $74,1 \pm 1,0$; $74,7 \pm 1,0$; $75,0 \pm 1,3$. Os respectivos rendimentos de processo (%) foram: 31,8; 36,3; 40,9; 39,5; 27,3; 41,3; 68,0; 84,3. Misturas com teores de OS até 50 % formaram partículas com aglomerados e, em geral, menor rendimento de processo. Assim foram selecionadas misturas com teor mínimo de 60 % de OSTH para continuidade do trabalho.

1 INTRODUÇÃO

A microencapsulação é definida como o envolvimento de uma pequena partícula com um filme fino de um material de cobertura, na qual a parte interna pode ser chamada de recheio e, os materiais de cobertura, parede (THIES, 2003).

Alguns dos propósitos da microencapsulação são a proteção do material de recheio (SCHROOYEN *et al.*, 2001), mascaramento de sabores indesejáveis,

melhoria da processabilidade de ingredientes, e liberação controlada do recheio (GOUIN, 2004). *Spray chilling* é uma técnica de microencapsulação na qual uma mistura fundida é atomizada no interior de uma câmara com ar resfriado, levando à formação de micropartículas através da solidificação do material de parede ao redor do recheio. É similar ao *spray drying*, porém não envolve a evaporação de água (DESAI & PARK, 2005).

Compostos fenólicos são substâncias amplamente distribuídas nas espécies

vegetais, e desenvolvem funções de sabor e cor nos alimentos (BRETCH *et al.*, 2010). Efeitos como a prevenção de doenças coronarianas e a inibição do desenvolvimento de tumores, entre outros benefícios à saúde humana, tem sido atribuídos a estes compostos (MUNIN & EDWARDS-LÉVY, 2011). Devido a estes efeitos o uso dos polifenóis como ingredientes em alimentos é muito interessante.

Para isso, é importante garantir que estes compostos estejam de fato presentes no produto desde a sua produção até o momento do consumo, protegendo-o de fatores externos como luz e oxigênio. Além do mais, alguns polifenóis apresentam sabor desagradável, que pode prejudicar a aceitação dos produtos em que são aplicados (MUNIN & EDWARDS-LÉVY, 2011).

Desta forma, a microencapsulação pode ser utilizada como uma alternativa para proteção e mascaramento de sabor dos compostos fenólicos.

O presente trabalho teve como objetivo a avaliação do comportamento térmico e da cinética de cristalização de misturas lipídicas de óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH) e óleo de soja (OS) a fim de aplicá-las como materiais de parede para a microencapsulação de compostos fenólicos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Óleo de soja refinado foi adquirido no comércio local. O óleo de soja totalmente hidrogenado foi doado pela empresa Triângulo Alimentos. Estes materiais foram caracterizados com relação à composição em ácidos graxos.

Foram avaliadas como materiais de parede misturas destes componentes, com proporções de OSTH variando de 20 a 90 %. Análises de comportamento térmico por calorimetria diferencial por varredura (DSC) foram aplicadas às matérias-primas e às

misturas. Foi determinada a isoterma de cristalização somente das misturas.

2.1 Composição de ácidos graxos

Foi utilizada a metodologia da *American Oil Chemists' Society*, método Ce 1-62 (1997), para a determinação da composição em ácidos graxos através de cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos. O preparo dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizado de acordo com a metodologia de Hartmann & Lago (1973). Foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso Capilar - CGC Agilent 68650 Series GC System, com uma coluna capilar DB-23 Agilent (50 % cianopropil – metilpolissiloxano, com 60 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm). As condições de operação foram: fluxo na coluna de 1,00 mL/min; velocidade linear de 24 cm/s. As temperaturas do detector e do injetor foram mantidas em 280 °C e 250 °C, respectivamente. A temperatura do forno foi programada para iniciar a 110 °C por 5 minutos, seguida por uma rampa de 5 °C/min até 215 °C, permanecendo nesta temperatura durante 24 minutos, resultando em um tempo total de corrida de 48 minutos. O gás de arraste utilizado foi o hélio, e o volume injetado de amostra foi de 1 µL.

A identificação dos compostos foi realizada a partir da comparação dos tempos de retenção dos picos com os respectivos padrões para ácidos graxos. A normalização das áreas foi realizada pelo software Agilent GC Chemstation Plus, sendo o resultado expresso em porcentagem mássica. As análises foram conduzidas em duplicata.

2.2 Análise térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura

A técnica calorimetria diferencial de varredura (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) foi utilizada para obtenção das

curvas de fusão e cristalização das misturas lipídicas. Utilizou-se um calorímetro modelo DSC 2920 Modulated DSC, marca TA Instruments (New Castle, Delaware, EUA). Para cada análise, foram pesados cerca de 10 mg de amostra em cápsulas herméticas de alumínio, de acordo com a metodologia da American Oil Chemists' Society, método Cj 1-94 (1998). Foi aplicado o seguinte programa de temperatura: temperatura ambiente equilibrada a 80 °C e mantida por 5 minutos, resfriada a -40 °C a uma taxa de 10 °C/min, mantida 30 minutos e aquecida a 80 °C a uma taxa de 5 °C/min. A curva de fusão foi obtida no segundo aquecimento (amostra homogênea). Os termogramas obtidos foram normalizados com base na massa das amostras. Através do software TA Universal Analysis, foram determinadas as temperaturas iniciais (*Onset*) e finais (*Endset*) de fusão e cristalização, as temperaturas dos picos endotérmicos e exotérmicos (*Peak*), e as entalpias de transição de fases (ΔH fusão e cristalização).

2.3 Isoterma de Cristalização

As amostras foram fundidas e mantidas por 1 hora a 70 °C, para eliminar completamente o histórico de cristais anterior. Foi utilizado um espectrômetro de ressonância magnética nuclear (modelo MQ20, marca Bruker) para monitorar o aumento do teor de sólidos com o tempo de cristalização. O compartimento de leitura foi estabilizado a 30 °C. As curvas de isoterma de cristalização foram caracterizadas em termos do tempo de indução (τ_{SFC}), obtido graficamente, e do conteúdo máximo de gordura sólida (SFC_{max}). A equação de Avrami (Equação 1) foi utilizada para estudar o fenômeno da cristalização.

$$\frac{CGS(t)}{CGS(\infty)} = 1 - e^{-kt^n} \quad \text{Equação 1, onde}$$

CGS(t) e CGS(∞) são o conteúdo de gordura

sólida (%) em função do tempo e quando o tempo tende ao infinito, respectivamente; k é a constante de Avrami (min^{-1}) e n é o expoente de Avrami. Ela foi linearizada e aplicada aos 15 primeiros minutos de cristalização, para obtenção dos valores de k e n, conforme realizado por Badan Ribeiro *et al.* (2009).

2.4 Avaliação de capacidade de formação de partículas das misturas lipídicas

Utilizou-se um Mini Spray Dryer B-290, marca Büchi (Flawil, Suíça) para a produção das micropartículas. A Tabela 1 resume os parâmetros utilizados. A quantidade de amostra atomizada foi de 30 g. Os valores foram estabelecidos a partir de testes preliminares.

Tabela 1- Parâmetros aplicados aos ensaios para formação de micropartículas lipídicas.

Variável	Valor estabelecido
Vazão do ar de resfriamento	35.000 L/h
Vazão do ar no bico atomizador	667 L/h
Temperatura do banho térmico	10 ± 1°C acima da temperatura final de fusão da mistura
Temperatura da mistura na entrada do bico atomizador	5°C ± 1°C acima da temperatura final de fusão

2.5 Caracterização das micropartículas lipídicas

2.5.1 Diâmetro Médio

Cerca de 50 mg de amostra foram dispersas em solução de Tween 20 0,4%, e agitados manualmente por 10 segundos. A dispersão foi colocada sobre lâminas, sem o uso de lamínulas, para evitar a fusão das partículas. Foi utilizado um microscópio Carl Zeiss modelo MF-AKS 24 x 36 EXPOMET (Zeiss, Alemanha), com aumento de 40 x. As

imagens foram adquiridas através do software Axio Vision Rel. 4.8.

O diâmetro médio foi determinado com base na relação área superficial/volume, através do parâmetro $D_{[4,3]}$ (Equação 2). O cálculo foi realizado a partir da medida de 200 micropartículas.

$$D_{4,3} = \frac{\sum_{i=1}^n n.d_i^4}{\sum_{i=1}^n n.d_i^3} \quad \text{Equação 2, onde}$$

d_i é o diâmetro das partículas; n é o número de partículas.

3 RESULTADOS

3.1 Composição em Ácidos Graxos

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos para a composição em ácidos graxos das matérias-primas.

Os principais ácidos graxos presentes no óleo de soja foram, em ordem decrescente: ácido linoléico (C18:2), ácido oléico (C18:1), ácido palmítico (C16:0) e ácido linolênico (C18:3). De acordo com O'Brien (2008b), esta proporção é esperada. Em comparação ao trabalho realizado por Ribeiro *et al.* (2009), o teor de ácido linoléico encontrado está menor que o dos autores (54,87%), porém a concentração de ácido oléico é maior (23,17%). Foi identificada a presença de ácidos graxos de cadeia C15 e C17, e isômeros *trans* dos ácidos graxos linoléico e linolênico, que não foram reportados pelas referências anteriormente mencionadas. Estas diferenças podem estar relacionadas à evolução da metodologia de análise.

A presença dos isômeros *trans* no óleo de soja pode estar relacionada ao seu processamento. A desodorização é um tratamento aplicado a óleos vegetais para remoção de ácidos graxos livres e outras substâncias odoríferas, através da aplicação de vácuo e injeção de vapor no óleo.

Temperaturas acima de 220 °C podem induzir a isomerização com formação de ácidos graxos *trans* (O'BRIEN, 2008a).

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos das amostras OSTH e OS, em porcentagem mássica.

Composição	OSTH	OS
C12:0 dodecanóico (láurico)	0,09 ± 0,00	---
C14:0 mirístico	0,12 ± 0,00	0,08 ± 0,00
C15:0 pentadecanóico (pentadecílico)	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01
C16:0 palmítico	10,66 ± 0,03	10,74 ± 0,03
C16:1 palmitoléico	---	0,10 ± 0,01
C17:0 margárico	0,19 ± 0,00	0,08 ± 0,00
C17:1 cis-10 heptadecanóico	---	0,06 ± 0,01
C18:0 esteárico	86,78 ± 0,05	3,12 ± 0,00
C18:1 oléico	0,09 ± 0,01	28,86 ± 0,00
C18:2 <i>trans</i> (linolelaídico)	---	0,31 ± 0,00
C18:2 linoléico	0,06 ± 0,01	49,85 ± 0,01
C18:3 <i>trans</i> (linolenelaídico)	---	0,71 ± 0,00
C18:3 linolênico	---	4,76 ± 0,00
C20:0 araquídico	0,76 ± 0,00	0,34 ± 0,00
C20:1 gadoléico	---	0,32 ± 0,00
C22:0 behênico	0,99 ± 0,00	0,46 ± 0,00
C24:0 lignocérico	0,19 ± 0,00	0,16 ± 0,00
Σ Saturados	99,85 ± 0,03	15,02 ± 0,01
Σ Insaturados	0,15 ± 0,03	84,98 ± 0,01

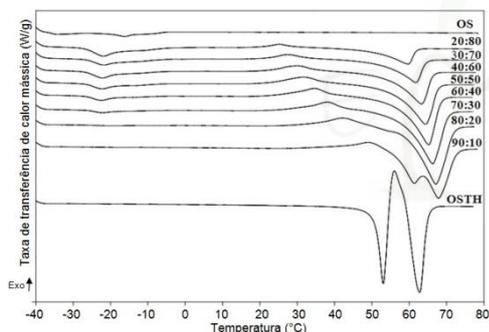
No OSTH, nota-se que as maiores concentrações são de ácido esteárico (C18:0) e ácido palmítico (C16:0). Isto já era esperado, visto que no óleo de soja os ácidos graxos de cadeia C18 junto ao ácido palmítico

(C16:0) representam a maior parte da composição. As concentrações determinadas estão bastante próximas das relatadas por Ribeiro (2010) e Ribeiro (2009). Assim como no óleo de soja, foram identificados alguns ácidos graxos (cadeias C12, C15 e C17) que não foram reportados pelos autores anteriormente citados, o que também pode ser justificado por diferenças na metodologia.

3.2 Estudo do comportamento térmico por calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A Tabela 3 resume os dados extraídos das curvas de fusão (Figura 1).

Figura 1 - Curvas de fusão obtidas para as matérias-primas (OS e OSTH) e para as suas misturas. As legendas indicam a proporção OSTH:OS.



Nas condições de ensaio utilizadas, a curva de fusão do OSTH apresentou dois picos, com temperaturas de 53,1 e 62,6 °C. O primeiro pico pode ser associado à fusão de uma forma polimórfica menos estável, a qual é seguida de um processo de recristalização para uma forma mais estável, indicado por um pico exotérmico que excede a linha de base da curva. O segundo pico de fusão representa a transição dos cristais nesta forma polimórfica mais estável para a fase líquida. As temperaturas finais de fusão apresentaram variação em comparação a trabalhos realizados por Lopez-Hernandez *et al.* (2005), Ribeiro (2010) e Adhikari *et al.* (2012), que

podem ser explicadas por diferenças na composição em ácidos graxos e triacilgliceróis nas matérias-primas utilizadas. Com relação à curva, comportamento térmico semelhante foi observado pelos mesmos autores.

O óleo de soja puro apresentou um pico de fusão próximo a -16 °C. Nassu (1994) avaliou o comportamento térmico de óleo de soja desodorizado por calorimetria de varredura diferencial, utilizando uma taxa de 10 °C/min, e obteve uma curva de fusão com um pico bem definido próximo a -25 °C. Tal divergência na temperatura de pico pode estar relacionada à diferença nas taxas aplicadas, bem como à composição das amostras.

A adição de OSTH levou ao aumento das temperaturas de fusão em todas as misturas avaliadas, salientado pelo deslocamento das curvas para a direita na Figura 1. Isto se deve à alta fração de triacilgliceróis trissaturados em sua composição. Um pico com menor intensidade, representando a fusão da fração insaturada, foi registrado nas misturas que continham até 70 % de OSTH. A fusão da fração saturada foi representada por um segundo pico, de maior intensidade, indicando a demanda de uma quantidade maior de energia para a completa fusão, o que fica evidenciado pelos maiores valores de $\Delta H_{\text{fusão}}$, que sofreram acréscimo com o aumento da proporção de lipídeo saturado. Na mistura com 90% de OSTH, um comportamento térmico semelhante ao do OSTH puro foi observado, indicando novamente a separação das formas polimórficas durante a fusão. Nas demais misturas, a fusão da fração saturada foi representada por apenas um pico. Temperaturas finais de fusão maiores do que as do próprio OSTH foram registradas nas misturas com proporção deste lipídeo a partir de 40 %. Isto pode ser explicado pela predominância de uma forma polimórfica mais estável nestas misturas.

Tabela 3 - Dados obtidos das curvas de fusão das misturas de óleo de soja (OS) e óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH), obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Amostra	$T_{onset, f}$ (°C)	$T_{pico (1)}$ (°C)	$T_{pico (2)}$ (°C)	$T_{endset, f}$ (°C)	$\Delta H_{fusão(1)}$ (J/g)	$\Delta H_{fusão (2)}$ (J/g)
OS	-37,44 ± 0,26	-16,12 ± 0,03	-	-4,15 ± 0,65	16,19 ± 0,45	-
20:80	-26,61 ± 0,11	-22,16 ± 0,04	59,64 ± 0,06	64,94 ± 0,50	9,44 ± 0,48	31,58 ± 1,58
30:70	-26,50 ± 0,14	-22,46 ± 0,26	61,59 ± 0,30	66,80 ± 1,37	5,60 ± 1,11	47,65 ± 1,00
40:60	-26,54 ± 0,36	-22,42 ± 0,23	63,39 ± 0,31	69,30 ± 0,55	5,92 ± 2,17	68,27 ± 3,00
50:50	-26,63 ± 0,11	-22,63 ± 0,13	64,38 ± 0,03	70,62 ± 0,50	5,38 ± 0,46	87,69 ± 0,77
60:40	-26,43 ± 0,12	-22,77 ± 0,09	65,21 ± 0,12	71,30 ± 0,47	3,97 ± 0,32	98,11 ± 0,81
70:30	-25,69 ± 0,16	-22,42 ± 0,15	66,46 ± 0,19	74,31 ± 1,01	1,77 ± 0,43	109,67 ± 5,97
80:20	50,69 ± 0,38	67,12 ± 0,16	-	74,65 ± 1,01	122,27 ± 9,63	-
90:10	49,34 ± 0,18	67,77 ± 0,11	-	74,99 ± 1,26	149,93 ± 5,15	-
OSTH	50,53 ± 0,17	53,12 ± 0,17	62,60 ± 0,09	67,82 ± 0,27	106,23 ± 3,11	119,43 ± 10,20

*número entre parênteses indica número do pico

A Tabela 4 resume os dados extraídos das curvas de cristalização (Figura 2).

Nas condições de ensaio aplicadas, o óleo de soja apresentou um único pico, em -15,4 °C. Este valor está bastante próximo do encontrado por Nassu (1994), de -15,1 °C. Um único pico, bastante acentuado, foi registrado na curva de cristalização do óleo de soja totalmente hidrogenado, representando a sua alta fração de triacilgliceróis trissaturados. Nas misturas com proporção de até 50 % de

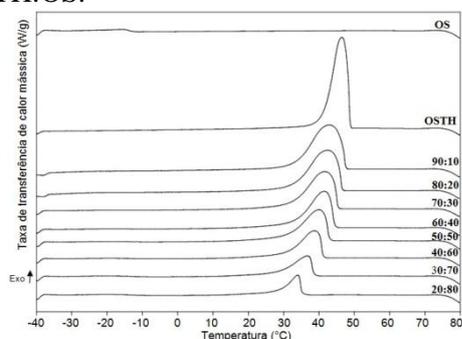
OSTH ficaram evidenciados dois picos. O primeiro, de menor intensidade, representa a fração de triacilgliceróis insaturados provenientes do OS. O segundo, de maior intensidade, indica a presença dos triacilgliceróis saturados adicionados pelo OSTH. A adição de OSTH provocou a diminuição na intensidade dos picos referentes à fração de OS, evidenciado pela queda nos seus respectivos valores de $\Delta H_{cristalização}$, até o seu desaparecimento nas misturas com teor de OSTH a partir de 60 %.

Tabela 4 - Dados obtidos das curvas de cristalização das misturas de óleo de soja (OS) e óleo de soja totalmente hidrogenado (OSTH), obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Amostra	$T_{onset, c}$ (°C)	$T_{pico (1)}$ (°C)	$T_{pico (2)}$ (°C)	$T_{endset, c}$ (°C)	$\Delta H_{crist(1)}$ (J/g)	$\Delta H_{crist(2)}$ (J/g)
OS	-12,65 ± 0,14	-15,42 ± 0,23	-	-30,76 ± 0,84	3,64 ± 0,15	-
20:80	34,99 ± 0,12	33,71 ± 0,25	-17,71 ± 0,88	-29,05 ± 0,64	23,40 ± 1,69	1,51 ± 0,28
30:70	38,42 ± 0,08	36,66 ± 0,42	-18,13 ± 0,50	-29,51 ± 0,00	35,40 ± 1,24	1,46 ± 0,07
40:60	41,04 ± 0,07	38,55 ± 0,54	-18,98 ± 1,07	-29,08 ± 0,37	48,54 ± 2,41	1,10 ± 0,06
50:50	42,93 ± 0,13	39,97 ± 0,34	-19,84 ± 1,46	-28,34 ± 0,56	64,11 ± 0,82	0,75 ± 0,12
60:40	44,47 ± 0,06	41,54 ± 0,21	-	18,55 ± 0,67	72,64 ± 0,68	-
70:30	45,23 ± 0,17	41,22 ± 0,52	-	18,26 ± 1,01	81,92 ± 4,89	-
80:20	46,51 ± 0,04	42,66 ± 0,61	-	20,79 ± 1,68	93,76 ± 9,05	-
90:10	47,58 ± 0,18	43,22 ± 0,73	-	20,82 ± 1,72	106,67 ± 3,08	-
OSTH	48,76 ± 0,12	46,52 ± 0,08	-	37,85 ± 0,89	112,03 ± 2,93	-

*número entre parênteses indica número do pico

Figura 2 - Curvas de cristalização obtidas para as matérias-primas (OS e Osth) e para as suas misturas. As legendas indicam a proporção OSTH:OS.

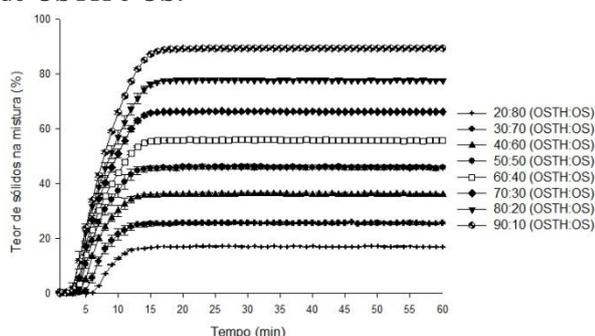


Por outro lado, foi observado aumento nas temperaturas de *onset*, pico e *endset*, ocasionadas pelo acréscimo no teor de triacilgliceróis característicos do OSTH nas misturas. Assim houve aumento dos valores de $\Delta H_{\text{cristalização}}$ referentes aos picos que estão relacionados à presença de triacilgliceróis trissaturados nas misturas. O deslocamento das curvas para a esquerda em função do aumento de OS evidencia a diminuição das temperaturas de cristalização. O mesmo comportamento térmico de misturas de OS e OSTH foi observado por Badan Ribeiro *et al.* (2009).

3.3 Isoterma de Cristalização

A Figura 3 mostra as curvas que representam a cinética de cristalização das misturas.

Figura 3 - Isotermas de cristalização das misturas de OSTH e OS.



O aumento da concentração de OSTH propiciou o crescimento do teor máximo de sólidos (%) nas misturas, o que era esperado devido ao alto teor de ácidos graxos saturados deste componente. O mesmo foi observado por Badan Ribeiro *et al.* (2009), que avaliaram as isotermas de cristalização de misturas com concentrações de OSTH variando de 10 até 50 %.

O tempo de indução (τ) é definido como o tempo necessário para que ocorra o início da nucleação dos cristais, uma vez iniciado o processo de resfriamento (METIN & HARTEL, 2005).

A Tabela 5 mostra que houve diminuição no período de indução em resposta ao aumento do teor de OSTH, tendendo à estabilização em concentrações maiores que 50 %.

O grau de super-resfriamento de um líquido pode ser calculado pela Equação 3.

$$\Delta T = T - T_{mp} \quad \text{Equação 3, onde}$$

T é a temperatura. T_{mp} é a temperatura de fusão da amostra (MCCLEMENTS, 2005).

O processo de nucleação ocorre mais rapidamente sob a aplicação de altos graus de super-resfriamento (MCGAULEY & MARANGONI, 2002). Desta forma, o tempo de indução τ é inversamente proporcional ao grau de super-resfriamento aplicado. No entanto, em situações de alto grau de super-resfriamento ocorre também um aumento da viscosidade do líquido, que limita a difusão das moléculas de triacilgliceróis, impedindo o aumento da taxa nucleação.

Como neste trabalho a temperatura do compartimento de leitura da cristalização foi mantida para todas as misturas ($T = 30^\circ\text{C}$), decorre que o maior grau de super-resfriamento foi aplicado às misturas com maiores concentrações de OSTH, as quais apresentaram as maiores temperaturas finais de fusão na análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC).

Tabela 5 - Período de indução (τ), máximo teor de sólidos, constante de Avrami (k), expoente de Avrami (n) e respectivos coeficientes de regressão linear (R^2).

OSTH (%)	τ (min)	SFC _{max} (%)	k (min ⁻¹)	n	R^2
20	6	17,08	0,001040	2,84	0,7008
30	5	25,59	0,002733	2,67	0,8344
40	4	36,15	0,002726	2,73	0,8731
50	3	45,97	0,002563	2,78	0,8842
60	3	55,86	0,001521	2,99	0,9053
70	3	66,29	0,000971	3,19	0,9490
80	2	77,74	0,001719	2,91	0,9542
90	2	89,37	0,000828	3,22	0,9590

Isto explica a diminuição do período de indução τ com o aumento da proporção de OSTH nas misturas, bem como a sua tendência à estabilização nas misturas contendo mais de 50 % deste componente.

O modelo de Avrami (Equação 1) é o mais utilizado para a descrição da cinética de cristalização a temperaturas constantes (FOUBERT *et al.*, 2003). O expoente de Avrami (n) é sensível ao mecanismo de cristalização, tanto pela nucleação, que pode ser esporádica ou instantânea, como pela forma de crescimento dos cristais, que pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões, originando cristais com forma de agulhas, discos ou esferulitos, respectivamente (MCGAULEY & MARANGONI, 2002).

Os valores de n (Tabela 5) ficaram entre 2,67 e 3,22. Apesar de em teoria esperar-se que o valor deste expoente seja inteiro, normalmente valores experimentais não o são. Algumas das justificativas para este fato são a ocorrência de variações nas taxas de nucleação ou de crescimento dos cristais durante o processo de cristalização; ou ainda que ainda o crescimento concorrente dos agregados cristalinos a partir de núcleos instantâneos ou esporádicos (FOUBERT *et al.*, 2003). A constante de Avrami (k) é uma

medida da velocidade da reação, cuja dependência em relação à temperatura de cristalização apresenta um comportamento que pode ser predito pela equação de Arrhenius.

O valor da constante k registrou uma tendência de aumento até a mistura com proporção 40 % de OSTH, estabilizando-se e finalmente tendendo à diminuição até a mistura com maior concentração. Isto pode estar relacionado à mesma razão pela qual houve a estabilização do tempo de indução: embora sob maiores graus de super-resfriamento a taxa de nucleação seja mais rápida, o aumento da viscosidade da fase líquida dificulta a difusão das moléculas, impedindo o aumento da taxa de nucleação, que pode impedir o aumento da velocidade da cristalização.

3.4 Avaliação da capacidade de formação de partículas das misturas

Notou-se uma tendência de aumento do rendimento de processo diretamente proporcional ao aumento da fração do lipídeo saturado (OSTH) na mistura, conforme mostrado pela Tabela 6.

Misturas com maiores teores de lipídeo insaturado (OS), principalmente nas proporções de 70 e 80 % de OS, apresentaram maior aglomeração das partículas (Figura 4). Por isso, foram selecionadas para continuidade do trabalho as misturas com proporções de OSTH de 60 a 90 %.

A Tabela 7 mostra os diâmetros $D_{[4,3]}$ calculados para as micropartículas.

Embora as partículas produzidas a partir da mistura com proporção máxima de lipídeo saturado (90 % OSTH) tenham apresentado o menor diâmetro, não foi possível estabelecer uma relação entre variação do diâmetro em função da proporção de lipídeo saturado na mistura.

Tabela 6 - Rendimento de produção de micropartículas lipídicas para as misturas avaliadas.

OSTH (%)	Rendimento no coletor (%)	Rendimento global (%)
20	22,0	31,8
30	19,9	36,3
40	16,7	40,9
50	0,5	39,5
60	7,7	27,3
70	24,5	41,3
80	56,0	68,0
90	61,7	84,3

Figura 4 - Micropartículas produzidas com as misturas lipídicas avaliadas.



Tabela 7. Diâmetro calculado para as micropartículas produzidas a partir das misturas lipídicas selecionadas para continuidade do trabalho.

OSTH (%)	Diâmetro $D_{[4,3]}$ (μm)
60	26,78
70	22,64
80	25,66
90	18,66

4 NOMENCLATURA

OS: Óleo de soja

OSTH: Óleo de soja totalmente hidrogenado

T_{onset} : temperatura de início de cristalização (c) ou fusão (f);

T_{endset} : temperatura final de cristalização (c) ou fusão (f);

5 CONCLUSÃO

Misturas com maiores concentrações de OSTH apresentaram temperaturas finais de fusão e teores máximos de sólidos a 30 °C mais elevados, e produziram micropartículas com maiores rendimentos de processo e sem aglomeração. Selecionaram-se as misturas com concentração entre 60 e 90 % deste componente como materiais de parede para a microencapsulação de ácido gálico por *spray chilling*.

6 REFERÊNCIAS

ADHIKARI, P. et al. Crystallization, Physicochemical Properties, and Oxidative Stability of the Interesterified Hard Fat from Rice Bran Oil, Fully Hydrogenated Soybean Oil, and Coconut Oil through Lipase-Catalyzed Reaction. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2474-2487, Aug 2012.

BADAN RIBEIRO, A. P. et al. Thermal Behavior, Microstructure, Polymorphism, and Crystallization Properties of Zero Trans Fats from Soybean Oil and Fully Hydrogenated Soybean Oil. **Food Biophysics**, v. 4, n. 2, p. 106-118, Jun 2009.

BRETCH, J. K. et al. Fisiologia pós-colheita de tecidos vegetais comestíveis. In: DAMODARAN, S. (Ed.). **Química de Alimentos de Fennema**. 4ª. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, v. 23, n. 7, p. 1361-1394, 2005.

FOUBERT, I.; DEWETTINCK, K.; VANROLLEGHEM, P. A. Modelling of the crystallization kinetics of fats. **Trends in**

Food Science & Technology, v. 14, n. 3, p. 79-92, Mar 2003.

GOUIN, S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, n. 7-8, p. 330-347, 2004.

HARTMANN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 475-476, 1973.

LOPEZ-HERNANDEZ, A.; GARCIA, H. S.; HILL, C. G. Lipase-catalyzed transesterification of medium-chain triacylglycerols and a fully hydrogenated soybean oil. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 6, p. C365-C372, Aug 2005.

MCCLEMENTS, D. J. **Food Emulsions. Principles, Practices, and Techniques**. 2nd. Florida: CRC Press, 2005.

MCGAULEY, S. E.; MARANGONI, A. G. Static Crystallization Behavior of Cocoa Butter and Its Relationship to Network Microstructure. In: (Ed.). **Physical Properties of Lipids**: CRC Press, 2002.

METIN, S.; HARTEL, R. W. Crystallization of Fats and Oils. In: SHAHIDI, F. (Ed.). **Bailey's Industrial Oil & Fat Products**. 6^a. Hoboken: John Wiley & Sons, v.1, 2005.

MUNIN, A.; EDWARDS-LÉVY, F. Encapsulation of natural polyphenolic compounds; a review. **Pharmaceutics**, v. 3, p. 793-829, 2011.

NASSU, R. T. **Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC)**. 1994. 93 (Mestre em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de

Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

O'BRIEN, R. D. Fats and Oils Processing. In: (Ed.). **Fats and Oils**. 3^a: CRC Press, 2008a. p.73-196.

O'BRIEN, R. D. Raw Materials. In: (Ed.). **Fats and Oils**. 3^a: CRC Press, 2008b. p.1-72.

RIBEIRO, A. P. B. et al. Zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. **Food Research International**, v. 42, n. 3, p. 401-410, 2009.

RIBEIRO, M. D. M. M. **Comportamento de misturas binárias lipídicas na produção de micropartículas por spray chilling e sua influência na liberação do recheio hidrofílico**. 2010. 137 (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SCHROOYEN, P. M. M.; VAN DER MEER, R.; DE KRUIF, C. G. Microencapsulation: its application in nutrition. **Proceedings of the Nutrition Society**, v. 60, n. 4, p. 475-479, Nov 2001.

THIES, C. MICROCAPSULES. In: EDITOR-IN-CHIEF: BENJAMIN, C. (Ed.). **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)**. Oxford: Academic Press, 2003. p.3892-3903.

7 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à Fapesp e à CAPES pelo suporte financeiro.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM METAIS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

F. S. ARAKAWA^{1*}, Q. L. SHIMABUKU¹, P. F. COLDEBELLA¹, T. R. T. SANTOS¹, C. A. SILVA¹, R. BERGAMASCO¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
*e-mail: flaviasayuri@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de meios porosos modificados a partir da impregnação de metais no carvão ativado granular para utilização no tratamento de água. Os meios porosos foram modificados utilizando o método de impregnação com solução aquosa de AgNO_3 e CuSO_4 em diferentes concentrações dos metais seguido da impregnação a vácuo. A influência dos íons metálicos impregnados no carvão ativado foi verificada através das análises de caracterização dos meios porosos. A caracterização textural foi realizada através das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K, área superficial específica (S_{BET}), área de microporos (S_{m}) e volume de microporos (V_{m}) pelo método t, distribuição de tamanho de poros pelo método DA. A caracterização estrutural foi realizada por análises de Difração de Raio-X (DRX) para identificar as fases cristalográficas presentes na estrutura do carvão ativado após a modificação. A impregnação dos metais no carvão ativado alterou suas características texturais e estruturais originais mostrando uma microporosidade bem desenvolvida.

1 INTRODUÇÃO

Carvão ativado é um material de base carbonácea que contém uma estrutura de poros interna bem desenvolvida. O carvão ativado pode ser produzido a partir de uma variedade de materiais ricos em carbono, como madeira, carvão, lignite e casca de coco. A alta área superficial, grande porosidade, a estrutura de poros bem desenvolvida consistindo de micro, meso e macroporos, assim como os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado fazem dele um material versátil com inúmeras aplicações em diversas áreas, principalmente nos processos ambientais. (BHATNAGAR et al., 2013). Adsorção com carvão ativado vem sendo

reconhecida como uma eficiente tecnologia de controle para o tratamento da água. Devido a sua estrutura porosa altamente desenvolvida, o carvão ativado possui uma grande capacidade adsorvente para remover o sabor e o odor da água, eliminar contaminantes orgânicos e inorgânicos (HAMDAOUI, NAFFRECHOW, 2007; CHENG, DASTGHEIB, KARANFIL, 2005).

A capacidade de adsorção do carvão ativado para remover substâncias perigosas pode ser substancialmente impulsionada pela modificação com químicos adequados. A modificação melhora as propriedades existentes do carvão ativado proporcionando um sinergismo entre os químicos e o carvão. (HENNING, SCHÄFER, 1993).

Para aumentar a capacidade de adsorção contra algumas espécies de poluentes como as bactérias, pequenas quantidades de metais ou traços de elementos metálicos atuam como catalisadores no crescimento microbiano. Embora muitos metais são essenciais, todos os íons metálicos são tóxicos em algum nível. Os metais pesados como prata, mercúrio, zinco, cobre, ouro, alumínio, cobalto, níquel, ferro, platina são conhecidos como oligoelementos e desempenham funções essenciais em baixas concentrações, porém são tóxicos em elevadas concentrações. (CHOUDHURY, SRIVASTAVA, 2001).

O efeito antibacteriano dos íons metálicos tem sido atribuído ao seu pequeno tamanho e de superfície elevada em relação ao seu volume, o que lhes permite interagir próximos as membranas das bactérias. (MORONES et al., 2005). Íons metálicos com atividade antibacteriana podem ser imobilizados e incorporados em superfícies, os quais podem encontrar aplicações em várias áreas como, área médica, área de processamento de alimentos, catálise e tratamento de água. (RUPARELIA et al., 2008).

A prata é conhecida por suas propriedades antibacterianas. Íons prata são venenosos para a maioria dos microorganismos mesmo em pequenos traços. (FENG et al., 2000). Entretanto, estudos vêm sendo desenvolvidos sobre a capacidade antimicrobiana de outros metais, dentre eles os íons cobre têm sido utilizados como algicidas e considerado um metal tóxico para bactérias heterotróficas em meio aquoso. (YOON et al. 2007).

O presente trabalho teve como objetivo modificar o carvão ativado granular a partir da impregnação de metais, com caráter antibacteriano, para utilizar no tratamento de água.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do Carvão Ativado Granular Impregnado com Cobre e Prata

Carvão ativado granular (CAG) de casca de coco de dendê, produzido pela Bahiacarbon (Bahia, Brasil) foi modificado utilizando a técnica de impregnação com soluções aquosas dos sais metálicos AgNO_3 e $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O cobre e a prata foram impregnados no CAG em duas concentrações diferentes: C/Ag0,5% Cu2%, C/Ag0,5% Cu1% (m/m). Em um evaporador rotativo, as amostras foram mantidas sob mistura (20 rpm) a $T=60^\circ\text{C}/24$ h. Em seguida, as amostras foram submetidas ao método de impregnação a vácuo a $T=80^\circ\text{C}/30$ min. As amostras de foram secas em estufa na temperatura de $80^\circ\text{C}/24$ h. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em forno mufla a temperatura de $350^\circ\text{C}/5$ h.

2.2. Caracterização Textural

2.2.1 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N_2 a 77 K

A caracterização textural do carvão ativado granular sem modificação (CAG) e das amostras de carvão ativado modificado (C/Ag-Cu) foi realizada em um sistema de sorção de gases (Modelo Autosorb Nova 1200 Series, Marca Quantachrome). Das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K foram obtidas propriedades como área superficial BET (S_{BET}) calculada usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BRUNAUER, EMMETT, TELLER et al., 1968), área (S_m) e volume de microporos (V_m) determinada através do método de t de Halsey (HALSEY, 1948) e a distribuição do tamanho de poros foi analisada pelo método DA (Dubinin-Astakhov) (DUBININ, RADUSHKEVICH, 1947).

2.3. Caracterização Estrutural

2.3.1 Difração de Raio-X (DRX)

A caracterização estrutural foi realizada em Difratorômetro de Raio-X (Modelo D6000, Marca Shimadzu) através de análises de Difração de Raio-X (DRX). A técnica permite identificar as fases cristalográficas e/ou amorfas das microestruturas do carvão ativado granular após a impregnação. Os difratogramas de Raios-X das amostras foram obtidos com ângulos de difração variando na faixa dos valores de 2θ entre 20° a 80° a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$, com radiação monocromática Cu-K α ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$).

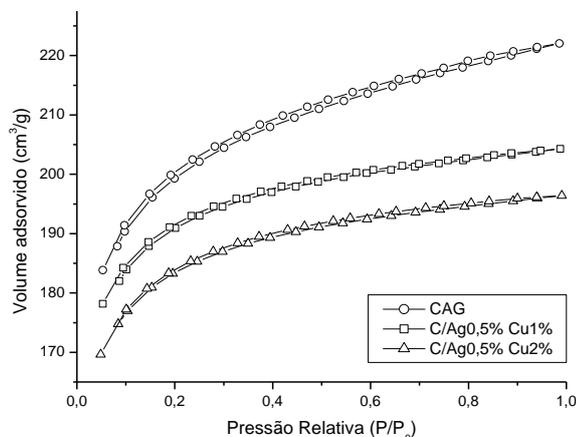
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Textural

3.1.1 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N_2 a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K do carvão ativado sem impregnação (CAG) e das amostras de carvão ativado impregnado com metais, C/Ag0,5%Cu1% e C/Ag0,5%Cu2%, estão mostradas na Figura 1. As curvas são descritas pelo volume de gás nitrogênio adsorvido (ou dessorvido) (V) em função da pressão relativa (P/P_0).

Figura 1 - Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do CAG, C/Ag0,5%Cu1% e C/Ag0,5%Cu2%



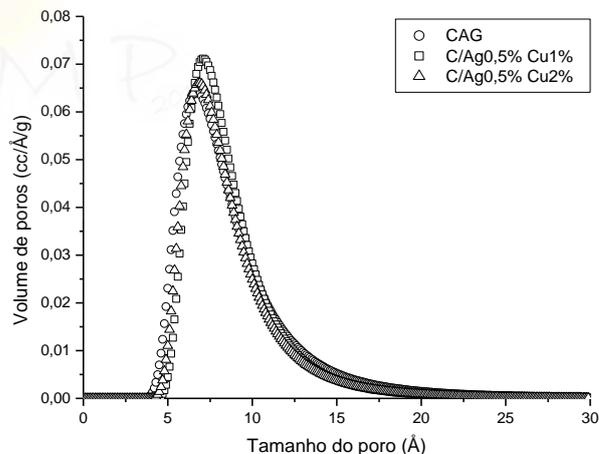
As isotermas de adsorção e dessorção das amostras de CAG, C/Ag0,5%Cu1% e

C/Ag0,5%Cu2% mostradas da Figura 1, apresentaram curvas do Tipo I segundo a classificação BET é característica de sólidos microporosos. Resultados semelhantes foram reportados por Aygün, Duman (2003); El-Hendawi et al. (2008) e Maroto-Valer et al. (2004).

2.1.2 Distribuição do tamanho de poros (DA)

Para a análise da distribuição de tamanho de poros o método DA (Dubinin-Astakhov) ajusta bem aos dados de distribuição de microporos. A Figura 2 mostra a representação gráfica da distribuição do tamanho de poros das amostras CAG, C/Ag0,5%Cu1% e C/Ag0,5%Cu2%.

Figura 2 - Distribuição do tamanho de poros do CAG, C/Ag0,5%Cu1% e C/Ag0,5%Cu2% pelo método DA.



Da Figura 2, as curvas de distribuição do tamanho das amostras CAG, C/Ag0,5%Cu1% e C/Ag0,5%Cu2% foram semelhantes. O carvão ativado sem impregnação (CAG) apresentou grande quantidade de poros na faixa entre 4,7 a 12,8 Å e as amostras C/Ag0,5%Cu1% e C/Ag0,5%Cu2% apresentaram poros na faixa entre 4,0 a 13,4 Å. Portanto, a distribuição de poros é predominantemente de sólidos microporosos, possuindo tamanho de poros

inferior a 20 Å, conforme a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) (SING et al., 1985).

As informações sobre os parâmetros texturais das amostras CAG, C/Ag0,5%Cu1% e C/Ag0,5%Cu2% estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros texturais das amostras CAG, C/Ag0,5%Cu1% e C/Ag0,5%Cu2%

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	S_m (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_m (cm^3/g)	V_m/V_p	D_p (Å)
CAG	575	416	0,34	0,32	0,94	12,0
C/Ag0,5%Cu2%	543	422	0,32	0,24	0,75	11,6
C/Ag0,5% Cu1%	520	404	0,30	0,23	0,77	11,6

S_{BET} = área superficial específica de BET; S_m = área de microporos; V_p = volume total dos poros; V_m = volume de microporos; V_m/V_p = relação do grau de porosidade e D_p = diâmetro médio do poro

De acordo com os dados obtidos na Tabela 1, nas amostras modificadas houve uma redução da S_{BET} quando comparada com o carvão ativado sem impregnação (CAG) com S_{BET} (575 m^2/g), isto provavelmente ocorreu devido a incorporação de metais na sua estrutura que alterou a estrutura de poros do carvão.

Uma redução da área S_{BET} também foi reportado por Maroto-Valer et al. (2004) que obtiveram redução da área superficial BET dos carvões impregnados com ferro e cobre e atribuem o processo de impregnação de metais como resultado de obstruções na entrada dos microporos levando a uma diminuição da área superficial específica do carvão.

As impregnações com metais no CAG aumentaram a área de microporos, S_m . No carvão CAG a S_m foi de 72,34% da S_{BET} e para as outras amostras C/Ag0,5%Cu2% (77,69%) e C/Ag0,5%Cu1% (77,71%). Este aumento na área de microporos possivelmente pode ser devido à impregnação a vácuo, que segundo Yang; Qiu (2010), o efeito da pressão no sistema contribui para o desenvolvimento da área superficial e dos poros do carvão ativado.

Em todos os meios porosos houve a redução do volume total do poro, V_p , para a amostra C/Ag0,5%Cu2% (11,76 %) e na

amostra C/Ag0,5%Cu1% (5,88 %). Este fenômeno pode ser justificado devido à obstrução parcial dos poros do carvão original diminuindo assim seu volume e área superficial, resultante da interação entre os metais adicionados e o carvão ativado (GOSCIANSKA et al, 2012).

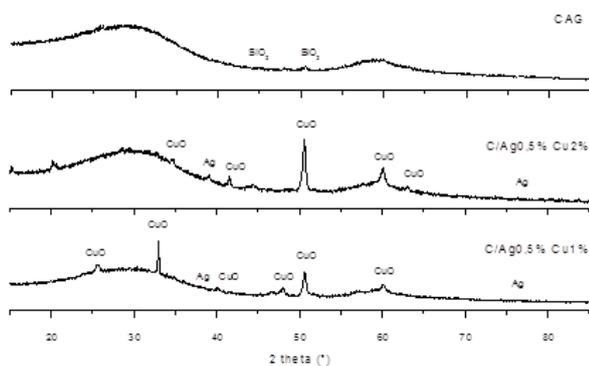
A relação entre V_m/V_p é utilizada para avaliar os parâmetros texturais juntamente com o grau de porosidade. Pode-se observar que a relação V_m/V_p diminuiu em todos os carvões, confirmando que a impregnação de metais aumentou a microporosidade do carvão. Segundo os autores Yang; Qiu (2010) a microporosidade bem desenvolvida obtida nos carvões ativados impregnados é devido à impregnação a vácuo e está relacionada com a pressão do sistema. Os valores de D_p , da Tabela 1, confirmam esta tendência, na qual é possível verificar que todos os carvões possuem poros na região de microporos, com diâmetro inferior a 20 Å.

3.2 Caracterização Estrutural

3.2.1 Difração de Raio-X (DRX)

As fases cristalográficas da microestrutura das amostras CAG, C/Ag0,5%Cu1% e C/Ag0,5%Cu2% foram determinadas através dos difratogramas de Raio-X e estão mostradas na Figura 3.

Figura 3 - Difratomogramas de DRX do CAG, C/Ag0,5%Cu1% e C/Ag0,5%Cu2%.



Os picos indicados na Figura 3, com os correspondentes elementos presentes nas amostras e seus respectivos valores de 2θ estão de acordo com os difratogramas obtidos do equipamento e as suas atribuições foram obtidas através do banco de dados do software JCPDS.

O difratograma do carvão ativado sem impregnação de metais (CAG) indicou a presença de planos de carbono e carbono grafite localizados em ângulos de 2θ próximos a $25,43^\circ$ e $59,63^\circ$, respectivamente. A localização e a amplitude destes picos de difração indicam que o carvão ativado apresenta estrutura interplanar desordenada de carbono, tendo em vista que picos de difração largos são considerados de natureza amorfa de carbono. (ZHANG et al., 2004). Observa-se a formação da cristobalita, com pequeno pico centrado em 2θ de 50° , devido a cristalização do SiO_2 presente na composição do carvão ativado. As fases cristalográficas de SiO_2 também foram reportadas por Zainudin et al. (2005) presentes no carvão de casca de coco de dendê.

Nos difratogramas dos carvões impregnados com metais foram encontrados planos com interferência da prata e do cobre, indicando que a impregnação alterou a estrutura basal do carvão ativado original.

Dos resultados do difratograma, observa-se que a prata impregnada no carvão foi convertida totalmente na forma metálica,

confirmando que o nitrato de prata se decompõe completamente por volta de 300°C , reduzindo e se convertendo em óxidos de prata e/ou prata metálica (HUANG et al., 2011). Os mesmos picos de prata estreitos correspondentes a planos de prata metálica também foi encontrado nos valores de 2θ próximo a $38,1^\circ$ e $77,6^\circ$ (SRINIVASAN, SHANKAR, BANDYOPADHYAYA, 2013).

Nos difratogramas obtidos do equipamento, o elemento cobre apenas foi identificado na forma de óxidos de cobre, e não ocorrendo a conversão em cobre metálico possivelmente devido à decomposição do sulfato de cobre iniciar em temperaturas acima de 600°C , segundo Siriwardane et al., (1999). Os resultados obtidos foram coerentes ao encontrado por Lam; Hu (2003), onde os picos correspondentes aos valores de 2θ de $35,4^\circ$, $42,3^\circ$, $61,4^\circ$ e $66,2^\circ$ corresponde a fase de óxido cúprico (CuO).

4 CONCLUSÃO

As características texturais do carvão ativado original foram modificadas após o processo de impregnação de metais em solução aquosa e subsequente evaporação a vácuo. Houve a obstrução parcial dos poros, diminuição do volume e da área superficial e o aumento da microporosidade. Em relação às características texturais, após as impregnação observou-se a presença de Ag na forma metálica (Ag^0) e óxido de cobre (CuO) na superfície do carvão ativado.

REFERÊNCIAS

- AYGÜN, Y.S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.66, p. 189-195, 2003.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499-511, 2013.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**, v.60, p.309-319, 1938.

CHENG, H.; DASTGHEIB, S.A.; KARANFIL, T. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons, **Water Research**, v.39, p.2281-2290, 2005.

CHOUDHURY, R.; SRIVASTAVA, S. Zinc resistance mechanism in bacteria, **Current Science**, v.81, p.768-775, 2001.

DUBININ, M.M.; RADUSHKEVICH, L.V. Doklady Akademii Nauk, SSSR, v. 55, ep. 331, 1947.

EL-HENDAWI, A.A.; ALEXANDER, A.J.; ANDREWS, R.J.; FORREST, G. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.82, p.272-278, 2008.

ENG, Q.L.; WU, J.; CHEN, G. Q.; CUI, F. Z.; KIM, T.N.; KIM, J.O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, **Journal Biomedical Materials Research**, v.52, p.662-668, 2000.

HALSEY G.D. Physical adsorption on non-uniform surfaces, **Journal of Chemical Physics**, v.16, p.931-937, 1948.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOW, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, **Journal Hazard Materials**, v.147, p.381-394, 2007.

HENNING, K.-D.; SCHÄFER, S. Impregnated activated carbon for environmental protection, **Gas Separation & Purification**, v.7, p.235-240, 1993.

HUANG, X.; DONG, W.; WANG, G.; YANG, M.; TAN, L.; FENG, Y. ZHANG, X. Synthesis of confined Ag nanowires within mesoporous silica via double solvent technique and their catalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, p. 40-46, 2011.

LAM, F.L.Y.; HU, X. A new system design for the preparation of copper/activated carbon catalyst by metal-organic chemical vapor deposition method, **Chemical Engineering Science**, v.58, p.687-695, 2003.

MAROTO-VALER, M. M.; DRANCA, I.; LUPASCU, T.; NASTAS, R. Effect of adsorbate polarity on thermodesorption profiles from oxidized and metal-impregnated activated carbons. **Carbon**, v.42, p.2655-2659, 2004.

MORONES J.R.; ELECHIGUERRA, J.L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J.B.; RAMIREZ, J.T. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v.6, p.2346-2353, 2005.

RUPARELIA, J.P.; CHATTERJEE, A.K.; DUTTAGUPTA, S.P.; MUKHERJI, S. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles, **Acta Biomaterialia**, v.4, p.707-716, 2008.

SIRIWARDANE, R. V.; POSTON, J. A.; FISHER, E. P.; SHEN, M. S.; MILTZ, A. L. Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study. **Applied Surface Science**, v. 152, p. 219–236, 1999.

SRINIVASAN, N. R., SHANKAR, P. A., BANDYOPADHYAYA, R. Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection, **Carbon**, v.57, p.1-10, 2013.

YANG, J.; QIU, K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, **Chemical Engineering Journal**, v.165, p.209-217, 2010.

YOON, K-Y.; BYEON, J.H.; PARK, J-H.; HWANG, J. Susceptibility constants of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles. **Science of The Total Environment**, v.373, p.572–575, 2007.

ZAINUDIN, N.F.; LEE, K.T.; KAMARUDDIN, A.H.; BHATIA, S.; MOHAMED, A.R. Study of adsorbent prepared from oil palm ash (OPA) for flue gas desulfurization, **Separation and Purification Technology**, v.45, p.50-60, 2005.

ZHANG, S.; FU, R.; WU, D.; XU, W.; YE, Q.; CHEN, Z. Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels, **Carbon**, v.42, p.3209–3216, 2004.

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

FILTROS COM CARVÃO ATIVADO GRANULAR IMPREGNADO COM PRATA E COBRE PARA TRATAMENTO DE ÁGUA

F. S. ARAKAWA^{1*}, Q. L. SHIMABUKU¹, N. GOMES¹, S. A. L. ABE¹, M. C. B. AMBROSIO-UGRI¹, R. BERGAMASCO¹

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
*e-mail: flaviasayuri@gmail.com

RESUMO

Carvão ativado granular impregnado com prata e cobre em combinação (C/Ag-Cu) foi avaliado em relação à remoção de bactérias e redução de cloro livre no tratamento de água para consumo humano. Experimentos foram realizados em um sistema de filtração gravitacional utilizando filtros com leito de carvão ativado granular sem impregnação (CAG) e com impregnação de prata e cobre nas concentrações de C/Ag0,5%Cu2%, C/Ag0,5%Cu1% (m/m). Para os experimentos de atividade antibacteriana dos meios filtrantes foi avaliada a eficiência de remoção de bactérias *Escherichia coli* e foram preparadas soluções sintéticas com água deionizada contaminada artificialmente com uma concentração aproximada entre $1,0 \times 10^5$ a $9,0 \times 10^6$ UFC/100 mL de *Escherichia coli*. A incorporação da prata e cobre na estrutura do carvão ativado aumentou a eficiência de remoção de bactérias da água quando comparada com o carvão ativado sem impregnação, isto pode ser atribuído à ação sinérgica da prata e cobre no carvão ativado que mostrou uma atividade oligodinâmica superior na remoção das bactérias água. Em relação à eficiência de redução de cloro livre, todos os filtros avaliados apresentaram eficiência superior a 90%. Portanto, os filtros com C/Ag-Cu avaliados neste estudo mostrou elevado potencial para remoção de contaminantes da água destinada ao consumo humano, produzindo água potável com qualidade assegurada.

1 INTRODUÇÃO

Um dos fatores mais importantes para a melhoria e proteção da saúde humana é o acesso à água potável. Grande maioria da população mundial ainda encontra dificuldades no acesso à água em quantidade e qualidade suficiente. A qualidade da água pode ser comprometida devido a uma série de fatores como manutenção e monitoramento inadequado dos sistemas de tratamento de água, interrupções nos serviços, avarias na tubulação. Tais fatores podem resultar em padrões de água potável com baixa qualidade

e riscos aos consumidores finais em relação às doenças transmitidas pela água, mesmo a partir de fontes de água tratada (MOMBA et al., 2006). Alguns micro-organismos têm sido relacionados com surtos de doenças de veiculação hídrica por contaminação fecal de água potável. O principal indicador da qualidade sanitária da água potável são as bactérias do grupo coliformes, particularmente a *Escherichia coli* (RIVERA-GARZA et al., 2000).

A insegurança dos níveis de qualidade da água em relação ao controle do risco microbiológico desde as plantas de tratamento

de água às torneiras do consumidor tem se tornado um grande desafio na gestão da segurança da saúde. Portanto, intervenções para controlar e manter a qualidade microbiológica da água em níveis domésticos leva à necessidade da aplicação de tecnologias apropriadas de tratamento (SU et al., 2009).

Adsorção com carvão ativado tem sido reconhecida como uma eficiente tecnologia de controle para o tratamento da água. Devido a sua estrutura porosa altamente desenvolvida, o carvão ativado possui uma grande capacidade adsorvente para remover o sabor e o odor da água, eliminar contaminantes orgânicos e inorgânicos (HAMDAOUI, NAFFRECHOW, 2007; CHENG, DASTGHEIB, KARANFIL, 2005).

No entanto, carvão ativado sozinho não é eficiente contra bactérias, vírus ou protozoários (NANGMENYI et al., 2009). Portanto, carvão ativado impregnado com metais tem sido aplicado devido aos seus efeitos antibacterianos (OH, 2003). A prata é conhecida por suas propriedades antibacterianas. Os íons de prata possui um forte efeito inibitório sobre muitas espécies de bactérias. O efeito do cobre e em concentrações maiores é tóxico, desestabilizando a membrana e induzindo a permeabilidade (JUN et al., 2003; KIRAKOSYAN, TRCHOUNIAN, 2007).

Para aumentar o efeito oligodinâmico, o cobre podem se combinar com a prata, resultando em um efeito sinérgico de desinfecção nas células bacterianas. Os íons cobre carregado positivamente distorcem a parede celular pela ligação a grupos de carga negativa e permitindo que íons prata entrem na célula, este por sua vez liga-se com o DNA, RNA, enzimas e proteínas celulares, causando lesão celular e morte (HAMBIDGE, 2001).

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver filtros com carvão ativado granular impregnado com cobre e prata e

avaliar a eficiência de remoção de cloro livre e eficiência de remoção de bactérias *Escherichia coli* da água para melhoria da qualidade da água destinada ao consumo humano.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do Carvão Ativado Granular Impregnado com Cobre e Prata

Carvão ativado granular (CAG) de casca de coco de dendê, produzido pela Bahiacarbon (Bahia, Brasil) foi modificado utilizando a técnica de impregnação com soluções aquosas dos sais metálicos AgNO_3 e $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O cobre e a prata foram impregnados no CAG em duas concentrações diferentes: C/Ag0,5%Cu2%, C/Ag0,5%Cu1% (m/m). Em um evaporador rotativo, as amostras foram mantidas sob mistura (20 rpm) a $T=60^\circ\text{C}/24$ h. Em seguida, as amostras foram submetidas ao método de impregnação a vácuo a $T=80^\circ\text{C}/30$ min. As amostras de foram secas em estufa na temperatura de $80^\circ\text{C}/24$ h. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em forno mufla a temperatura de $350^\circ\text{C}/5$ h.

2.2. Condições Experimentais

Os testes de avaliação da eficiência bacteriológica e eficiência de redução de cloro livre foram realizados separadamente em um sistema de purificação de água doméstico. As amostras de carvão sem impregnação (CAG), e as amostras de carvão impregnado (C/Ag0,5%Cu2%, C/Ag0,5%Cu1%) foram colocadas em cartuchos cilíndricos (filtros) com dimensões de 90x72 mm, contendo uma massa de 150 g. O sistema de purificação de água é constituído por um reservatório superior (3 L) onde a água de abastecimento é alimentada, e por um reservatório inferior (3,5 L) onde a água após passar pelos meios filtrantes é armazenada e depois coletada para as análises. Para simular um sistema de

purificação de água doméstico, a água de abastecimento foi filtrada diariamente até o término do tempo de vida útil do filtro, estipulando um volume de filtração de 600 L. Os testes dos filtros com CAG, C/Ag0,5%Cu2% e C/Ag0,5%Cu1% foram realizados na condição inicial e final (95%) da vida útil do filtro, conforme especificado na Norma Brasileira ABNT NBR 16098:2012 (ABNT, 2012).

2.3 Avaliação da Eficiência Bacteriológica

Os testes de eficiência bacteriológica dos filtros foram avaliados por meio da percolação de água sintética preparada com a bactéria *Escherichia coli* (ATCC 11229) a uma concentração inicial de aproximadamente $10^5 - 10^6$ UFC/100mL e as análises foram realizadas utilizando a técnica da membrana filtrante conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Para os testes de eficiência bacteriológica, a ABNT NBR 16098/2012 estabelece um critério mínimo de redução de 2 log (99,99%).

2.4 Avaliação da Eficiência de Redução de Cloro Livre

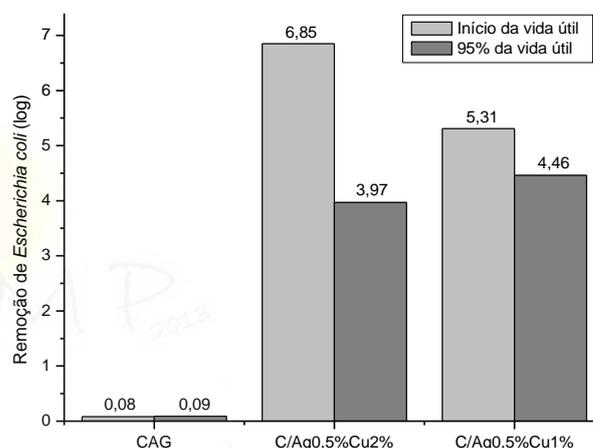
Nos testes de eficiência de redução de cloro livre, a água de abastecimento foi filtrada e analisada em relação à concentração de cloro livre presente antes e após a passagem pelos filtros. As análises de cloro livre foram determinadas pelo método DPD (N,N-dietil-p-fenilenodiamino) em espectrofotômetro (HACH DR 2500). De acordo com a ABNT NBR 16098/2012, para que o filtro seja considerado eficiente, a redução de cloro livre deve ser superior a 75%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da Eficiência Bacteriológica

As eficiências bacteriológicas dos filtros em relação à remoção de bactérias *Escherichia coli* da água são mostradas na Figura 1, em termos de redução em log. A concentração inicial de *Escherichia coli* utilizada nos ensaios experimentais variou entre $6,5 \times 10^6$ a $7,1 \times 10^6$ UFC/100 mL, aproximadamente 6 log.

Figura 1 – Eficiência bacteriológica dos filtros C/Ag0,5%Cu2%, C/Ag0,5%Cu1% em comparação com o filtro CAG no início e com 95% da vida útil dos filtros



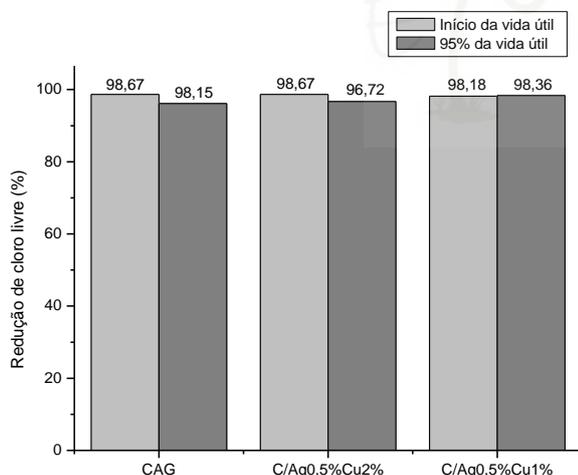
A eficiência de remoção de bactérias *Escherichia coli* da água foi consideravelmente superior nos filtros com as amostras de carvão ativado impregnado com C/Ag0,5%Cu2%, C/Ag0,5%Cu1% quando comparada à eficiência do filtro com carvão ativado sem impregnação, CAG. A elevada eficiência na remoção de *Escherichia coli* com carvão impregnado com prata e cobre (C/Ag-Cu) podem ser explicada devido à potencialização do efeito oligodinâmico da ação em conjunto dos íons prata e cobre, apresentando um efeito sinérgico. Observa-se na Figura 1, que as remoções bacteriológicas na condição de 95% da vida útil dos filtros mostraram menor eficiência em relação a condição inicial. Essas menores remoções segundo Mpenyana-Monyatsi et al. (2012) e

Zhao et al. (2013) provavelmente deve-se a menor quantidade de metais presentes no carvão durante a percolação dos 570 L de água de abastecimento, ocasionada pela lixiviação da prata e cobre fracamente adsorvidos na superfície do carvão. As eficiências bacteriológicas dos filtros C/Ag0,5%Cu2% e C/Ag0,5%Cu1% alcançaram remoções superior a 2 log na condição inicial e com 95% da vida útil dos filtros, podendo ser considerado eficientes conforme exigido pela NBR 16098/2012.

3.2 Avaliação da Redução de Cloro Livre

As eficiências dos filtros em relação à redução de cloro livre da água são mostradas na Figura 2.

Figura 2 – Eficiência de redução de cloro livre dos filtros C/Ag0,5%Cu2%, C/Ag0,5%Cu1% em comparação com o filtro CAG no início e com 95% da vida útil dos filtros



Na Figura 2, observa-se que não houve diferença entre as eficiências de redução de cloro livre nos filtros com CAG, C/Ag0,5%Cu2% e C/Ag0,5%Cu1%. Portanto, a presença de prata e cobre impregnada no carvão não interferiu na redução de cloro livre da água, comprovando somente o alto poder de adsorção de cloro no carvão ativado. (KLOMFAS; KONIECZNY, 2004).

Em todos os filtros avaliados, a eficiência de redução de cloro livre foi superior a 75% na condição inicial e com 95% da vida útil, ou seja, são considerados eficientes de acordo com a ABNT NBR 16098/2012.

4 CONCLUSÃO

Os filtros desenvolvidos com carvão ativado impregnado com a combinação de prata e cobre, C/Ag0,5%Cu2% e C/Ag0,5%Cu1%, mostraram elevada eficiência bacteriológica e eficiência de redução de cloro livre de acordo com os critérios exigido pela ABNT NBR 16098/2012. A aplicação destes meios porosos em filtros domésticos pode ser sugerida como uma possível alternativa na purificação e melhoria da qualidade da água destinada ao consumo humano.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16098 **Aparelho para melhoria da qualidade da água para consumo humano – Requisitos e métodos de ensaio**. ABNT, 1 ed., 34 p, 2012.
- CHENG, H., DASTGHEIB, S.A., KARANFIL, T. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons, **Water Research**, v.39, p.2281-2290, 2005.
- HAMBIDGE, A. Reviewing efficacy of alternative water treatment techniques. **Health Estate**, v.55, p.23-25, 2001.

HAMDAOUI, O., NAFFRECHOW, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorofenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal Hazard Materials**, v.147, p.381-394, 2007.

JUN, Y.; YI, L.; PENG, L.; HUIGANG, L.; MING, S.; SONGSHENG, Q.; ZINIU, Y. Study of the thermokinetic properties of copper (II) on *Escherichia coli* growth, **Biology Trace Elements Research**, v. 92, p. 61-70, 2003.

KIRAKOSYAN, G.; TRCHOUNIAN, A. Redox sensing by *Escherichia coli*: effects of cooper ions as oxidizers on proton-coupled transport, **Bioelectrochemistry**, v. 70, p. 58-63, 2007.

KLOMFAS, G; KONIECZNY, K. Fouling phenomena in unit and hybrid processes for potable water treatment. **Desalination**, v. 163, p. 311-322, 2004.

MOMBA, M.N.B., TYAFA, Z., MAKALA, N., BROUCKAERT, B.M, OBI C.L. Safe drinking water still a dream in rural areas of South Africa. Case Study: The Eastern Cape Province, **Water SA**, v.32, p.715-720, 2006.

MPENYANA-MONYATSI, L.; MTHOMBENI, N. H.; ONYANGO, M. S.; MOMBA, MAGGY N. B. Cost-effective filter materials coated with silver nanoparticles for the removal of pathogenic bacteria in groundwater. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.9, p.244-271, 2012.

NANGMENYI, G., XAO, W., MEHRABI, S., MINTZ, E., ECONOMY, J. Bactericidal activity of Ag nanoparticle-impregnated

fibreglass for water disinfection, **Journal Water Health**, v.7, p.657-663, 2009.

OH, W.-C. Properties of metal supported porous carbon and bactericidal effects, **Journal Industrial & Engineering Chemistry**, v.9, p.117-124, 2003.

RIVERA-GARZA, M., OLGUÍN, M.T., GARCÍA-SOSA, I., ALCÁNTARA, D., RODRÍGUEZ-FUENTES G. Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.39, p.431-444, 2000.

SU, F., LUO, M., ZHANG, F., LI, P., LOU, K., XING, X. Performance of microbiological control by a point-of-use filter system for drinking water purification. **Journal of Environmental Sciences**, v.21, p.1237-1246, 2009.

ZHAO, Y.; WANG, Z-Q.; ZHAO, X.; LI, W.; LIU, S-X. Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum impregnation, **Applied Surface Science**, v.266, 67-72, 2013.

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RAPADURA POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

¹RIBEIRO FILHO, N. M.*; ³ VIRGÍNIO, G. L.; ² BORGES, S. R. S.; ³ MENEZES, P. H. S.; ¹OLIVEIRA, M. R. T.

¹ Universidade Federal da Paraíba, Setor de Engenharia Rural/DSER/CCA/UFPB

² Universidade Federal da Paraíba, Mestranda do PPGCS/DSER/CCA/UFPB

³ Universidade Federal da Paraíba, Graduando em Engenharia Agrônômica/CCA/UFPB

Email: normandofilho@cca.ufpb.br *

RESUMO

A rapadura é um produto muito procurado por consumidores que apreciam seu sabor e suas qualidades nutricionais. Em função de suas qualidades nutricionais, a rapadura tem sido utilizada como complemento da alimentação de populações mais carentes, a partir de sua adição nas cestas básicas de alimentação e na merenda escolar. Este trabalho teve por objetivo otimizar o processo de produção de rapadura por planejamento experimental. A matéria-prima utilizada foi obtida nos engenhos Bujary e Monte Alegre localizados em Areia – PB. Foram realizadas as seguintes etapas: 1) Cálculo do rendimento; 2) Caracterização do caldo; e 3) Planejamento experimental ². O planejamento experimental ² com triplicata no ponto central, foi interpretado com o auxílio do programa STATISTICA® for Windows, versão 5.0. A extração do caldo da cana-de-açúcar apresentou rendimento de 60% de caldo, sólidos dissolvidos de 23°Brix e pH 5,5. Observa-se que, elevando o potencial hidrogeniônico deste caldo para 6,0 obteve-se uma rapadura com coloração marrom claro e teor de sólidos solúveis de 72°Brix. O pH próximo a 6,0 promove maior estabilidade para os açúcares cristalizáveis, aumentando a condição de glicose e frutose para sacarose.

Palavras Chaves: Rapadura, Cristalização; Qualidade.

1. INTRODUÇÃO

A Resolução - CNNPA n° 12, de 24 de julho de 1978, disponibilizada pela Gerência-Geral Alimentos, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária define rapadura como: "o produto sólido obtido pela concentração a quente do caldo de cana (*Saccharum officinarum* L.). Esta

possui como características ser fabricadas com matérias primas não fermentadas, isentas de matéria terrosa, parasitos, detritos animais e vegetais, sendo vedada a adição de essências, corantes naturais ou artificiais, conservadores e edulcorantes. É um produto sólido, de sabor doce, obtido pela concentração a quente do caldo da cana-de-açúcar, sua principal matéria-

prima. O produto, feito de mel de engenho, algumas vezes também chamado de "raspadura" (palavra provinda do verbo raspar), origina-se da crosta de açúcar presa às paredes das tachas, retirada pela raspagem e moldada como tijolos.

A rapadura é um produto muito procurado por consumidores que apreciam seu sabor e suas qualidades nutricionais. Contudo, poucos produtores ainda exploram este derivado da cana-de-açúcar, sendo que a maioria deles desenvolve esta atividade de maneira bastante empírica. Em função de suas qualidades nutricionais, a rapadura tem sido utilizada como complemento da alimentação de populações mais carentes, a partir de sua adição nas cestas básicas de alimentação e na merenda escolar, principalmente na região nordeste do Brasil.

A rapadura é um produto integral, sem refino, puro e passível de utilização equivalente à do açúcar. Zanten (1996) afirma que a rapadura dispõe de vitaminas essenciais que complementam a alimentação diária, sendo sua composição rica em vitaminas A, B, C, D e E, e sais minerais, como ferro, cálcio, fósforo, potássio e magnésio. Economicamente, a rapadura é o quarto produto do complexo canavieiro, sendo o açúcar, o álcool e a cachaça os produtos mais representativos. A rapadura se posiciona como produto de bem inferior, na medida que seu consumo diminui quando aumenta o poder aquisitivo dos consumidores. Diante do citado, o setor de produção de rapadura se encontra estagnado, necessitando de série de transformações de origem técnica e organizacional, visando a modernização do setor e a conquista de novos mercados. Algumas empresas

começam a tentar se adequar aos novos padrões de consumo, buscando novos referenciais de qualidade e implementando melhorias no processo produtivo e nas formas de apresentação da rapadura.

O processo de produção de rapadura é unicamente evaporativo, buscando a concentração e cristalização dos sólidos solúveis. Neste processo o caldo da cana-de-açúcar passa, inicialmente, por uma clarificação com cal apagada $[Ca(OH)_2]$, seguido da concentração e cristalização dos sólidos solúveis. Ambas as etapas são realizadas empiricamente a séculos, inexistindo quantificação de qualquer ponto do processo. Isso também contribui com a escassez de mão de obra para estas produções.

Conhecendo os fatores que podem influenciar em um determinado processo é possível otimizar uma produção, possibilitando resultados eficientes (altos rendimentos, produtividades e qualidade) utilizando-se de dados experimentais e aplicando-os a ferramentas computacionais que dispõem de avaliação estatística.

O uso de um planejamento fatorial experimental permite a otimização de processos e, no caso da cristalização de açúcares, possibilita a determinação das melhores condições operacionais de processamento das variáveis independentes como concentração de açúcares e quantificar adição de cal (BARROS NETO *et al.*, 2001). A importância do entendimento dos procedimentos realizados pelos softwares é fundamental para avaliação dos resultados obtidos.

Embora a cristalização seja uma operação unitária, pode-se estabelecer um paralelo com a reação química, pois ambas são governadas por leis cinéticas. Assim como no reator

químico, os parâmetros cinéticos de cristalização sofrem interação com diversas variáveis, influenciando o crescimento do cristizador (DERENZO, 1994).

Segundo Oetterer (2013), as propriedades dos açúcares estão diretamente relacionadas com a estrutura química deles e, portanto é com base nelas que é possível escolher qual açúcar ou carboidrato será utilizado para a fabricação de um determinado alimento. Principal propriedade para a indústria de alimentos. Pode ser provocada ou evitada. É desejável obter açúcar industrial ou refinado na forma cristalina. Assim, cristalização repetida significa menos impurezas. Um cristal tem forte ligação dos hidrogênios e o ponto de fusão é alto. O processo de cristalização da sacarose na indústria é exatamente o de purificação dela. Um exemplo da cristalização provocada é a rapadura, onde leva-se o caldo de cana, sob aquecimento a uma concentração de 70° Brix; com o resfriamento posterior a massa se solidifica devido a grande quantidade de cristais formados.

Planejamento fatorial é empregado para se obter as melhores condições operacionais de um sistema sob estudo, realizando-se um número menor de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização do processo (DE BARROS NETO *et al.*, 2003 & REIS, 1999). O planejamento fatorial determina que fatores têm efeitos relevantes na resposta e, também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores. Também, o planejamento fatorial permite medir as interações entre diferentes fatores. Essas interações são a principal componente de muitos processos de otimização. Sem o uso de

planejamentos fatoriais de experimentos, importantes interações de fatores não são detectadas e a otimização máxima do sistema pode levar mais tempo para ser alcançada (DE BARROS NETO *et al.*, 2003 & REIS, 1999).

Métodos de superfícies de respostas são utilizados para examinar as relações entre uma ou mais variáveis e um conjunto quantitativo de fatores experimentais. Esses métodos estatísticos são empregados após uma triagem dos fatores importantes, que geralmente é realizada previamente por um planejamento fatorial. Após isso, é preciso encontrar um dos níveis de fatores que otimizam a resposta (DE BARROS NETO *et al.*, 2003).

O presente trabalho teve por objetivo otimizar o processo de produção de rapadura por planejamento experimental.

2. METODOLOGIA

O presente experimento foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Produtos Agropecuários (LTPA) localizado no Departamento de Solos e Engenharia Rural (DSER) do Centro de Ciências Agrárias (CCA) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

2.1 Caracterização do Caldo e da Garapa

2.1.1 Extração do Caldo

A matéria-prima (cana-de-açúcar) foi obtida nos engenhos do município de Areia – PB, transportada para o Laboratório de Tecnologia de Produtos (LTPA). Para a extração do caldo, foi utilizada moenda manual modelo B120 Bx. O caldo foi acondicionado em recipiente de

plástico para efetuar a leitura do teor de sólidos solúveis.

2.1.2 Caracterização do Caldo

Para caracterização da garapa foram determinados sólidos solúveis, temperatura, pH e acidez.

2.1.3 Sólidos Solúveis (°Brix)

A leitura do °Brix foi feita de forma direta em um refratômetro INSTRUTHERM RT-280, segundo o procedimento descrito por BRASIL (2008).

2.1.4 Temperatura

Para efetuar a leitura da temperatura, se utilizou termômetro infravermelho ICEL MANAUS TD-950 com escala de -20°C até 275°C e resposta espectral 6-14µm.

2.1.5 pH

A leitura do pH foi feita de forma direta utilizando pHmetro digital TECNOPON mPA-210p, metodologia descrita por BRASIL (2008).

2.1.6 Acidez

Para obtenção da leitura da acidez se fez uso da metodologia descrita por BRASIL (2008).

2.2 Teste Preliminar

Neste foram fabricadas rapaduras no LTPA/CCA/UFPB, nas mesmas condições básicas que os engenhos Monte Alegre e Bujary produzem suas rapaduras. Este teste preliminar serviu para definição dos métodos analíticos a serem utilizados, para minimizar de possíveis erros e definir os parâmetros.

2.3 Planejamento Experimental

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para avaliar a influência das variáveis de processo. Os ensaios experimentais foram realizados de acordo com um planejamento fatorial 2^2 completo, com 4 pontos fatoriais (níveis ± 1), 3 pontos centrais (nível 0), totalizando 7 ensaios. Foram avaliadas as variáveis de entrada temperatura e pH (variáveis independentes) sobre as respostas de concentração de sólidos solúveis (variável dependente), ao final do processo de produção de rapadura. Para isso foi utilizado o programa STATISTICA for Windows, versão 5.0, constituindo em um planejamento experimental 2^2 com triplicata no ponto central.

A Tabela 1 mostra os níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^2 .

Tabela 1 -: Níveis das variáveis do planejamento fatorial 2^2

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
pH inicial	5,6	6,0	6,4
Temperatura (°C)	95	105	115

A Tabela 2 apresenta a matriz do planejamento utilizada nesse trabalho.

2.4 Anova

A análise estatística foi realizada através da ANOVA, com 5% em ordem para evolução de significância.

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2^2

Ensaio	pH	T
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

T – temperatura (°C)

2.5 Validação do modelo

Os modelos foram obtidos a partir de equações linear e quadrática e

a validação destes é a avaliação do conjunto de fatores respostas fenômeno lógicas, comportamento das superfícies de resposta e curvas de contorno, interações e influências observadas no gráfico de Pareto e fatores matemáticos como R^2 , erro percentual (P%) e significância estatística através da ANOVA.

3. RESULTADOS

A primeira etapa do trabalho envolveu a caracterização do caldo de cana-de-açúcar para definição dos componentes físico-químicos do caldo a fim de avaliar seu potencial e viabilidade para ser utilizado como meio para produção de rapadura.

A Tabela 3 apresenta os resultados da caracterização do caldo de cana-de-açúcar.

Tabela 3 - Caracterização do Caldo de cana-de-açúcar

	Temperatura	pH	TSS (°Brix)	Acidez
Caldo de cana-de-açúcar	27,2	5,50	23,00	0,60

TSS – Teor de Sólidos Solúveis

pH – Potencial hidrogeniônico

Acidez - dada em mg de ácido acético /100 mL de caldo

Na Tabela 3 observa-se que o teor de sólidos solúveis (°Brix) foi de 23 °Brix com acidez de 0,60 mg de ácido acético/100 mL e pH de 5,50 sendo característico das canas oriundas da região do Brejo Paraibano variando o potencial hidrogeniônico entre 5,3 à 5,8, apresentaram-se próximo ao ponto isoelétrico de estabilidade da sacarose ideal para cristalização e produção de rapadura.

A Tabela 4 apresenta os resultados do teste Experimental. Observado as condições iniciais e finais do processo em escala laboratorial,

obtivemos as condições de produção e rendimento do processo.

Considerando o caldo com teor de sólidos solúveis de 23 °Brix, obtivemos um rendimento de 18% de rapadura equivalente a 1,8 kg/10 litros de caldo.

O formato de rapadura tradicionalmente conhecido no Brasil é o formato retangular ou quadrado que varia de 25, 250 à 500 gramas. O estado do Ceará tem característica de produzir rapaduras de 1kg, tendo também como característica o formato retangular ou quadrado. O formato

arredondado, apresentado nas **Figuras 1A e 1B** são característicos de produções da Colômbia e Cuba. A

figura 1b, apresenta duas formas de apresentação para este produto.

Tabela 4 - Resultados do teste preliminar para produção de rapadura.

Condições iniciais do caldo				Condições finais do processo				
V caldo (L)	SS (°Brix)	pH	Acidez (mg de ácido acético/100 mL)	Rendimento Rapadura (kg)	Esborro (L)	pH rapadura	SS (°Brix)	H ₂ O Evaporada (L)
10	23	5,50	0,60	1,8	0,5	6,0	80	7,7

As **Figuras 1 e 2** apresentam as rapaduras produzidas e embaladas no Laboratório de Tecnologia de Produtos

Agropecuários (LTPA /DSER /CCA /UFPB).



Figura 1 - **A)** Rapadura produzida no LTPA em formato redondo; **B)** Rapaduras produzidas no LTPA em formato redondo, embalagens distintas.

3.1 Planejamento Experimental

A Tabela 5 apresenta os Resultados da Matriz do planejamento fatorial 2^2 .

Tabela 5 - Resultados da Matriz do planejamento fatorial 2^2

Ensaio	pH	T	SS
1	5,6	95	22
2	6,4	95	24
3	5,6	115	100
4	6,4	115	100
5	6,0	105	74
6	6,0	105	74
7	6,0	105	74

T – temperatura (°C)
SS – Sólidos Solúveis

A Tabela 5 mostra que no primeiro ensaio ao atingir a temperatura de 95°C com pH a 5,6, o SS alcança 22% de concentração de açúcares, enquanto que no segundo ensaio com a mesma temperatura, porém com pH 6,4, há um pequeno aumento no SS, isso mostra que o SS sofre influencia da variação do pH. Os ensaios 3 e 4 mostram que apesar da variação do pH e com mesma temperatura o SS não varia, atingindo seu máximo, como respostas a estas variáveis. Ao alcançarem essa temperatura, apesar da alta concentração dos sólidos solúveis, ocorre a degradação dos açúcares.

Bobbio e Bobbio (1992), afirma que o produto escuro chamado caramelo e resultante da reação de caramelização é um corante empregado em larga escala nos alimentos. Na caramelização, os produtos voláteis

formados resultam da degradação dos açúcares sem a intervenção dos aminoácidos como o que se observa nas reações de Maillard.

Ocorre também o escurecimento decorrente da caramelização.

De acordo com Fennema (2000), o escurecimento que se dá normalmente nos alimentos pelo calor é devido a uma reação química entre açúcares redutores e aminoácidos livres ou pertencentes a uma cadeia protéica. Esta reação é conhecida como reação de Maillard é, também, conhecida como escurecimento não enzimático.

Hamerski (2009) verificou o efeito das variáveis pH igual a 6,5, 8,0 e 9,0; tempo de reação variando entre 20, 40 e 60 min e temperaturas de 60, 70 e 80°C, no processo de clarificação do caldo-de-cana utilizando o gás carbônico e o hidróxido de cálcio como reagentes. A autora concluiu que a associação entre pH elevado (9,5), tempo de reação de 60 minutos e temperatura de 80°C resultaram em caldos clarificados.

Nos demais ensaios, ou seja, os pontos centrais, todos apresentando as mesmas condições de pH e temperatura. Observa-se que as respostas para esses ensaios foram exatamente iguais, atingindo 74% de concentração de sólidos solúveis. Isso possivelmente, deve-se a uma maior estabilidade dos carboidratos cristalizáveis na região de pH 6,0 e mantendo a coloração e consistência desejada para rapadura.

Na **Figura 8A**, observa-se de acordo com a variação das regiões que variam de faixa de verde mais escuro à faixas mais claras até amarelo e de mais claras de vermelho até as faixas mais intensas, existe um crescimento na quantidade de sólidos solúveis concentrados no meio. E que de acordo

com a **Figura 8B** que variando a condição do pH do processo não haverá variação na resposta em sólidos solúveis, mas apenas pela variação de temperatura. Este modelo não apresenta repostas ao fenômeno, já que pudemos

observar nos experimentos que houve influencia da variação de pH, assim como, da temperatura nas condições finais de obtenção do produto.

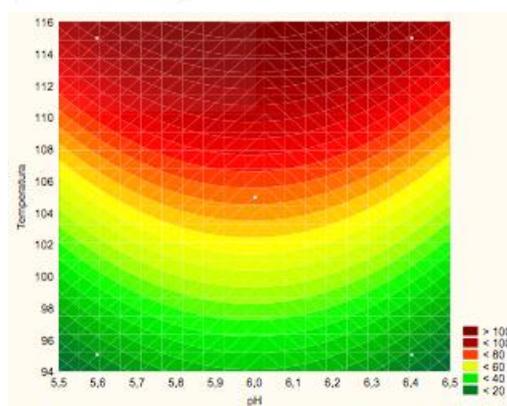
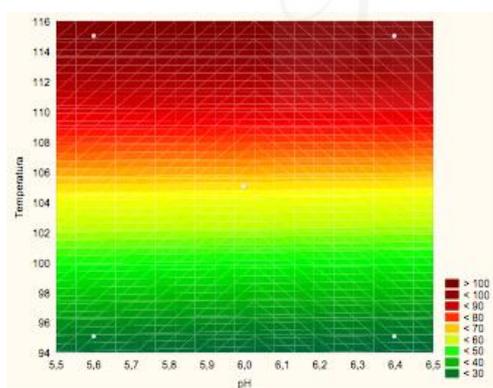
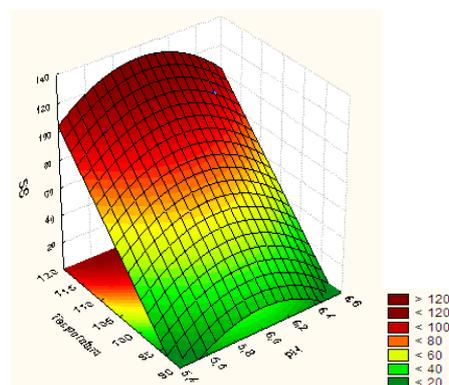
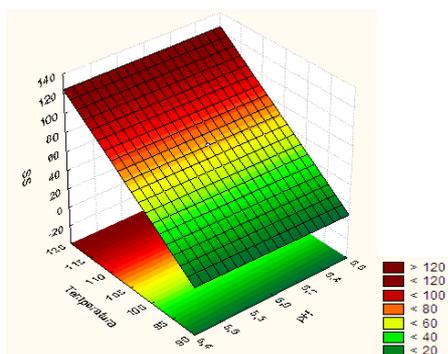


Figura 8 - Gráfico de: **A)** Superfície de resposta; e **B)** curvas de contorno para aplicação do Modelo Linear.

Figura 9 - Gráfico de: **A)** Superfície de resposta; e **B)** curvas de contorno para aplicação do Modelo Quadrático.

Considerando o modelo linear e caminhando sob a superfície de resposta e condições de contorno, observa-se a qualquer pH, para atingir a condição de rapadura com a temperatura entre 106 e 110°C. Nesta condição atingiremos, dentro das

condições estudadas e considerando no modelo linear um teor de sólidos solúveis entre 80 e 90%, assim como previsto na legislação vigente que prevê o valor mínimo de glicídios totais de 80%.

O uso de temperaturas mais elevadas acima de 110°C apresentou degradação do material.

Segundo Coultate (2004), quando os açúcares são aquecidos a temperaturas acima de 100°C, uma série completa de reações se processam, dando origem a uma ampla variedade de compostos aromatizantes, bem como a pigmentos escuros associados à caramelização.

Na **Figura 9A**, observa-se de acordo com a variação das regiões que variam de faixa de verde mais escuro à faixas mais claras até amarelo e de mais claras de vermelho até as faixas mais intensas, existe um crescimento na quantidade de sólidos solúveis concentrados no meio. E que de acordo com a **Figura 9B**, que junto com a **Figura 9A**, representa a formação de sólidos solúveis através da aplicação do modelo quadrático. Observa-se que com a variação do pH terá influencia na concentração dos sólidos solúveis, assim como a temperatura. A variação do potencial hidrogeniônico em regiões 5,6 e 6,4, mais baixas e mais altas de pH, respectivamente, apresentam uma maior necessidade de temperatura para concentração de sólidos solúveis. Outro fato importante é que na região de pH 5,6 apresenta uma coloração um pouco mais clara do produto, enquanto na região de pH 6,4 tende a ocorrer escurecimento do produto.

De acordo com as **Figuras 9A e 9B**, considerando o modelo quadrático, podemos obter um produto com pH mais baixo (5,6) ou mais alto (6,4) na região de temperatura de 110 à 113°C. Já a um pH de 6,0 ou região de potencial hidrogeniônico na região variando de 5,8 à 6,2 que é característico das produções do brejo paraibano, poderemos obter maior concentração de sólidos na condição de

rapadura com a temperatura entre 107 e 113°C. Nesta condição atingiremos, dentro das condições estudadas e considerando um modelo quadrático uma concentração de sólidos solúveis entre 80 e 90%, assim como previsto na legislação vigente que prevê o valor mínimo de glicídios totais de 80%.

O uso de temperaturas mais elevadas acima de 114°C apresentou degradação do material.

De acordo com Honig (1953) a decomposição da sacarose em meio básico é acompanhada pela formação de misturas indefinidas de substâncias em pequenas quantidades, com coloração escura e intensa, próxima à do café. Não existe uma relação estreita entre a formação de ácidos e a formação de substâncias coloridas. Entretanto, em média, a decomposição elevada de sacarose leva ao aparecimento de compostos coloridos e por sua vez a diminuição do pH leva a uma diminuição da decomposição alcalina, entretanto, para valores de pH inferiores a 7 começam as perdas de sacarose pelo processo de inversão.

Gleston e Vercellotti (2000) averiguaram o efeito do pH sobre a degradação da sacarose a açúcares brutos, e a formação de compostos coloridos utilizando modelos de simulação de sistemas industriais nas seguintes condições: temperatura igual a 100°C, concentração 65°Brix, em atmosfera de Nitrogênio e como agente titulante soluções de 0,05 a 3 mol/L de NaOH, por um período de 8 horas. Nestas condições o valor do pH variou entre 4,40 e 10,45. Encontraram valores mínimos de degradação da sacarose em pH variando entre 6,45 e 8,5, e formação mínima de cor entre os valores de pH de 4,40 e 7,00.

Na produção de açúcar clarificado a presença de açúcares

reduzidores no caldo é indesejada, pois estes são transformados em ácidos orgânicos escuros e coloridos em temperaturas próximas a 100°C e pH igual a 8 (SOUZA, 1988; OETTERER;

REGINATO-D'ARCE; SPOTO, 2006; CASTRO; ANDRADE, 2007).

Possivelmente a região de pH 6 seja a região de maior estabilidade para formação de cristais de açúcar.

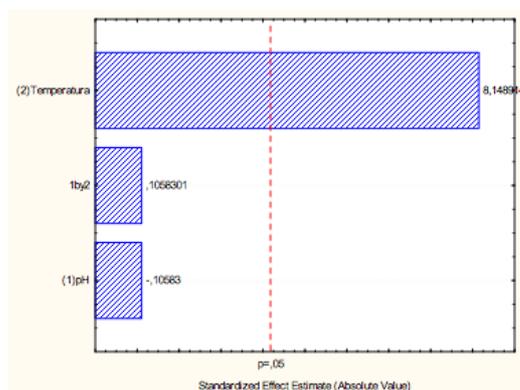


Figura 10 - Gráfico de Pareto para aplicação do Modelo Linear.

De acordo o gráfico de pareto da **Figura 10**, observa-se uma maior influencia da temperatura com a aplicação do modelo linear, não havendo influencia dos demais efeitos como pH e a interação temperatura-pH, estes não apresentando significância a nível de 5%. Já o gráfico de pareto gerado pelo modelo quadrático, apresentado na **Figura 11**, observa-se influência de todos os efeitos das variáveis avaliadas a nível de 5%, exceto a temperatura quadrática. Isto dá melhor condição de otimização fenomenológica para o modelo quadrático para as variáveis de entrada independentes pH e temperatura (T).

Segundo Payne (1989), o aumento de 10°C de temperatura a taxa de cristalização aumenta em 3,5 vezes.

A Tabela 6, apresenta os modelos gerados com aplicação de equações linear e quadráticas com seus respectivos R^2 e Significância à nível de 5%.

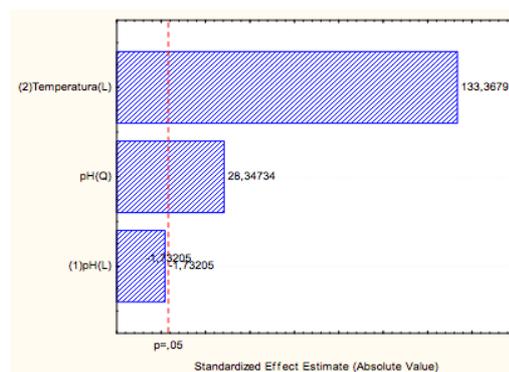


Figura 11 - Gráfico de Pareto para aplicação do Modelo Quadrático.

De acordo com a Tabela 6, ambos os modelos apresentam valores de R^2 acima de 0,9 e de acordo com os dados da ANOVA apresentam significância estatística a 5%. O modelo quadrático apresenta-se mais coerente à representação matemática e fenomenológica e pode descrever com segurança o processo fenomenológico de produção de rapadura diante das condições estudadas. Matematicamente, o modelo quadrático apresenta melhor valor de R^2 e menor valor de erro percentual. Este descreve com melhor exatidão o fenômeno ocorrido no processo e pode vir a prever outras condições de produção e pontos falhos para variação do processo.

Tabela 6 - Modelos gerados com aplicação de equações linear e quadráticas com seus respectivos R^2 e Significância a nível de 5%.

Modelos	Equações	R^2	Signifi cância (5%)	P (%)
Linear	$SS = -251,14 - 14,38 \cdot pH + 3,10 \cdot T + 0,13 \cdot pH \cdot T$	0,957	6,38	-3,97
Quadrático	$SS = -3135,25 + 936,25 \cdot pH - 78,13 \cdot pH^2 + 3,85 \cdot T$	0,997	1.786	0,29

4. CONCLUSÕES

A rapadura 100% natural deve ser produzida em pH entre 5,8 e 6,2, podendo ser considerado ponto ótimo ao pH 6,0, ficando sua temperatura de ponto ótimo entre 107 e 110°C garantindo a consistência e aparência de rapadura. O modelo quadrático prediz o fenômeno com exatidão e poderá ser predizer o ponto e as condições para tomada de decisão de possíveis mudanças no processamento.

5. NOMENCLATURA

pH - potencial hidrogênionico;
T - temperatura (°C);
SS - sólidos solúveis;
 R^2 - Coeficiente de determinação;
P(%) - Probabilidade.

6. REFERÊNCIAS

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**: Editora da Unicamp, Campinas-SP, 2001.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1992.

BRASIL. **CNNPA - Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos**. Resolução 12/33 de 1978, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) do Ministério da Saúde.

CASTRO, S. B. de; ANDRADE, S. A. **C. Tecnologia do Açúcar**. Recife: Universitária UFPE, 2007.

COULTATE, T.P. **Alimentos: a química de seus componentes**. 3ed. Porto Alegre: ARTMED, 2004.

DERENZO, S. **Estudo da cristalização de ácido adípico em batelada, por resfriamento e em escala de laboratório**. EPUSP, São Paulo, 1994 162p.

DE BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, Ed. da Unicamp: Campinas, 2003.

FENNEMA, O. R. **Química de los Alimentos**. 2ed. Zaragoza: Acribia S.A, 2000.

HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. 2009. 148p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

OETTERER, M. **Aula: mono e dissacarídeos - propriedades dos açúcares**. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba. Disponível em: <http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/Mono%20e%20Dissacarideos%20-%20Propriedades%20dos%20Acucares.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2013.

OETTERER, M.; REGINATO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de**

Ciência e Tecnologia de Alimentos. Barueri: Manole, 2006.

PAYNE, J.H. **Operações unitárias na produção de açúcar de cana**. Tradução Florenal Zarpelon. São Paulo: Nobel S.A., 1989.

REIS, C.; DE ANDRADE, J. C.; BRUNS, R. E.; **Quim. Nova**. 1999.

SOUZA, J. **Estudo da eficiência de alguns polieletrólitos utilizados na clarificação do caldo de cana**. 1988. 101p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1988.

7. AGRADECIMENTOS

Engenheiros Bujary e Monte Alegre por fornecer a matéria prima para o estudo.

PROJETO E VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DE ENERGIA SOLAR EM SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO POR ABSORÇÃO

A. H. Nicoletti, J. J. R. Damasceno*, L. G. M. Vieira

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
*email:damasceno@feq.ufu.br

RESUMO

A energia solar é uma fonte de energia renovável, limpa e necessária para vida no planeta, amplamente disponível durante todo o ano na maioria dos países. Por sua vez, os ciclos de absorção são capazes de proporcionar baixas temperaturas ("frio") a partir de uma fonte de calor, diferentemente dos ciclos por compressão que as mantêm a partir do fornecimento de energia mecânica ao sistema. Assim, uma maneira sustentável para a climatização de ambientes domésticos e comerciais seria a utilização da energia solar como fonte de calor para a refrigeração mediante um ciclo de absorção. Isto posto, este trabalho teve como principal objetivo projetar um sistema de concentração solar de modo que o calor captado pudesse servir como fonte quente de um *chiller* disponível comercialmente. O projeto consistiu em calcular a área espelhada e o comprimento da tubulação receptora dos concentradores solares (tipo linear) necessários para atender a demanda de um *chiller* de absorção comercial capaz de manter um ambiente de 1791 m² à temperatura de 23°C. De acordo com os principais resultados, pôde-se observar que para atender a demanda energética mencionada anteriormente, seriam necessários 10 módulos de concentração solar, cada qual com aproximadamente 120 m² de área espelhada e 54 m de comprimento para o tubo receptor. Observou-se ainda que, apesar do custos de aquisição e instalação serem maiores para o sistema aqui proposto, o acoplamento dos concentradores solares a um *chiller* de absorção leva a custos operacionais relativamente menores quando comparados aos da refrigeração convencional (compressão), podendo haver a respectiva compensação a partir do 5º ano de operação.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos grandes desafios da humanidade é suprir o fornecimento energético nos vários setores em desenvolvimento no mundo moderno. Neste contexto, o estudo da energia solar destaca-se, pois se trata de um recurso natural energético, cuja fonte (o sol) é, indubitavelmente, gratuita e inesgotável. Em particular, devido à localização geográfica e extensão territorial, o

Brasil é um país com enorme potencial para tirar proveito da excelente taxa de radiação que recebe diariamente.

Um dos poucos empecilhos para a disponibilidade desta forma de energia seria a intermitência do fornecimento que se dá em função do período noturno ou de eventuais dias chuvosos ou de nebulosidade considerável, mas que é praticamente minimizada frente aos benefícios ambientais

que ela proporciona (KREIDER e KREITH, 1981).

Uma forma de aproveitar esta insolação é a respectiva captação em placas solares ou concentradores solares para posterior utilização em ambientes industriais, comerciais ou residenciais (SIQUEIRA et al., 2011).

A energia solar representaria, sob a óptica termodinâmica, uma fonte quente e, portanto, serviria para inúmeras aplicações técnicas, além do aquecimento, como por exemplo sua destinação para gerar "frio" mediante a utilização de *chillers*.

Um *chiller* é uma máquina térmica que tem por objetivo arrefecer água ou algum outro fluido através de um ciclo termodinâmico (HEROLD et al. 1996). A depender de como a energia é fornecida para a viabilidade do ciclo termodinâmico, os *chillers* podem ser classificados como de Compressão, de Adsorção e de Absorção, sendo esta última modalidade a de interesse para o presente trabalho (STOECKER e JONES, 1985).

Os sistemas de Refrigeração por Absorção são ciclos de refrigeração operados a calor, onde um fluido *absorvente* (secundário) na fase líquida é responsável por absorver um fluido *refrigerante* (primário), na forma de vapor. Atualmente, os binômios absorvente/refrigerante mais consagrados e utilizados no mercado são H_2O/NH_3 , $H_2O/NH_3/H_2$ e $H_2O/LiBr$.

De maneira bem simplificada, pode-se constatar que um sistema de Refrigeração por Absorção é geralmente constituído por 4 módulos: Absorvedor, Gerador, Condensador e Evaporador. Em linhas gerais, é no Gerador que o calor advindo de alguma fonte deve ser fornecido ao *chiller*, ao passo que é no Evaporador que o *chiller* retira calor do meio em que se deseja resfriar.

Neste tipo de refrigeração, a energia responsável por operar o ciclo é

majoritariamente térmica (VAN WYLEN e SONNTAG, 1976). Água quente, vapores e gases de combustão, são alguns das fontes de calor que podem ser aproveitadas para operar o Gerador do *chiller*, oriundos do calor advindo de processos industriais, cogeração, energia solar ou queima direta de compostos orgânicos (biomassa, biodiesel, gás natural, biogás).

Isto posto, este trabalho teve como principal objetivo realizar o dimensionamento da área espelhada e do comprimento de tubulação necessários a um concentrador solar para captar energia solar, a fim de suprir a demanda energética de um *chiller* industrial por absorção. Objetivou ainda, fazer o levantamento dos custos de instalação e operação de um sistema constituído pelo acoplamento de um *chiller* (absorção) com concentradores solares, comparando-o com os advindos de um sistema de refrigeração tradicional (compressão).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 *Chiller* de Absorção

Inicialmente, desejava-se realizar um projeto de pequena capacidade, porém os fabricantes de *chillers* de absorção produzem equipamentos visando à realidade industrial, pois seu emprego é geralmente feito em integração energética de plantas que trabalham com altos fluxos de energia.

Para cumprir os objetivos lançados neste trabalho, foi adotado como referência o menor *chiller* de absorção industrial comercializado pela *York by Johnson Controls*, com capacidade de refrigeração de 350 kW ou 100 TR, cujas condições operacionais mais relevantes estão na Tabela 1. Vale mencionar que 1 TR equivale ao calor latente de 12000 Btu/h necessários para derreter 1 tonelada de gelo.

Tabela 1 - Dados operacionais do *chiller* de absorção.

Utilidades	T_E/T_S (°C)	Vazões
H ₂ O (gelada)	15/10	60 t/h
H ₂ O (quente)	95/85	37 t/h

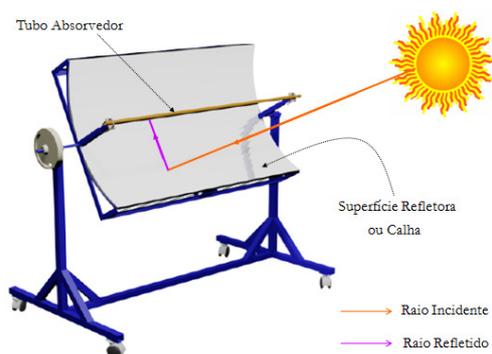
Fonte: York by Johnson Controls

O *chiller* escolhido neste trabalho utiliza água quente à 95°C, cujo patamar de temperatura é perfeitamente factível de ser obtido em concentradores solares. Assim, a vazão mássica de 37 t/h foi a empregada para se projetar a área espelhada e comprimento dos tubos dos concentradores solares.

2.2 Concentrador Solar

O tipo de concentrador solar pretendido por este trabalho foi do tipo calha parabólica, também denominado de foco linear. Uma representação esquemática deste aquecedor pode ser observada na Figura 1, com destaques especiais ao tubo receptor e a calha refletora.

Figura 1 - Representação esquemática de um concentrador solar do tipo calha.



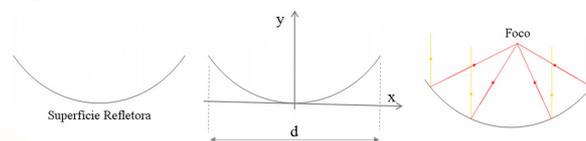
Fonte: Prado et al. (2012)

Neste trabalho, foi adotada como superfície refletora aquela cujo corte proporcionava uma parábola do tipo $y = ax^2$, com uma distância "d" entre as pontas,

conforme representação esquemática mostrada na Figura 2 ($a = 0,40 \text{ m}^{-1}$).

Para o cálculo da área espelhada e comprimento necessários para aquecer a massa de 37 t/h de água de 85°C até 95°C, a fim de atender a demanda do Gerador do *chiller*, foi necessário o conhecimento do fluxo de energia (R) e velocidade dos ventos provavelmente presentes na localidade de instalação dos concentradores solares.

Figura 2 - Representação esquemática da curvatura da superfície refletora representada em corte.



Fonte: Prado et al. (2012)

Para tanto, a localidade considerada para a instalação dos concentradores solares foi o *Campus* Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, cujos valores médios observados no período de um ano, a contar de julho de 2012, foram de aproximadamente 543 W/m^2 e $4,17 \text{ m/s}$, conforme a base de dados disponibilizada pelo INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) acerca deste lugar.

Cumprir mencionar que devido ao fato da vazão mássica de água quente ser relativamente alta (37 t/h), foi convencionado que tal vazão seria dividida para 10 módulos de concentradores solares que trabalhariam em paralelo, cabendo a cada um deles uma parcela individual de 3,7 t/h.

As perdas de calor por convecção e radiação, ao longo do tubo metálico receptor pintado de cor preta, foram contabilizadas pela Lei de Resfriamento de Newton e Lei de Stefan-Boltzmann, conforme mostram as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$q = hA(T - T_{\infty}) \quad (1)$$

$$q = \sigma A (T^4 - T_\infty^4) \quad (2)$$

O coeficiente convectivo de transferência de calor (h) do lado externo da tubulação foi estimado pela correlação de Churchill e Bernstein (1977), consignada na Equação 3, cujas propriedades físicas do fluido foram avaliadas na temperatura média de 363,15 K. Em se tratando do lado interno da tubulação, devido ao regime de escoamento estabelecido (turbulento), esta resistência térmica convectiva interna foi negligenciada.

$$Nu = 0,3 + \frac{0,62 Re^{1/2} Pr^{1/3}}{\left[1 + \left(\frac{0,4}{Pr}\right)^{1/3}\right]^{1/4}} + \left[1 + \left(\frac{Re}{282000}\right)^{5/3}\right]^{4/5} \quad (3)$$

A partir dos conceitos mencionados anteriormente, a temperatura média do fluido [T(z)] ao longo do comprimento do tubo receptor (z), foi estimada mediante a solução numérica da equação diferencial gerada a partir de um Balanço de Energia proposto por Prado et al. (2012), cuja representação se fez pelas Equações 4 e 5.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\pi D}{Mc_p} \left[\frac{R}{\pi} \left(\frac{d}{D} \right) - h(T - T_\infty) - \sigma(T^4 - T_\infty^4) \right] \quad (4)$$

A condição inicial e final observadas para a Equação 4 foram respectivamente as apresentadas na Equação 5 e 6.

$$T(0) = 358,15 \text{ K } (85^\circ \text{C}) \quad (5)$$

$$T(L) = 368,15 \text{ K } (95^\circ \text{C}) \quad (6)$$

A Equação 4 (Balanço de Energia) foi resolvida numericamente no *software* Maple[®],

aplicando o conceito de diferenças finitas com um passo de integração de 0,001 m.

Assim, o comprimento de tubulação (L) necessário para atender a demanda do *chiller* foi estimado quando a temperatura na Equação 4 atingiu exatamente o valor de 95°C.

Uma vez conhecidos o comprimento total da tubulação (L), a distância entre as pontas da parábola (d = 2 m) e o parâmetro da concavidade (a = 0,40 m), foi possível estimar a área de topo da superfície refletora (A_T), a área espelhada da calha (A_E) e a distância focal (F) no qual a tubo absorvedor deve ser instalado, segundo a metodologia apresentada por Prado et al. (2012), podem ser obtidos pelas Equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$A_T = dL \quad (7)$$

$$A_E = \frac{L}{a} \left\{ \frac{ad}{2} \sqrt{1 + (ad)^2} + \frac{1}{2} \ln \left(ad + \sqrt{1 + (ad)^2} \right) \right\} \quad (8)$$

$$F = -tg \left\{ \frac{\pi}{2} + 2arctg [2ax_0] \right\} + y_0 \quad (9)$$

De acordo com o mercado, o custo de construção de um aquecedor solar do tipo calha gira em torno de R\$ 250,00/m². Já os custos com energia elétrica para acionar eventuais dispositivos elétricos foram admitidos no patamar de R\$ 267,00/MWh, conforme tarifa vigente da Companhia de Energia Elétrica de Minas Gerais (CEMIG) para o ano de 2013.

2.3 Bomba

Para ocorrer o escoamento da água que é aquecida pelo concentrador, há a necessidade de bombeamento. Como serão feitos dez conjuntos iguais de concentradores, optou-se por utilizar apenas uma bomba para todo o conjunto, pois desta forma o custo de

aquisição do equipamento é menor e uma vez que o custo não varia de forma linear com a potência. A potência de bombeamento foi estimada a partir da utilização da Equação de Bernoulli combinada com a Equação de Darcy-Weisbach, representada pela Equação 10. Já o fator de atrito foi estimado por intermédio da Equação de Colebrook-White (Equação 11).

$$P_B = f \frac{M}{\rho} \frac{1}{\eta} \frac{L}{D} \frac{v^2}{2g} \quad (10)$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left[\frac{1}{3,7} \frac{\varepsilon}{D} + \frac{2,51}{Re \sqrt{f}} \right] \quad (11)$$

2.4 Cálculo da Área a Ser Refrigerada

Para o cálculo aprimorado da área a ser refrigerada, seguiu-se a norma técnica NBR 5858 da ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Esta estimativa depende de muitos fatores como o tipo de cobertura do local, o tipo de pavimento, a localização do ambiente a ser climatizado dentre outros. Porém, segundo os fabricantes de ar condicionado, estima-se que para cada metro quadrado de uma construção cujo pé-direito seja de 3 m, é necessária uma potência de aproximadamente 670 Btu/h para manter o ambiente à temperatura de 23°C.

3 RESULTADOS

Da solução numérica do Balanço de Energia, verificou-se que para o fluido ser aquecido de 85 para 95°C, era necessário haver 49,3 m de tubos de cobre em cada um dos 10 módulos de concentração solar. Considerando um fator de segurança na ordem de 10%, o comprimento final da tubulação (L) para atender a todos os módulos foi de 542,3 m.

Para cada um dos módulos de Concentrador Solar, a partir do comprimento

avaliado anteriormente (L), foi possível avaliar a sua área de topo, bem como a área da calha refletora, cujos valores estimados foram 108,46 e 119,30 m², respectivamente. A distância focal para a instalação da tubulação de cobre foi de 42,53 cm da base da calha. A partir dos cálculos pertinentes ao bombeamento, foi possível constatar que, para suprir a alimentação dos 10 módulos de concentração solar, seria necessária uma bomba de 2 HP.

De acordo com as instruções da *York by Johnson Controls* referente ao *chiller* adotado neste trabalho, combinadas com a norma NBR 5858 da ABNT, foi possível estimar que este equipamento seria capaz de manter uma área refrigerada à 23°C de aproximadamente 1791 m².

De acordo com a mesma empresa citada anteriormente, um *chiller* de absorção com capacidade de refrigeração de 100 TR custaria R\$ 265.000,00 (orçamento de 2013). Neste valor já estariam inclusos os custos de instalação, frete (São Paulo à Uberlândia) e instrumentação do equipamento. Como a área refletora de todos os concentradores contabiliza 1193 m², o valor total do investimento para os concentradores solares alcançaria o valor de R\$ 298.250,00. No que tange ao custo com aquisição da bomba de alimentação dos concentradores solares, foi verificado que o valor desembolsado seria de R\$ 1.200,00.

De acordo com levantamento feito na localidade de Uberlândia, o valor médio de um tanque térmico de 3 m³ com aquecimento elétrico secundário e com instalação inclusa seria de R\$ 9.000,00.

Somando-se estes custos, ter-se-ia o valor total do projeto estimado em R\$ 573.450,00 para aquisição e instalação do *chiller* de absorção acoplado aos concentradores solares. Tanto os concentradores solares quanto o *chiller* de absorção requerem um baixo consumo de

energia elétrica, geralmente para circular os fluidos por algumas de suas partes componentes. Neste aspecto, de acordo com as informações técnicas deste tipo de sistema, ter-se-ia um custo mensal de energia elétrica de aproximadamente R\$ 712,00.

Para viabilizar a comparação dos dois sistemas de refrigeração (absorção e compressão), fez-se também um levantamento dos custos de aquisição e operação de um *chiller* por compressão.

O custo de aquisição do equipamento convencional (*chiller* de compressão) do mesmo fabricante do *chiller* de absorção (*York by Johnson Controls*), com mesma capacidade de refrigeração, seria de R\$ 187.000,00, sendo, portanto, 1/3 dos investimentos requeridos na hipótese da aquisição do *chiller* de absorção.

Todavia, em se tratando dos custos operacionais do *chiller* de compressão com energia elétrica, o valor mensal seria substancialmente maior do que o verificado para o *chiller* de absorção, requerendo a rubrica mensal de R\$ 8.477,00.

Assim, comparando as duas modalidades de refrigeração, o valor a mais desembolsado para a aquisição do *chiller* de absorção (R\$ 386.450,00), poderia ser amortizado em aproximadamente 50 meses frente ao valor operacional economizado mensalmente com energia elétrica (R\$ 7.765,00).

Assim, o acoplamento entre o *chiller* de absorção e os aquecedores solares mostrar-se-ia tecnicamente viável e representaria uma iniciativa interessante, um quebra de paradigmas e uma postura ambientalmente correta.

4 CONCLUSÕES

De acordo com o estudo executado neste trabalho, foi possível verificar que uma área predial de 1800 m² pode ser mantida à

temperatura de 23°C por um *chiller* de absorção de 10 TR. Nesta condições operacionais, a demanda de calor pelo *chiller* de absorção pode ser suprida por um sistema de concentração solar, compostos por 10 módulos, com cada qual dotado de 120 m² de calha refletora, 54 m de tubo receptor e 42,52 cm de distância focal.

Observou-se que, apesar de ser um investimento inicial relativamente alto, a utilização de um *chiller* de absorção acoplado a concentradores solares do tipo calha seria uma opção técnica viável e interessante devido ao seu baixo consumo de energia elétrica (custos operacionais) quando comparado à refrigeração tradicional (compressão). Em face disto, verificou-se que o investimento inicial pode ser amortizado e recuperado em aproximadamente 50 meses de operação. Além disso, representaria uma mudança de paradigma e, certamente, traria benefícios ao meio ambiente.

NOMENCLATURA

- a: coeficiente da concavidade da calha [m⁻¹]
- A: área de troca térmica [m²]
- A_T: área de topo do concentrador solar [m²]
- A_E: área espelhada da calha do concentrador solar [m²]
- c_p: calor específico do fluido de aquecimento [J/kg.K]
- d: distância entre as pontas da calha refletora [m]
- D: diâmetro da tubulação do concentrador [m]
- f : fator de atrito [-]
- F: distância do eixo da parábola até o ponto focal [m]
- g: aceleração da gravidade [m/s²]
- h: coeficiente convectivo externo [W/m²K]
- L: comprimento do tubo concentrador [m]
- M: taxa mássica de fluido no tubo concentrador [kg/s]
- Nu: número adimensional de Nusselt [-]
- P_B: potência de bombeamento [W]
- Pr: número adimensional de Prandtl [-]
- q: taxa de calor convecção [W]
- R: taxa de radiação média em Uberlândia [W/m²]
- Re: número adimensional de Reynolds [-]
- T: temperatura do líquido no interior do tubo [K]
- T_E: temperatura da água que entra no *chiller* [K]
- T_S: temperatura da água que sai do *chiller* [K]
- T_∞: temperatura do meio ambiente [K]
- v: velocidade média do fluido de aquecimento [m/s]

x_0 : abscissa da curva parabólica [m]
 z : dimensão axial [m]
 y_0 : ordenada da curva parabólica [m]
 ε : rugosidade absoluta da tubulação [m]
 η : eficiência da bomba
 μ : viscosidade dinâmica do fluido [kg/m.s]
 ρ : densidade do fluido [kg/m³]
 σ : constante de Stefan-Boltzmann [W/m²K⁴]

REFERÊNCIAS

CHURCHILL, S. W.; BERNSTEIN, J. Heat Transfer, 99, 300, 1977.

HEROLD, K. E.; RADERMACHER, R.; KLEIN, S. A. **Absorption chillers and heat pumps**. Boca Raton: CRC, 1996.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. Transferência de Calor e Massa. LTC. 5^a ed. 2003.

KREIDER, J. F.; KREITH, F. **Solar Energy handbook**. EUA, 1981.

PRADO, G.O.; AROUCA, A.M.M.; VIEIRA, L.G.M. ; DAMASCENO, J.J.R. **Utilization of Solar Energy as Heat Source. Materials Science Forum**. Vols. 727-728, pp 114-118, 2012.

SIQUEIRA, D. A.; VIEIRA, L. G. M.; DAMASCENO, J. J. R. **Analysis and performance of a low-cost solar heater**. Renewable Energy, v. 36, p. 2538-2546, 2011.

STOECKER, W. F.; JONES, J. W. **Refrigeração e ar condicionado**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1985.

VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da termodinâmica clássica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1976.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, ao CNPq e à PETROBRAS pelo apoio técnico-financeiro destinado à execução, apresentação e publicação deste trabalho.

AValiação DO COMPORTAMENTO TéRMICO DA PIRÓLISE LENTA DO OURIÇO DE SAPUCAIA (*LECYTHIS PISONIS*) ATRAVÉS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Y.J.R.ORDONEZ, K.TANNOUS*

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
e-mail: yesid@feq.unicamp.br; *katia@feq.unicamp.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi analisar um resíduo amazônico (ourião da castanha sapucaia), como combustível sólido em processo de termoconversão. A decomposição térmica do resíduo foi estudada através da análise termogravimétrica (TGA) e de sua derivada (DTG), em atmosfera de nitrogênio, visando a determinação da energia de ativação aparente da reação de pirólise. A energia de ativação foi obtida aplicando os métodos integrais de Ozawa-Flynn-Wall (1965, 1966) e Coats-Redfern (1965) modificado por Burnham e Braun (1999). Diferentes taxas de aquecimento foram utilizadas (5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min e 40 °C/min) a fim de comparar o comportamento térmico da amostra ($d_p = 497,3 \mu\text{m}$) na faixa de temperatura entre 25 °C e 900 °C. Os resultados de TGA mostraram que, com o aumento da taxa de aquecimento (5°C/min, 10°C/min e 20°C/min), a decomposição térmica da biomassa é mais lenta, decompondo nas temperaturas de 525°C, 620°C, 730°C, respectivamente. Para a taxa de 40°C/min observou-se um resíduo de 15% de massa ao final dos 900°C. A curva de DTG mostrou um pico entre 200 °C e 470 °C supostamente relacionado à decomposição térmica da hemicelulose e celulose da biomassa. Os resultados obtidos da energia de ativação aparente variaram entre 141,4 kJ/mol-155,38 kJ/mol e 138,8 kJ/mol-153,2 kJ/mol com os métodos Ozawa-Flynn-Wall e de Coats-Redfern modificado, respectivamente. Estes resultados permitiram obter uma melhor compreensão do comportamento térmico da pirólise do ourião da castanha sapucaia.

1 INTRODUÇÃO

A castanha sapucaia é uma árvore pertencente à família *Lecythidaceae*, a mesma a qual pertence à castanheira-do-brasil. Esta árvore é característica de florestas pluviais atlânticas, podendo atingir até 30 metros de altura e diâmetro do tronco de 1 m, com folhas simples de até 0,15 m de comprimento que quando jovem têm coloração rosa e posteriormente verde. Sua distribuição estende-se desde o Ceará até o Rio de Janeiro,

com maior concentração no sul da Bahia e no norte do Espírito Santo, além da Região Amazônica, onde é encontrada naturalmente (NASCIMENTO, 2012).

Seu fruto conhecido como castanha de sapucaia, sapucainha, pau de cachimbo, papo de anjo, fruta de cotia e fruta da lepra, caracteriza-se por apresentar forma arredondada semelhante a uma urna, com casca rígida e de aparência lenhosa, tendo sua abertura através de um opérculo onde libera

as sementes (castanhas) comestíveis e saborosas (NASCIMENTO, 2012).

A análise termogravimétrica (TG) é a técnica comumente utilizada para estudar a decomposição térmica de substâncias em fase sólida. O princípio básico da TG é a medição da mudança no peso de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em uma atmosfera controlada (CAI et al., 2013). Esta análise tem sido utilizada para diversos materiais, desde a década de 50, onde alguns pesquisadores (DOYLE, 1961; OZAWA, 1965; COATS-REDFERN, 1965; FLYNN-WALL, 1966) observaram a cinética da reação de decomposição e obtenção dos parâmetros cinéticos. Estes métodos assumem a reação de decomposição como uma reação global, ou seja, uma reação de uma única etapa. Nos últimos quarenta anos, com o aumento das pesquisas em biomassas, a análise termogravimétrica tem sido utilizada para o estudo de sua decomposição térmica. Yao et al. (2008) determinaram a energia de ativação utilizando o método de Ozawa-Flynn-Wall (1965, 1966), para 10 biomassas diferentes (bagaço de cana, bambu, fibra do algodão, cânhamo, juta, kenaf, casca e palha de arroz, madeira de bordo e de pinheiro) e para as taxas de aquecimento entre 2 e 15°C/min, onde obtiveram energias de ativação entre 160 kJ/mol e 170 kJ/mol.

Em vista disso, o objetivo desta pesquisa foi analisar a decomposição térmica do ouriço da castanha sapucaia utilizando a termogravimetria e sua derivada, bem como estimar a energia de ativação aplicando os métodos cinéticos de Ozawa-Flynn-Wall (1965, 1966) e Coats-Redfern (1965) modificado por Burnham e Braun (1999).

2 EXPERIMENTAL

2.1 Matéria-Prima

A biomassa selecionada neste trabalho é um resíduo proveniente do consumo das

sementes da castanha sapucaia, os quais estão fortemente presentes na dieta da população da região norte do Brasil. Os resíduos foram coletados no perímetro urbano e rural da cidade de Parintins/AM, devido sua disponibilidade.

A biomassa foi moída por bateladas de 50 g durante 30 s em um moinho de martelo (Tigre S.A., CV2, Brazil) e separada mediante peneiramento (peneiras Produtest). O diâmetro médio de Sauter foi 497,3 μm . Nascimento (2012) apresenta o detalhamento desta análise.

2.2 Equipamento Experimental

Uma balança termogravimétrica (Shimadzu, TGA-50, Japão) foi utilizada para a obtenção das curvas termogravimétricas (TGA/DTG), onde detecta perdas de massa da ordem de 0,0001 mg. Nitrogênio (99,996% de pureza) foi utilizado como gás inerte a uma vazão de 50 mL/min. O equipamento foi purgado com nitrogênio por 10 minutos antes de cada experimento, para assim eliminar qualquer amostra de ar, evitando assim a oxidação (combustão).

As amostras foram instaladas em um porta-amostra de platina (6 mm de diâmetro interno e 2,5 mm de altura), utilizando um peso inicial da amostra de 10,0 \pm 0,5 mg.

O aumento de temperatura foi controlado desde 29,2°C \pm 4,5°C até 898,4°C \pm 1,9°C, com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40°C/min. A taxa de aquisição do equipamento foi programada para as medições do peso da amostra a cada 5 segundos.

2.3 Processamento e Análise dos Dados

As curvas de TG e DTG foram obtidas utilizando o programa TA-50WS da empresa Shimadzu Corporation (Nascimento, 2012).

As energias de ativação foram determinadas aplicando os métodos cinéticos, descritos a seguir com ajuda de planilha MS

Excel 200.

3. MODELOS CINÉTICOS E CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

A análise termogravimétrica é amplamente utilizada para o cálculo dos parâmetros cinéticos, sendo estes: energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação. O cálculo da energia de ativação foi realizado utilizando dois métodos cinéticos integrais, Ozawa-Flynn-Wall (1965, 1966) e Coats-Redfern (1965) modificado por Burnham e Braun (1999). Estes métodos assumem a taxa de conversão ($d\alpha/dt$), conforme a Equação 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

onde: k é a constante da taxa de reação e $f(\alpha)$ é o mecanismo da reação de decomposição da biomassa.

A conversão, α , da biomassa foi calculada pela Equação 2:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad (2)$$

onde: w_0 , w_t e w_f são os pesos da biomassa no início, num certo tempo, e no final da análise, respectivamente.

Segundo Arrhenius, a constante da taxa de conversão, k , é dada pela Equação 3:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

onde: A é o fator pré-exponencial, E a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura absoluta.

Combinando a Equação 1 e a Equação 3, obtemos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

Sendo que a temperatura da amostra é controlada por uma taxa de aquecimento constante, $\beta = dT/dt$, então a taxa de conversão pode ser avaliada em função da temperatura, a qual é dependente do tempo de aquecimento. Portanto, a taxa de reação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

Integrando a Equação 5 de uma temperatura inicial, T_0 , correspondendo a uma conversão α_0 , até uma temperatura final de processo T_f , correspondendo a uma conversão α_f , obtêm-se a Equação 6:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_f} d\alpha/f(\alpha) = (A/\beta) \int_{T_0}^{T_f} \exp(-E/RT) dT \quad (6)$$

Assumindo que não acontece nenhuma reação às baixas temperaturas, entre 0 e T_0 , então se considera que a conversão α_0 é igual zero (Equação 7):

$$\int_0^{\alpha_f} d\alpha/f(\alpha) = (A/\beta) \int_{T_0}^{T_f} \exp(-E/RT) dT \quad (7)$$

A solução da integral do lado esquerdo, é conhecida como $g(\alpha)$, e depende do mecanismo de reação e da conversão.

3.1 Modelos Cinéticos Integrais

Os métodos cinéticos integrais são aqueles que envolvem uma solução aproximada da integral do lado direito na Equação 7, assumindo uma função $p(x)$, como mostrado nas Equações 8 a 10:

$$\frac{A}{\beta} \int_0^{T_f} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \Phi \quad (8)$$

$$\Phi = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (9)$$

$$p(x) = \left\{ -\frac{\exp(x)}{x} + \int_{-\infty}^x \left(\frac{\exp(x)}{x} \right) dx \right\} \quad (10)$$

onde: $x = -E/RT$.

3.1.1 Método Cinético de Coats-Redfern (1965) modificado por Burnham e Braun (1999)

O método de Coats-Redfern (1965) é baseado numa expansão assintótica (Equação 11) para obter uma solução aproximada da função $p(x)$ (Equação 10). Os autores observaram que, analisando até o segundo termo da expansão, é possível calcular sem afetar os resultados.

$$p(x) = \exp\left(\frac{x}{x^2}\right) \left(1 + \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} + \frac{4!}{x^3} + \dots \right) \quad (11)$$

Fazendo $x = -E/RT$, obtêm-se a Equação 12:

$$p\left(-\frac{E}{RT}\right) = \left(\frac{R^2 T^2}{E^2}\right) \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

Combinando a Equação 12 e a Equação 9, bem como rearranjando os termos, obtêm-se a Equação 13, a qual representa finalmente o método de Coats-Redfern (1965).

$$\frac{g(\alpha)}{T^2} = \frac{AR}{\beta E} \left[\left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

Burnham e Braun (1999) propuseram uma modificação deste modelo, conforme a Equação 14:

$$\frac{\beta}{\left[T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]} = \frac{AR}{g(\alpha)E} \left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \quad (14)$$

Aplicando logaritmo natural na Equação 14 e rearranjando os termos, obtêm-se a Equação 15, a qual representa o modelo de Coats-Redfern modificado.

$$\ln \left\{ \frac{\beta}{\left[T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]} \right\} = \ln \left[\frac{AR}{g(\alpha)E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

A Equação 15 é uma função linear e a energia de ativação foi determinada construindo a curva de $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$, onde o coeficiente angular, a , está relacionado com a energia de ativação através da Equação 16.

$$E = a * R \quad (16)$$

3.1.2 Método Cinético de Ozawa-Flynn-Wall (1965, 1966)

Este método cinético foi desenvolvido independentemente por Ozawa (1965) e Flynn e Wall (1966). Este método é baseado na solução aproximada da função $p(x)$ obtida por Doyle (1961), mostrada na Equação 17, usando $x \geq 20$ como restrição ($x = E/RT$). Flynn e Wall (1966) demonstraram que esta solução aproximada pode ser utilizada na faixa de $20 \leq E/RT \leq 60$.

$$\log[p(x)] = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (17)$$

Aplicando logaritmo na Equação 9 e combinando-a com a Equação 17, obtêm-se:

$$\log \beta = \left[\log \left(\frac{AE}{R} \right) - \log[g(\alpha)] - 2.315 \right] - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (18)$$

A Equação 18 é uma função linear, e a energia de ativação é determinada construindo a curva de $\ln(\beta)$ versus $1/T$, onde o coeficiente angular, a , está relacionado com a energia de ativação através da Equação 19:

$$E = aR/0.4567 \quad (19)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

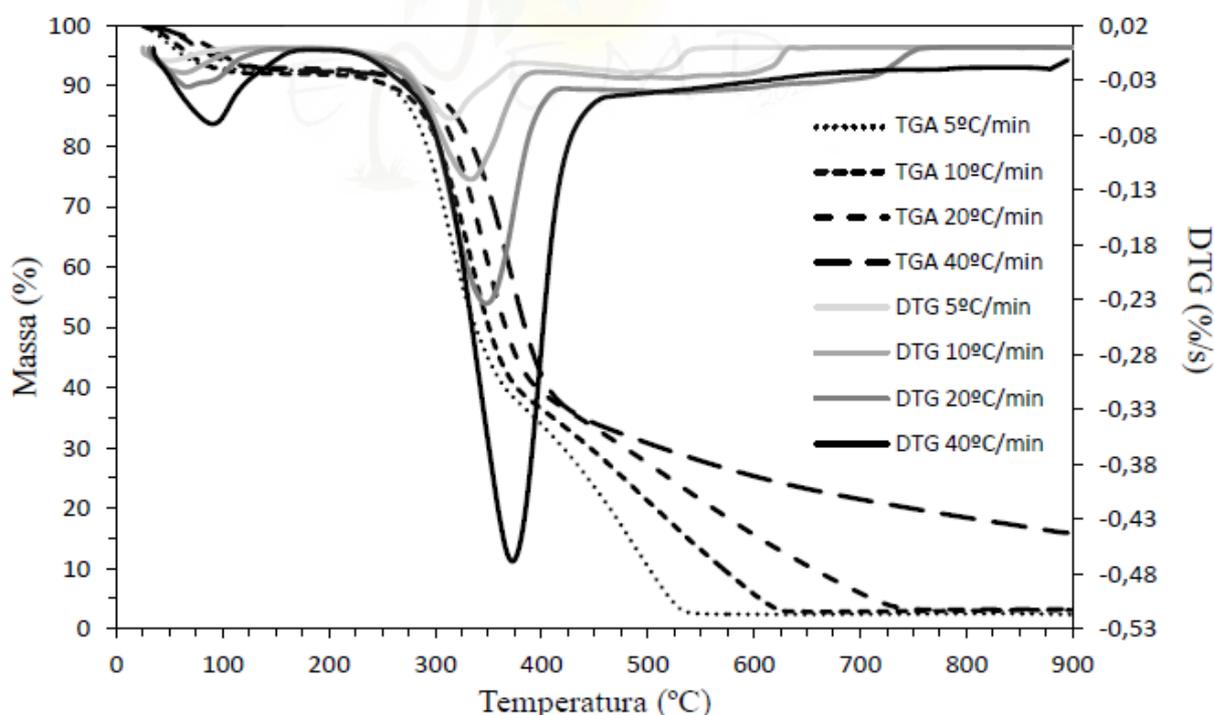
A Figura 1 apresenta as curvas de termogravimetria e de sua derivada para

diferentes taxas de aquecimento, sendo estas: 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min e 40 °C/min. Pode-se observar que a principal decomposição acontece na faixa de temperatura de 200 °C até 470 °C e, a porcentagem de massa perdida aumentou com a diminuição da taxa de aquecimento. Isto é devido ao fato de que para atingir qualquer temperatura nessa faixa, necessita-se de mais tempo utilizando taxas menores, favorecendo o rompimento das ligações poliméricas (despolimerização) dos compostos da biomassa, permitindo assim uma maior decomposição. Esta análise é válida para o processo de pirólise lenta.

Nas curvas das derivadas termogravimétricas (DTG), mostradas na Figura 1, pode-se observar um pico único, referente à reação de decomposição da hemicelulose e da celulose na biomassa. Sabe-se que a decomposição da lignina também está acontecendo, porém não é tão influente na geração de produtos como os outros componentes presentes na biomassa.

A Figura 2 mostra os valores de conversão, α , em função da temperatura, bem como da taxa de conversão em função da temperatura, $d\alpha/dT$. Observou-se que a taxa de conversão ou a velocidade de reação aumentou com a taxa de aquecimento.

Figura 1 – Curvas de TG e DTG do ouriço de sapucaia para diferentes taxas de aquecimento



Nas Figuras 3 e 4, são mostradas as curvas obtidas pelos métodos de Ozawa-Flynn-Wall e Coats-Redfern modificado. Pode-se observar para cada conversão, que as curvas obtidas pelos dois métodos, apresen-

taram leves diferenças nas inclinações, comportamento este mais notório para baixas conversões, repercutindo nos valores dos parâmetros cinéticos.

Figura 2 – Conversão e taxa de reação em função da temperatura

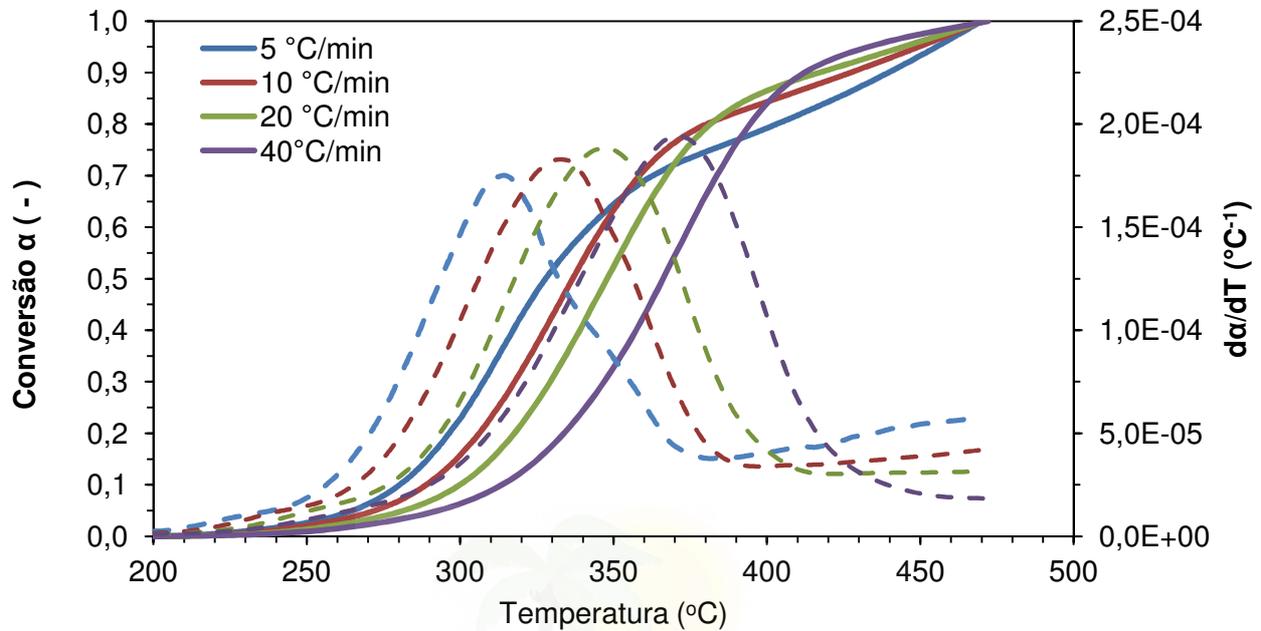


Figura 3 – Resultados do método de Ozawa–Flynn–Wall (1965, 1966)

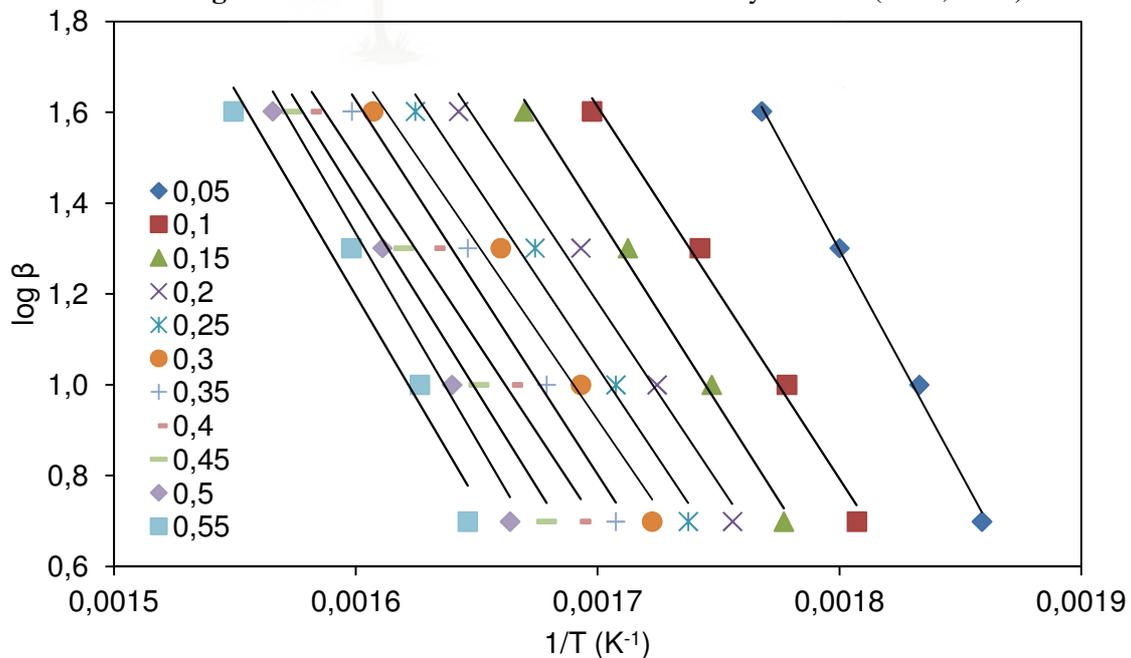
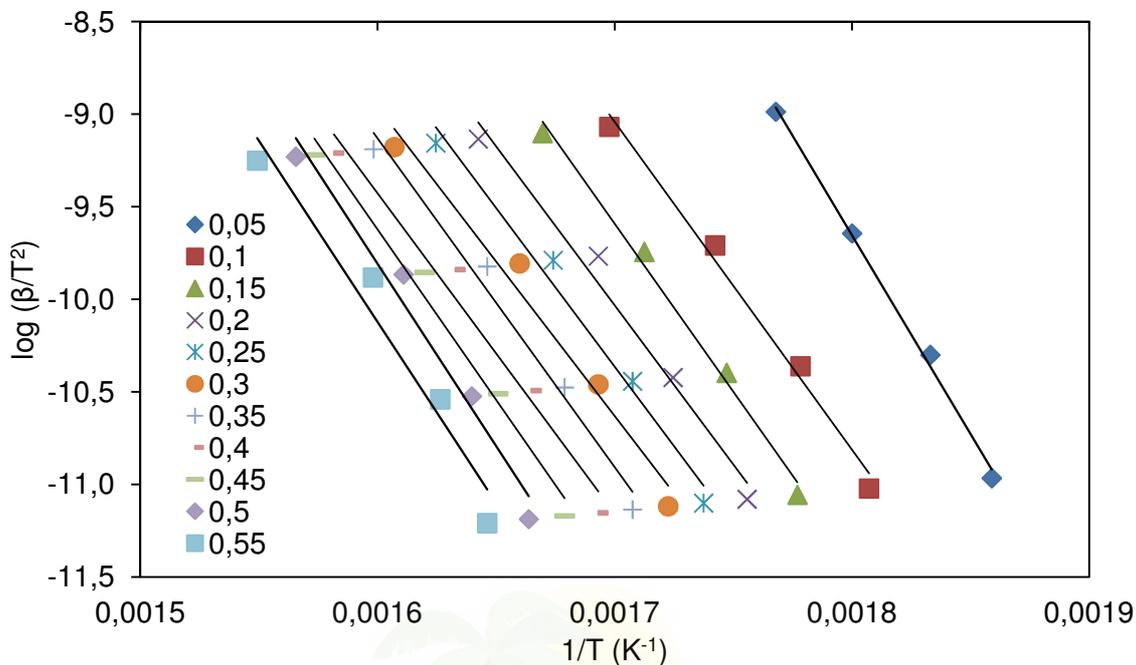


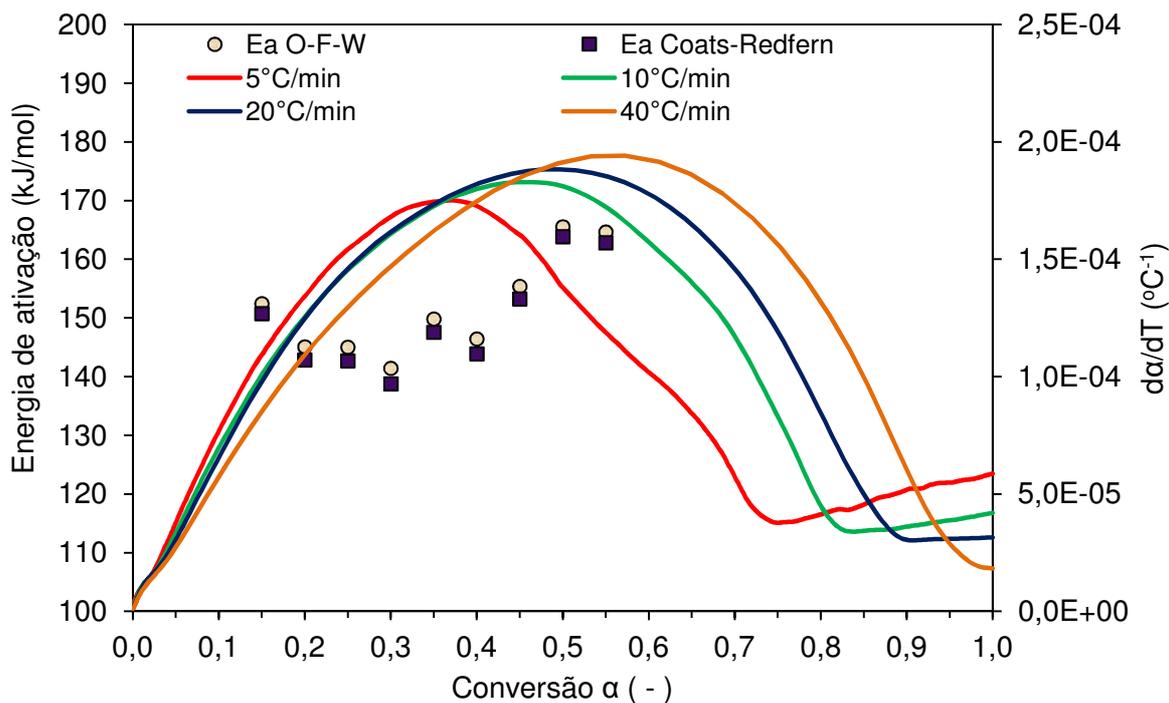
Figura 4 – Resultados do método de Coats – Redfern modificado (1965, 1999)



Na Figura 5, são mostrados os valores da energia de ativação aparente para cada conversão. Para conversões maiores de 0,40, pode-se observar que a energia de ativação

aumenta consideravelmente, entre 145 kJ/mol e 170 kJ/mol. Nesta faixa de conversão, a maior decomposição é atribuída à

Figura 5 – Energia de ativação taxa de reação em função da temperatura



decomposição da celulose. Como este composto é formado por conexões entre ligações de β (1-4)-glicose, sendo estas ligações mais estáveis, necessitam-se assim, maior energia para seu rompimento e decomposição.

Para conversões menores a 0,40, pode-se observar uma variação nos valores de energia de ativação (138 – 150 kJ/mol), onde nessa faixa de conversão a maior decomposição é atribuída à hemicelulose. Este comportamento é devido à estrutura da hemicelulose, a qual é composta principalmente por *Xylan* e *Mannan* (LEVAN, 1989; DI BLASI; LANZETTA, 1997; SHEN et al., 2010). A hemicelulose da madeira dura é rica em *xylan* e baixo conteúdo de *glucomann*. Da hemicelulose o *xylan* é a que menor estabilidade térmica apresenta (LEVAN, 1989). Por isto, que a energia de ativação é menor do que a necessária para decompor a celulose.

5 CONCLUSÃO

O ouriço da castanha de sapucaia, resíduo amazônico, foi analisado como possível recurso energético através do processo de pirólise. A análise termogravimétrica foi utilizada para estudar a decomposição térmica do ouriço da castanha sapucaia à diferentes taxas de aquecimento. O processo de decomposição térmica mostrou um comportamento similar com todas as taxas de aquecimento utilizadas, determinando-se, através das curvas TGA e DTG, a principal decomposição acontecendo entre as temperaturas de 200 °C-470 °C.

A taxa de aquecimento influenciou na temperatura de início de decomposição, sendo que com a menor taxa de aquecimento, menor foi temperatura de início da decomposição.

Os valores de energia de ativação aparente (E_a) foram de 138 kJ/mol a 170 kJ/mol. Para conversões menores de 0,40, a

Ea ficou na faixa de 138 a 150 kJ/mol, e para conversões maiores de 0,40, os valores ficaram entre 145 e 170 kJ/mol.

NOMENCLATURA

A	Fator pré-exponencial	(min^{-1})
E_a	Energia de ativação	(J mol^{-1})
R	Constante dos gases ideais	($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
t	Tempo do ensaio	(min)
α	conversão	(-)
β	Taxa de aquecimento	($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

REFERÊNCIAS

BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L. Global Kinetic Analysis of Complex Materials. **Energy & Fuels**, v. 13, p. 1-22, 1999.

CAI, J.; WU, W.; LIU, R.; HUBER, G. W. A Distributed Activation Energy Model for the Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **Green Chemistry**, v. 15, p. 1331-1340, 2013.

COATS, A.; REDFERN, J. Kinetic parameters from thermogravimetric data II. **Polymer Letters.**, v. 3, p. 917-920, 1965.

DI BLASI, C.; LANZETTA, M. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 40 - 41, p. 287-303, 1997.

DOYLE, C. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, p. 285-292, 1961.

FLYNN, J.; WALL, L. A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. **Polymer Letters**, v. 4, p. 323-330, 1966.

LEVAN, S. L. Thermal Degradation. In: **Concise Encyclopedia of Wood & Wood-**

Based Materials. Elmsford: Pergamon Press, 1989. p. 271-273.

NASCIMENTO, V. F. **Caracterização de Biomassas Amazônicas – Ouriço de Castanha do Brasil, Ouriço de Sapucaia, Caroço do Fruto do Tucumã – Visando sua Utilização em Processos de Termoconversão.** 2012. 128p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

NASCIMENTO, V. F.; TANNOUS, K. Estudo dos Parâmetros Térmico e Cinético de Biomassas Vegetais Amazônicas Através da Análise Termogravimétrica. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 09 a 12 de setembro de 2012, Búzios, RJ.

NASCIMENTO, V. F.; TANNOUS, K. Study of Chemical, Thermal and Kinetic Characteristics of Amazonian Biomass for Energy Purposes. **Proceedings of the 3rd**

International Symposium on Gasification and Its Applications – ISGA-3, 2012. Vancouver, Canadá.

OZAWA, T. A New Method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of Chemical Society of Japan**, v. 38, p. 1881-1886, 1965.

SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, A. V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan - based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 87, p. 199-206, 2010.

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 90-98, 2008.

INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA NA REOLOGIA DA FRAÇÃO ARENOSA (QUARTZO) EM OPERAÇÕES DE LAVAGEM DA LAMA VERMELHA

D.N.P.CARDOSO^{1*}, M.S.S. LEANDRO², J.A.S. SOUZA¹, C. A. G. SOUZA¹,
A. M. P.F. FELIPE¹

¹PPEQ -Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

²PRODERNA- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia
Laboratório de Reologia - Instituto de Tecnologia - Universidade Federal do Pará

*e-mail: dilson_ufpa@yahoo.com.br

RESUMO

Estudou-se a influência da retirada fração arenosa sobre as características reológicas da lama vermelha, a qual será destinada aos processos de decantação, lavagem e filtração, para a obtenção da alumina. O quartzo (sílica não reativa) é um mineral do silício que, neste caso é considerado um rejeito. O trabalho teve como objetivo verificar a influência da retirada desse rejeito que influi de forma negativa nos processos posteriores, para isso fez-se necessário o estudo reológico das polpas oriundas do processo de digestão. Foram realizadas análises granulométricas utilizando equipamento Mastersizer 2000 da Malvern e reológicas utilizando um viscosímetro rotacional ThermoHaake 6L, com spindle L₁ na taxa de 100 s⁻¹. Os resultados das análises granulométricas mostraram que a maioria das partículas encontra-se abaixo de 20µm, apresentando um d₅₀ de 5,2 e 4,8µm respectivamente. Os estudos do comportamento reológico indicaram que, mantendo-se constante a concentração de sólidos o principal fator para o aumento da viscosidade aparente é a presença de uma maior quantidade de partículas finas.

1 INTRODUÇÃO

O sistema de produção de Alumina processo Bayer que atualmente é o meio mais empregado na obtenção de alumina, demanda um elevado consumo de energia. Segundo Hill & Sehnke (2006), o processo Bayer tem por objetivo a produção de alumina pura (Al₂O₃) a partir de reações químicas promovidas por adições de soda cáustica.

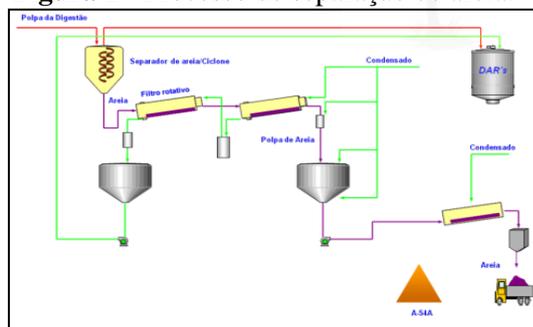
O processo se divide em quatro subáreas: a digestão, onde a polpa de bauxita é misturada ao licor Bayer (solução de soda cáustica aquecida) e por influência de

temperatura e pressão dentro dos digestores, a Gibsita (principal forma de hidrato de alumínio presente na bauxita) é dissolvida, formando o aluminato de sódio; filtração, onde a polpa digerida é separada em duas fases, uma formada pelo licor rico em hidrato de alumínio dissolvido e a outra em lama vermelha (nome dado ao resíduo gerado); a precipitação, etapa onde o hidrato dissolvido no licor precipita-se; e a calcinação, processo de aquecimento no qual o hidrato precipitado submete-se, de modo a se obter a alumina calcinada. (HIND, BHARGAVA e GROCOTT, 1999)

Inerte durante o processo de digestão a sílica não reativa (quartzo) é removida em uma etapa específica do processo como mostra a Figura 1. Quando se apresenta em frações grossas maior que 100 mesh, torna-se um interferente nas etapas posteriores de decantação, lavagem e filtração do produto de interesse (alumina). Essa etapa é conhecida como separação de areia e no caso da Hydro, é realizada através de processos de decantação e/ou centrifugação.

A polpa digerida é encaminhada para decantadores e/ou ciclones, onde a sílica é removida. A polpa do overflow é encaminhada para os decantadores de alto rendimento e a polpa com maior quantidade de areia (underflow) é bombeada para tanques lavadores rotativos, com a finalidade de recuperar a soda caustica utilizada no processo. Logo após o resíduo de areia é bombeado, sendo posteriormente transferido para o depósito de rejeitos sólidos (DRS).

Figura 1 - Processo de separação de areia.



Fonte: Hydro (2012)

Tendo em vista que a operação de beneficiamento da bauxita em alumina se dá no estado fluido, um estudo do comportamento reológico do escoamento se faz necessário para a melhoria do processo de bombeamento entre cada processo. Em muitas indústrias de beneficiamento, o processo de descarte do rejeito gerado é feito diretamente através do bombeamento da polpa de lama vermelha, até o local de disposição do rejeito,

essas distâncias chegam a ser de 3 a 6 Km.(OEBERG & STEINLECHNER, 1996; PURNELL, 2004).

Suspensões de material mineral com elevada concentração de sólidos, como a lama vermelha, são geralmente fluidos não-newtonianos (SOFRA & BOGER, 2002).

Uma vez que as características reológicas da polpa são fortemente modificadas com a variação da distribuição granulométrica, estas características influem de forma direta em grandezas como: menor custo operacional potência de bombeamento e consumo de energia elétrica (NUNN 1998).

1.1 Materiais e Métodos

1.1.1 Matéria - Prima

As matérias primas foram obtidas após o processo de digestão e após a etapa de separação da fração arenosa, as amostras foram homogeneizadas de forma contínua mecanicamente de modo a conservá-las o mais próximo possível da temperatura em que se encontrava durante o processo, em torno de 105 °C, para minimizar o efeito de precipitação da alumina. Em seguida fracionou-se e armazenaram-se em provetas de 1 litro colocando-as em um de banho termostático a 95°C (máxima temperatura atingida pelo equipamento), simulando a temperatura atingida no processo.

1.1.2 Análise de Distribuição Granulométrica

As análises granulométricas se deram em equipamento de espalhamento de luz (Mastersizer 2000 da Malvern). As suspensões foram colocadas por 4 minutos no aparelho de ultra-som antes da análise a fim de desagregar os possíveis aglomerados.

1.1.3 Ensaio Reológicos

Os ensaios reológicos foram realizados em viscosímetro MODELO HAAKE, Viscotester 6L, utilizando sensor tipo cilindro coaxiais L₁ a uma taxa constante de 100s⁻¹

durante 1min . Antes de proceder a análise as amostra foram novamente homogeneizadas em um agitador mecânico, afim de minimizar os erros experimentais devido os efeitos de sedimentação.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Análise Granulométrica das amostras com e sem areia

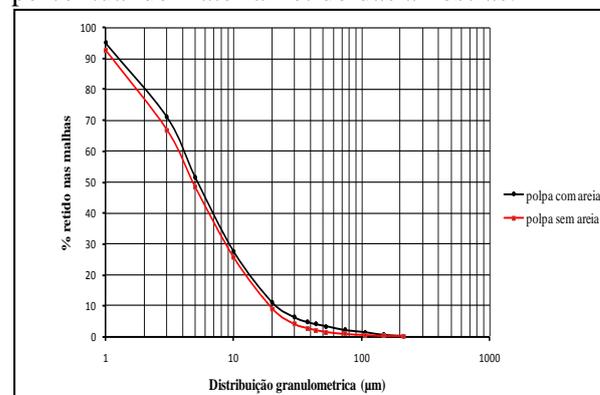
De acordo com os resultados das análises de distribuição granulométrica apresentados na Tabela I, efetuadas para as amostras de lama vermelha com e sem areia, observou-se a ocorrência de uma grande proporção de partículas finas em ambas as amostras coletadas no processo, cujo tamanho estava abaixo de 20 μm . Contudo, nota-se que para a amostra com areia essa quantidade é em média 20% maior do que a sem areia, como pode ser observado pelo distanciamento das curvas, mostradas no Gráfico 1, que ilustra o perfil granulométrico das amostras analisadas. Para efeito de escoamento, a presença de finos causa aumento da viscosidade aparente, nisto destacam-se os efeitos de carga e demais propriedades da superfície das partículas que passam a ter relevância no comportamento de fluxo da suspensão (BHATTACHARYA et al., 1998).

Tabela 1. Distribuição Granulométrica – Amostras de lama vermelha com e sem areia.

Malha (μm)	Polpa com areia	Polpa sem areia
212	0,1	0,1
149	0,6	0,2
106	1,3	0,4
74	2,2	0,8
53	3,3	1,4
44	4	2
38	4,7	2,6
30	6,2	4
20	11	8,9
10	27,4	25,5
5	51,5	48,3
3	71,1	66,8
1	95,1	92,7
Média	5,2	4,8

Fonte: Autor 2013.

Figura 2– Gráfico de distribuição granulométrica percentual de material retido das amostras.



Fonte: Autor(2013).

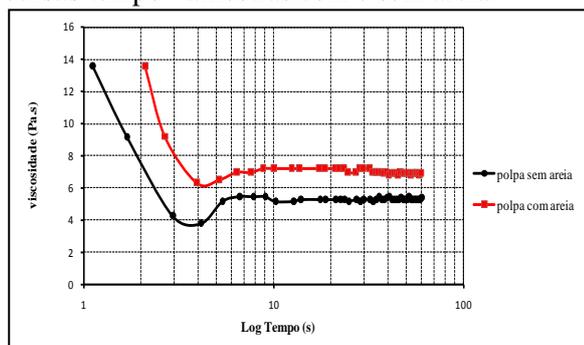
2.2 Resultados das Análises Reológicas

A Figura 3 mostra as curvas de (viscosidade) *versus* o (log tempo), observou-se a influência da presença de areia na lama em relação à sua viscosidade, através do distanciamento das curvas, para uma taxa de cisalhamento constante (100 s⁻¹). Nota-se que a amostra que possui um maior teor de areia, mantendo-se fixa a concentração de sólidos, é cerca de 25% mais viscosa quando comparada à que possui menor teor de areia, pois segundo os ensaios de distribuição granulométrica, esta apresenta uma maior quantidade de finos (em torno de 20% a mais), aumentando assim, a viscosidade. Este fato pode ser explicado pela maior área superficial das partículas finas, que favorece as interações de van der Waals, inclusive com maior probabilidade de ocorrer a formação de aglomerados, nos quais as partículas primárias estão unidas e aprisionam água em seu interior. Como esta água não está disponível para o fluxo, a suspensão se comporta como se a fração volumétrica de sólidos fosse maior, o que aumenta a viscosidade. (He, WANG e FORSSBERG 2006).

Segundo os trabalhos de Garcia, Bolay e Frances (2003), o aumento da viscosidade em polpas minerais, ocorre devido a diminuição do diâmetro das partículas, pois

esse fator contribui para o aumento da força de atração entre as mesmas.

Figura 3-Gráfico de Curvas de viscosidade versus tempo - amostras com e sem areia.

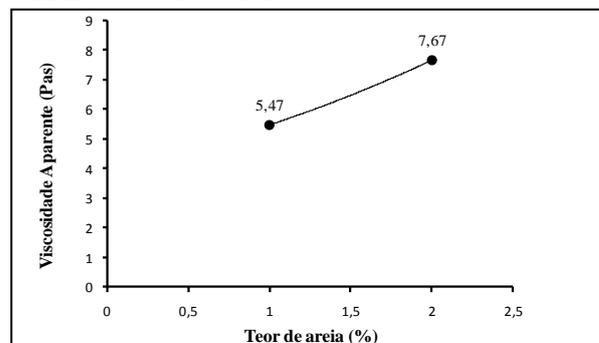


Fonte: Autor(2013).

A Figura 4, apresenta a análise em relação ao acréscimo do teor de areia, de modo que os resultados mostraram que um aumento adicional no percentual de sólidos ocasionou um aumento considerado na viscosidade aparente das amostras.

Estudos de literatura mostram que o valor da fração de sólidos máxima depende da distribuição granulométrica e varia de 61 a 70% de sólidos em volume, para partículas finas (<20 μ m). As interações químicas da superfície tornam-se significativas, facilitando a agregação. Para maiores porcentagens de sólido, essas partículas se interconectam, formando uma estrutura de rede, com uma tensão limite de escoamento associada. Se o cisalhamento quebra essa estrutura, o comportamento será pseudoplástico com tensão limite de escoamento e tixotrópico. Porém, se o cisalhamento induz à agregação, o comportamento será dilatante e reopético (Klein, 2001).

Figura 4.- Gráfico Reológico Comparativos da viscosidades da amostras de polpa de bauxita, variando o teor de areia.



Fonte: Autor(2013).

3 CONCLUSÃO

Tanto a amostra lama vermelha sem e com a fração de areia possuem uma quantidade bem significativa de partículas finas, cujo tamanho estava abaixo de 20 μ m, sendo que para a amostra com areia essa quantidade é em média 20% maior do que na amostra onde não há presença desse material.

O aumento no teor de frações mais finas na polpa implica em um correspondente aumento na viscosidade, mesmo para uma concentração de sólidos fixa.

O estudo e o conhecimento do comportamento reológico de polpas minerais auxiliam no monitoramento das variáveis de bombeamento e possibilita a previsão das respostas do processo frente a variações de vazão e distribuição granulométrica da alimentação prevendo ainda variações da pressão de bombeamento e possíveis efeitos de sedimentação no duto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HILL, V.G.; SEHNKE, E.D. **Bauxite. In Industrial Minerals and Rocks – Commodities, Markets and Uses.** 7th edn. Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2006. P. 227-261.

HIND, A.R; BHARGAVA, S.K; GROCOTT, S.C. **The surface chemistry of Bayer process solids: a review.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.146, p. 359-374, 1999.

OEBERG, N. C. R., STEINLECHNER, E. H., **“Red mud and sands handling new thoughts on an old problem”**, *Light Metals*, pp. 67-73, 1996.

PURNELL, B.G., **“Mud disposal at the burntisland alumina plant”**, (2004).

SOFRÁ, F., BOGER, D. V., **“Environmental rheology for waste minimization in the minerals industry”**, *Chemical Engineering Journal*, n. 8, pp. 319-330, 2002.

NUNN, R. F., **“Advances in red mud dewatering and disposal technologies”**, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1998.

BHATTACHARYA, I.N., PANDA, D., BANDOPADHYAY, P. **Rheological behaviour of nickel laterite suspensions**, *Int. J. Miner.Process*, v.53, p. 251-263, 1998.

GARCIA, F.; Le BOLAY, N.; FRANCES, C. **Rheological behaviour and related granulometric properties of dense aggregated suspensions during an ultrafine comminution process.** *Powder Technology*, v.130, p.407-414, 2003.

HE, M., WANG, Y. & FORSSBERG, E. **Parameter Studies on the Rheology of Limestone Slurries.** *International Journal of Mineral Processing*.78, 2006, p.63-77.

KLEIN, B. **Observations on the rheopectic properties of nickel laterites.** *CIM Conference of Metallurgists, UBC-McGill Symposium, Toronto(2001)*

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PPEQ – Programa de Graduação em Engenharia Química da UFPA e a CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, financiadora do projeto, a Hydro pelo fornecimento do material de ensaio

ESTUDOS DA CRISTALIZAÇÃO DO CARVEDILOL

L. D. PRADO^{1,2}, A. M. R. F. TEIXEIRA¹, J. A. L. C. RESENDE¹, H. V. A. ROCHA^{2*}

¹Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química

²FIOCRUZ, Instituto de Tecnologia em Fármacos, Laboratório de Sistemas Farmacêuticos Avançados

*e-mail: helveciorocha@far.fiocruz.br

RESUMO

A cristalização, uma operação muito usada na indústria farmacêutica, envolve etapas de nucleação e crescimento. A influência de condições experimentais nestas é amplamente estudada. A cristalização é um desafio para indústria e na área de tecnologia de partículas, pois a forma cristalina, o tamanho e a morfologia podem impactar em propriedades essenciais de estabilidade, biodisponibilidade e processabilidade dos fármacos. O carvedilol, um anti-hipertensivo, pode cristalizar-se em diferentes estruturas. Diversos solventes e concentrações foram testados. Técnicas de caracterização e ensaios de dissolução foram realizados. Três estruturas foram obtidas: forma B em tolueno, C em metanol/água 7:1 e D em metanol. Estas foram identificadas por difração de raios X. Ensaio de dissolução intrínseca mostraram menor taxa de dissolução para a forma B. Este resultado está relacionado com a estrutura cristalina. Testes de dissolução por dispersão indicaram maior dissolução da forma B do que da C, mostrando a influência de outros fatores, como tamanho de partícula e morfologia. As formas C e D apresentaram morfologias semelhantes, observadas por microscopia. Experimentos em metanol com maior concentração resultaram na forma B. A forma B foi obtida em tolueno, metanol (concentrações maiores) e DMF; nem todos os experimentos resultaram em partículas com a mesma morfologia. Características do estado sólido do carvedilol podem ser definidas pelo processo de cristalização.

1 INTRODUÇÃO

A grande maioria dos fármacos comercializados está disponível em formas farmacêuticas sólidas de uso oral, fornecendo um modo conveniente de administração. As formas sólidas apresentam vantagens em relação às líquidas, porém, a absorção do fármaco veiculado em formas sólidas depende de fatores como desintegração e dissolução nos fluidos do trato gastrointestinal (Pandit, 2007). Características do estado sólido, como polimorfismo, cristalinidade, tamanho de

partícula e morfologia, podem influenciar na absorção do fármaco e, conseqüentemente, na eficácia do medicamento. Assim, o controle dessas características é muito importante no processo de desenvolvimento de um medicamento, para garantir a qualidade, segurança e eficácia do mesmo.

No estado sólido, um fármaco pode apresentar-se em diferentes arranjos cristalinos, fenômeno conhecido como polimorfismo. Além dos polimorfos, um fármaco pode cristalizar-se formando outras estruturas, como hidratos, solvatos, sais e

cocristais. Na indústria farmacêutica o polimorfismo é considerado um fenômeno de grande importância na fabricação de um medicamento. Os polimorfos de um fármaco apresentam diferentes interações em suas estruturas, o que pode modificar suas propriedades físico-químicas, como solubilidade, dissolução, temperatura de fusão e estabilidade química e física (Brittain, 1999). Além disso, a existência de polimorfismo pode ter implicações no desenvolvimento, alterando características de fluxo e dureza, por exemplo (Bernstein, 2002).

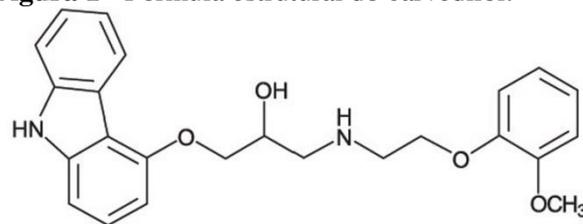
Polimorfos podem apresentar diferentes hábitos cristalinos, o que gera um impacto em características como fluidez, compressibilidade e dissolução. Vale a pena ressaltar que o termo polimorfismo refere-se às diferenças nas estruturas internas dos cristais. As diferenças no hábito (morfologia) resultam da interação de outros fatores além do polimorfismo, como taxas de crescimento de faces do cristal, grau de saturação e temperatura durante os experimentos. Assim, polimorfos podem apresentar diferenças no hábito cristalino, porém a descoberta de diferentes morfologias de um fármaco não garante que se trata de polimorfos distintos (Tiwary, 2001).

O controle de características do estado sólido, essencial para garantir a qualidade do medicamento, pode ser realizado com um melhor entendimento do processo de cristalização. A cristalização, particularmente a cristalização a partir de solução, é uma operação unitária na produção de sólidos farmacêuticos e é muito usada como um procedimento de separação e purificação. Porém, pequenas mudanças nas condições experimentais podem resultar em alterações significativas na morfologia, no tamanho de partícula, forma cristalina e nas características superficiais, por exemplo. Essas alterações têm sido reconhecidas como a maior fonte de

variação entre lotes, levando a inconsistência nas propriedades do produto final (Shekunov e York, 2000). Em geral, propriedades físicas desfavoráveis e inadequadas são, frequentemente, a origem de muitos dos problemas que atrasam a aprovação do medicamento pelas agências reguladoras; e problemas na produção são consequências onerosas de um controle inadequado das propriedades dos materiais (Gardner, Walsh e Almarsson, 2004; Yu et al, 2004).

O carvedilol (Figura 1) foi o fármaco escolhido para os experimentos de cristalização. É um antagonista neuro-hormonal com propriedades β -bloqueadoras não seletivas e propriedades vasodilatadoras atribuídas ao bloqueio α -adrenérgico. Devido às suas propriedades, o carvedilol é indicado no tratamento de hipertensão arterial, insuficiência cardíaca e angina (Bristow et al., 2003). O carvedilol é praticamente insolúvel em água e sua solubilidade é dependente do pH, o que limita não somente sua biodisponibilidade, mas também a formulação na forma farmacêutica desejada (Loftsson et al., 2008).

Figura 1 - Fórmula estrutural do carvedilol.



O carvedilol é um fármaco que exibe polimorfismo, podendo existir em duas formas cristalinas, formas I (ou A) e II (ou B) (European Pharmacopoeia, 2011). Outras formas cristalinas já foram descritas (Hildesheim et al., 2002; Kor-Sade e Wizel, 2009), porém poucos dados de caracterização e informações sobre as condições de cristalização são apresentados. Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar

diferentes condições experimentais na cristalização do carvedilol e o impacto destas na morfologia e na forma cristalina.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Experimentos de Cristalização

Os experimentos foram realizados a partir da evaporação de solventes ou mistura de solventes. As soluções foram preparadas à temperatura ambiente. Somente na cristalização em tolueno utilizou-se aquecimento, a 60°C para possibilitar a solubilização do carvedilol. Quatro experimentos foram realizados dissolvendo-se o carvedilol em metanol, porém, em diferentes concentrações, chamados de metanol 1, 2, 3 e 4. As soluções preparadas foram mantidas em repouso para evaporação lenta do solvente. Os sólidos obtidos foram filtrados e secos à pressão reduzida e à temperatura ambiente. As condições experimentais estão descritas na Tabela 1. Todos os experimentos foram repetidos a fim estabelecer um protocolo para preparação das estruturas cristalinas do carvedilol.

Tabela 1 – Experimentos de Cristalização do Carvedilol.

Experimento	Volume (mL)	Carvedilol (mg)
Tolueno	200	1700
DMF	3	1000
Metanol 1	30	310
DMSO	3	800
Acetato de etila	60	450
Acetonitrila/Água (9:1)	200	2000
Metanol/Água (7:1)	70	350
Metanol 2	250	1600
Metanol 3	160	1600
Metanol 4	100	800

2.2 Difração de Raios X de Pó

Os padrões de difração de raios X foram coletados no difratômetro Bruker D8 (Bruker,

Alemanha), utilizando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e operando com 40 kV e 40 mA de tensão e corrente de tubo, respectivamente. As medidas foram realizadas de 3-40° em 2 θ , com passo de 0,04° e com tempo por passo de 3s.

2.3 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

As fotomicrografias de microscopia óptica foram obtidas com um estereomicroscópio de zoom Nikon SMZ800 (Nikon, Japão) utilizando o software NIS Elements (Nikon). Pequenas quantidades de amostra foram avaliadas sobre lâminas de vidro. Para a microscopia eletrônica de varredura, pequenas quantidades de amostra foram aderidas a um pedaço de fita adesiva dupla face de carbono apoiada sobre um suporte. As amostras foram, então, metalizadas com uma fina camada de ouro, à temperatura ambiente e a vácuo para serem avaliadas no microscópio JEOL JSM-5800 (JEOL, Japão).

2.4 Dissolução por Dispersão e Intrínseca

Os ensaios de dissolução foram realizados em um dissolutor Distek Evolution 6100 (Distek, Estados Unidos). As condições utilizadas foram: 900 mL do meio de ácido clorídrico pH 1,4 com lauril sulfato de sódio 0,1 %, temperatura de 37 °C, velocidade de agitação de 50 rpm e aparato II. Foram retiradas alíquotas de 10 mL em determinados intervalos de tempo, sem reposição do meio. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada amostra testada. A concentração de fármaco dissolvido foi obtida pela leitura das alíquotas em um espectrofotômetro no ultravioleta Shimadzu UV-1800 (Shimadzu, Japão) no comprimento de onda de 285 nm. Para os cálculos, utilizou-se a equação da reta gerada pela curva analítica previamente construída no mesmo comprimento de onda. Para dissolução por dispersão 25,0 mg de

amostra foram adicionados diretamente às cubas de dissolução. Os ensaios de dissolução intrínseca foram realizados em aparato de disco estacionário, compactando-se 120,0 mg de amostra a 1600 psi por 1 minuto. Introduziu-se o aparato, com a superfície exposta do disco para cima, nas cubas de fundo chato.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

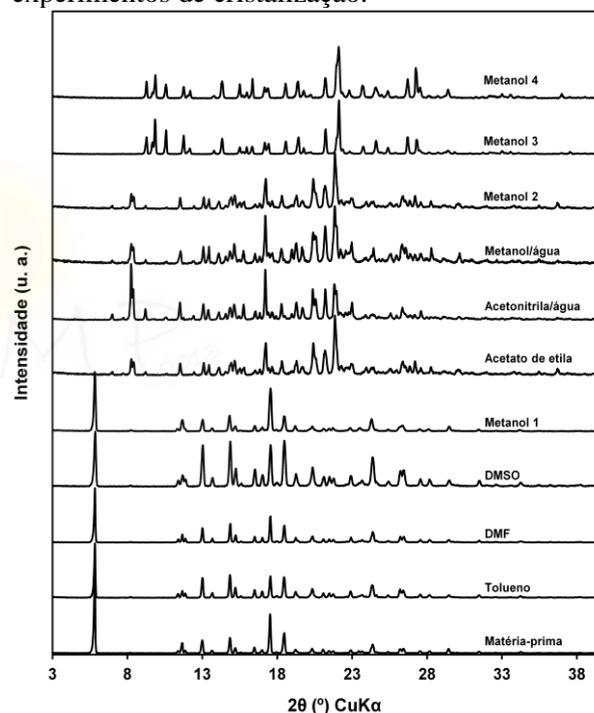
3.1 Difração de Raios X de Pó

Todas as amostras obtidas e a matéria-prima do carvedilol apresentaram picos de difração bem definidos, confirmando, assim, a natureza cristalina das amostras (Figura 2). Foram obtidos três padrões de difração diferentes entre si. Os padrões da matéria-prima e das amostras obtidas a partir de cristalizações em tolueno, DMF, DMSO e metanol 1 foram consistentes com padrão da forma B (Yathirajan et al., 2007) do carvedilol (Figura 2). As posições dos picos de difração estavam de acordo; porém, observou-se um efeito de orientação preferencial que modificou a intensidade destes picos. A orientação preferencial, disposição não randômica dos cristais que se orientam de acordo com um plano cristalográfico preferencial, provoca diferenças entre as intensidades observadas e as intensidades reais para uma amostra na qual há orientação aleatória (Brown et al., 2011).

As amostras cristalizadas nos experimentos em acetato de etila, metanol/água, acetonitrila/água e metanol 2 apresentaram o mesmo padrão de difração (Figura 2) e que não coincidiu com os padrões das formas A (Chen et al., 1998) e B (Yathirajan et al., 2007) do carvedilol. Assim, a forma cristalina presente nestas amostras foi denominada de forma C. Esta forma é um hidrato, caracterizada por calorimetria exploratória diferencial (resultados não

apresentados). Ou seja, na forma C moléculas do carvedilol interagem com moléculas de água presentes na estrutura cristalina. Apesar de alguns experimentos que resultaram no hidrato (forma C) não terem sido realizados na presença de água, como em metanol 2 e acetato de etila, a presença de traços de água no solvente ou ainda a umidade do ambiente podem ter levado à formação de um hidrato.

Figura 2 – Padrões de difração de raios X das amostras de carvedilol obtidas nos experimentos de cristalização.



As amostras obtidas nos experimentos metanol 3 e 4 apresentaram padrões de difração diferentes e que não correspondiam com as formas A, B ou C do carvedilol (Figura 2). A forma cristalina obtida foi denominada de forma D, sendo esta um polimorfo, uma forma anidra do carvedilol, também caracterizada por calorimetria exploratória diferencial (resultados não apresentados).

Assim, através dos padrões de difração, concluiu-se que três formas cristalinas do

carvedilol foram obtidas, formas B, C e D (Tabela 2). A forma A do carvedilol, já reportada na literatura, não foi obtida, nem nos experimentos não apresentados neste trabalho. Além disso, diferentes testes foram realizados com metanol, variando-se a concentração, e estes resultaram em formas cristalinas diferentes. Este resultado demonstra que pequenas variações nas condições de cristalização podem influenciar na forma cristalina obtida.

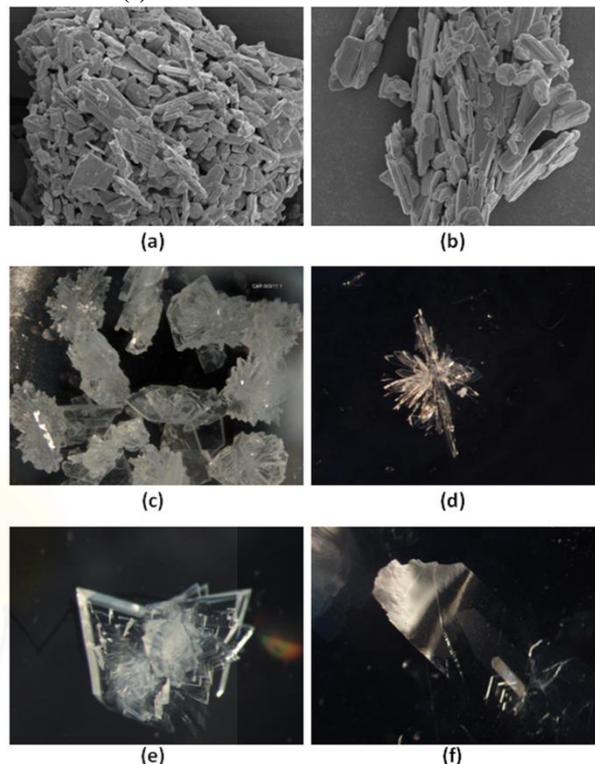
Tabela 2 – Formas Cristalinas Obtidas do Carvedilol.

Solvente	Forma Cristalina
Tolueno	B
DMF	B
Metanol 1	B
DMSO	B
Acetato de etila	C
Acetonitrila/Água (9:1)	C
Metanol/Água (7:1)	C
Metanol 2	C
Metanol 3	D
Metanol 4	D

3.2 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

As fotomicrografias das amostras do carvedilol obtidas nos experimentos de cristalização e da matéria-prima estão apresentadas nas Figuras 3, 4 e 5. A matéria-prima, que apresentava a forma B, continha cristais de tamanho pequeno, cuja morfologia tabular pôde ser observada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 3). Os cristais obtidos em DMF, tolueno e DMSO (forma B) apresentaram hábitos muito semelhantes, porém com diferentes tamanhos. Cristais com faces bem definidas foram obtidos. Os cristais da forma B obtidos a partir do experimento metanol 1 apresentaram-se na forma de agregados laminares, observados por microscopia óptica (Figura 3).

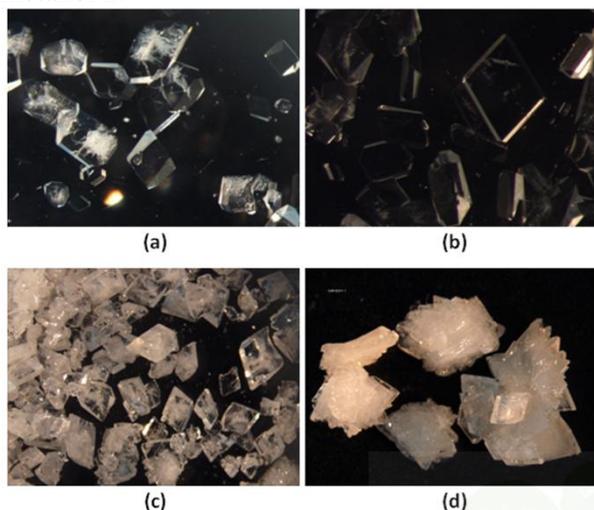
Figura 3 – Fotomicrografias (a) e (b) da matéria-prima e das amostras obtidas nos experimentos (c) DMF, (d) Tolueno, (e) DMSO e (f) Metanol 1.



Na medida de difração de raios X de pó em porta amostra plano, como foi realizada neste trabalho, a orientação preferencial é comum de acontecer, podendo ser muito alta para cristais com morfologia de placas e agulhas. Nestes cristais ocorre uma forte tendência de um plano cristalográfico se orientar (Cullity, 1978). Assim, a orientação preferencial observada nos padrões de difração da forma B do carvedilol pode estar relacionada com a morfologia de placas dos cristais (Figura 3).

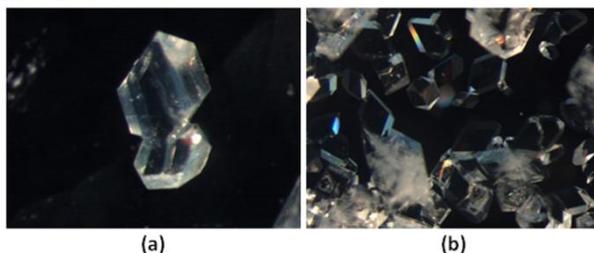
Cristais da forma C do carvedilol obtidos a partir de acetonitrila/água, metanol/água, acetato de etila e metanol 2 apresentaram morfologias muito semelhantes, inclusive no tamanho. Os cristais da forma C obtidos a partir metanol apresentaram cristais aglomerados (Figura 4).

Figura 4 – Fotomicrografias das amostras obtidas nos experimentos (a) acetato de etila, (b) acetonitrila/água, (c) metanol/água e (d) metanol 2.



Cristais da forma D do carvedilol obtidos a partir de metanol 3 e 4 apresentaram morfologias semelhantes (Figura 5). A morfologia destes cristais, observada por microscopia óptica, também é similar à observada para os cristais da forma C obtidos a partir de metanol/água. Assim, as duas formas cristalinas do carvedilol, formas C e D, não podem ser diferenciadas pela técnica de microscopia, através de suas morfologias. Além disso, como dito anteriormente, polimorfismo e hábito podem não estar relacionados.

Figura 5 – Fotomicrografias das amostras obtidas nos experimentos (a) metanol 3 e (b) metanol 4.



As diferenças observadas na morfologia e no tamanho podem impactar em importantes propriedades farmacêuticas, como na dissolução. Isto é particularmente importante para os fármacos de baixa solubilidade em água, pois a dissolução é a etapa limitante da absorção. Assim, para esses fármacos, como o carvedilol, o controle e entendimento do processo de cristalização são essenciais.

Para avaliar a dissolução das formas cristalinas do carvedilol, escolheu-se as amostras obtidas nos experimentos em tolueno, metanol/água e metanol 3, como representativas das formas cristalinas B, C e D do carvedilol.

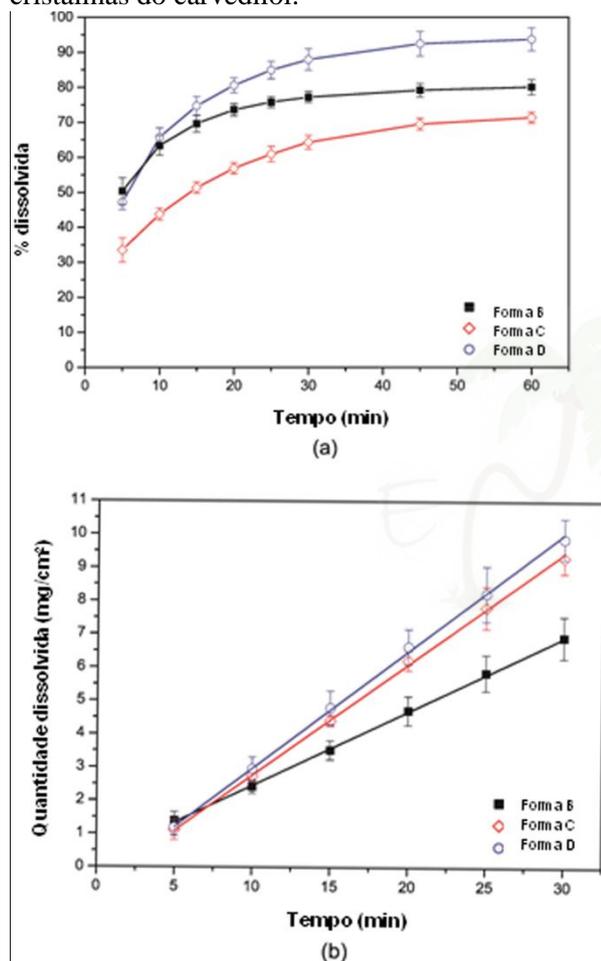
3.3 Dissolução por Dispersão e Intrínseca

Os perfis de dissolução por dispersão são apresentados na Figura 6a. Nos primeiros 5 minutos do ensaio ocorreu dissolução de mais de 45% para as formas B e D. Verificou-se uma diferença neste tempo no perfil da forma C, que apresentou dissolução de 34%. A forma C (hidrato) apresentou uma dissolução mais lenta do que as formas B e D, durante todo o teste. A forma D alcançou 94% de dissolução ao final dos 60 minutos de ensaio. Esta amostra atingiu valores acima de 85% da dose dissolvida em 25 minutos. As outras amostras não alcançaram uma dissolução acima de 85 % durante todo o teste de dissolução (Figura 6a).

Os diferentes perfis de dissolução entre as formas cristalinas do carvedilol eram esperados, pois as avaliações por difração de raios X indicaram que as amostras apresentavam formas cristalinas diferentes. O hidrato apresentou dissolução mais lenta do que as duas formas anidras. Este fato poderia ser atribuído às interações entre a água de cristalização e as moléculas do carvedilol. Vale a pena ressaltar que outros fatores influenciam o ensaio de dissolução por dispersão, como o tamanho de partícula, morfologia e aglomeração.

Para eliminar a influência desses fatores e possibilitar melhor caracterização das formas cristalinas quanto seus perfis de dissolução foram realizados ensaios de dissolução intrínseca.

Figura 6 – Ensaios de dissolução (a) por dispersão e (b) intrínseca das formas cristalinas do carvedilol.



Os perfis de dissolução intrínseca são apresentados na Figura 6b. A forma D apresentou maior dissolução intrínseca do que a forma B. Este resultado está relacionado com os diferentes arranjos das moléculas do carvedilol nos retículos cristalinos. Isso faz com que as moléculas apresentem diferentes interações e, como consequência os polimorfos apresentam diferentes taxas de

dissolução. A forma C apresentou dissolução intrínseca semelhante à forma D. Este resultado também está relacionado às diferenças no arranjo cristalino.

4 CONCLUSÕES

As amostras obtidas a partir dos experimentos de cristalização foram caracterizadas por difração de raios X de pó, microscopia e dissolução. Variando-se o solvente, a temperatura e a concentração, três formas cristalinas foram obtidas, dois polimorfos (B e D) e um hidrato (C). Este resultado demonstra que pequenas variações nas condições experimentais podem influenciar na forma cristalina obtida. Diferenças na morfologia foram observadas entre as amostras que continham a forma B do carvedilol. Assim, é importante ressaltar que na caracterização de formas sólidas é necessário o uso de diversas técnicas. A microscopia não deve ser usada isoladamente, pois, por exemplo, formas cristalinas podem apresentar morfologias semelhantes, como no caso das formas C e D do carvedilol. A dissolução por dispersão mostrou diferentes perfis para as formas B, C e D, que estão relacionados à estrutura cristalina e possivelmente a outras características como tamanho e morfologia. Os ensaios de dissolução intrínseca revelaram perfis diferentes entre os polimorfos C e D; este resultado mostra o impacto de propriedades do estado sólido na dissolução.

REFERÊNCIAS

BERNSTEIN, J. **Polymorphism in Molecular Crystals**. Oxford: Oxford University Press, 2002.

BRISTOW, M. R.; FELDMAN, A. M.; ADAMS JR, K. F.; GOLDSTEIN, S.

Selective versus nonselective β -blockade for heart failure therapy: are three lessons to be learned from the COMET trial. **Journal of Cardiac Failure**, v. 9, n. 6, p. 444-453, 2003.

BRITTAI, H. G. **Polymorphism in Pharmaceutical Solids**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999.

BROWN, C. K.; CHOKSHI, H. P.; NICKERSON, B.; REED, R. A. Acceptable Analytical Practices for Dissolution Testing of Poorly Soluble Compounds. **Pharmaceutical Technology**, p. 56-65, v. 28 2004.

CHEN, W. M.; ZENG, L. M.; YU, K. B.; XU, J. H. Synthesis and Crystal Structure of Carvedilol. **Jieyou Huaxue**, v. 17, p. 325-328, 1998.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.

EUROPEAN PHARMACOPOEIA, 7th ed. Strasbourg: Council of Europe, 2011.

GARDNER, C. R.; WALSH, C. T.; ALMARSSON, O. Drugs as materials: valuing physical form in drug discovery. **Nature Reviews Drug Discovery**, v. 3, p. 926-934, 2004.

HILDESHEIM, J.; FINOGUEEV, S.; ARONHIME, J.; DOLITZKY, B. Z. **Carvedilol**. WO 0200216, 2002.

KOR-SADE, I.; WIZEL, S. **Crystalline Solids of Carvedilol and Process for Their Preparation**. US 097598396, 2009.

LOFTSSON, T.; VOGENSEN, S. B.; DESBOS, C.; JANSOOK, P. Carvedilol: solubilization and cyclodextrin complexation:

A Technical Note. **PharmSciTech**, v. 9, p. 425-430, 2008.

PANDIT, N. K. **Introduction to the Pharmaceutical Sciences**. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2007.

SHEKUNOV, B. Y.; YORK, P. Crystallization processes in pharmaceutical technology and drug delivery design. **Journal of Crystal Growth**, v. 211, p. 122-136, 2000.

TIWARY, A. K. Modification of crystal habit and its role in dosage form performance. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 27, p. 699-709, 2001.

YATHIRAJAN, H. S.; BINDYA, S.; SREEVIDYA, T. V.; NARAYANA, B.; BOLTE, M. A second polymorph of carvedilol. **Acta Crystallographica Section E**, v. 63, p. 542-544, 2007.

YU, L. X.; LIONBERGER, R. A.; RAW, A. S.; D' COSTA, R.; WU, H.; HUSSAIN, A. S. Applications of process analytical technology to crystallization processes. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 56, p. 349-369, 2004.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LdrX-UFF e ao CNPq.

ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS ANTOCIANINAS INCORPORADAS À FARINHA DE MANDIOCA (*MANIHOT ESCULENTA CRANTZ*)

R. L. G da CUNHA*, S. C. S. ROCHA

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
LFS – Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem
FEQ – Faculdade de Engenharia Química
CEP: 13083-852, Campinas – SP,

*e-mail: rgcunha@feq.unicamp.br / rocha@feq.unicamp.br

RESUMO

A estabilidade de produtos alimentícios depende de fatores ambientais como temperatura, umidade e luz, e de outros relacionados ao próprio produto como propriedades físicas e químicas, forma e composição, processo de fabricação, tipo e propriedades dos materiais de embalagem. Neste trabalho, tem-se como proposta o estudo da estabilidade das antocianinas incorporadas à farinha de mandioca através de recobrimento e granulação em leito fluidizado utilizando uma solução de recobrimento preparada a partir da polpa de açaí (*Euterp oleracea Mart.*). Foi executado um planejamento experimental do tipo estrela, analisando-se a influência da pressão de atomização e da temperatura do ar. O melhor resultado para o teor de antocianinas foi obtido no ponto central (pressão de atomização de 103,42 kPa e temperatura de 60°C). O recobrimento da farinha de mandioca foi obtido com sucesso pela solução aquosa de açaí, sendo constatada visualmente coloração entre roxo a marrom caracterizando a incorporação das antocianinas, cujos teores ficaram na faixa de 1,54 a 5,48 (mg AT/ 100 g de amostra). A farinha enriquecida resultante desse processo foi acondicionada em dois tipos de embalagens (transparente e metálica-PP) e cada uma delas mantida a 25 e 40 °C. Avaliou-se a perda das antocianinas incorporadas na farinha ao longo do tempo de armazenagem, a cada 8 dias, durante 10 semanas. Os resultados foram submetidos ao teste t de Student de comparação entre duas médias das amostras em presença e ausência de luz. Em seguida, verificaram-se também as diferenças em relação à temperatura de armazenamento. Os resultados foram satisfatórios para a conservação das antocianinas incorporadas, não se verificando perdas significativas no armazenamento em todas as condições de embalagens e temperaturas avaliadas.

1 INTRODUÇÃO

As antocianinas, além de corantes, são antioxidantes naturais que melhoram a circulação sanguínea, capturam radicais livres, previnem enfermidades cardiovasculares e cancerígenas, protegendo o organismo contra

acúmulo de placas de lipídios (EMBRAPA, 2005; PIMENTEL; FRACKI; GOLLUCKE, 2005 citado por COHEN et al., 2006). Também são conhecidas por suas propriedades farmacológicas e propriedades medicinais, incluindo anticarcinogênica, antiinflamatória e antimicrobiana, prevenindo a oxidação de proteínas de baixa densidade

(LDL) (MENEZES; TORRES; SRUR, 2008). São pigmentos importantes para a qualidade de alimentos contribuindo com a cor e a aparência (LEE, 2005).

As antocianinas utilizadas e incorporadas à farinha de mandioca foram obtidas do açaí. A polpa de açaí é rica em nutrientes e possui propriedades antioxidantes importantes, devido à presença de antocianinas na sua constituição (Rogez, 2000). Considerado por vários pesquisadores como uma fonte natural de energia, o açaí além das antocianinas reúne um rico complexo de aminoácidos, proteínas, carboidratos, lipídios e minerais (sódio, potássio, cálcio, ferro), vitaminas B1, C e E, entre outros componentes (MENEZES; TORRES; SRUR, 2008; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLUCKE, 2005 citado por COHEN; OLIVEIRA; CHISTÉ; PALLET; MONTE, 2006; ROGEZ, 2000; EMBRAPA, 2005; TOAIARI *et al.*, 2005; YUYAMA *et al.*, 2002).

A estabilidade de produtos alimentícios depende de fatores ambientais como temperatura, umidade e luz, além de outros relacionados ao próprio produto como propriedades físicas e químicas, forma e composição, processo de fabricação, tipo e propriedades dos materiais de embalagem.

A degradação dos alimentos é caracterizada por vários tipos de alterações de ordem química, física ou microbiológica, que resultam na perda progressiva dos níveis de qualidade de um produto.

Para avaliar a qualidade da farinha enriquecida foi proposto neste trabalho um estudo da estabilidade das antocianinas incorporadas à farinha de mandioca através da técnica de recobrimento e granulação em leito fluidizado. Essa técnica tem se mostrado eficaz no recobrimento e granulação de diferentes partículas (SILVA, 2003; CUNHA, 2004; da CUNHA; PEREIRA; ROCHA, 2009). Uma das vantagens do leito fluidizado como equipamento recobridor está na maior

quantidade de material processado em um menor tempo de processo.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a perda das antocianinas incorporadas na farinha de mandioca, acondicionada em embalagens em presença e ausência de luz, por 80 dias, a 25 e 40 °C.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Farinha de mandioca

A farinha de mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) utilizada neste trabalho é composta de microgrânulos e foi adquirida no comércio local, sendo procedente de Pernambuco e Sergipe.

Antes de iniciar o processo de recobrimento, a farinha foi caracterizada quanto à granulometria em um conjunto de peneiras da série Tyler e calculado seu diâmetro médio de Sauter (371 µm). Com o resultado obtido foi verificado que as partículas de farinha se encontravam na faixa de tamanho adequado para apresentar boa qualidade de fluidização e, portanto adequadas para o processo de recobrimento (SILVA, 2003; CUNHA, 2004) e granulação (da CUNHA; PEREIRA e ROCHA, 2009) no leito fluidizado.

Os microgrânulos de farinha foram recobertos/aglomerados com atomização de uma solução aquosa obtida a partir da polpa de açaí (*in natura*), fonte natural de antocianinas, no topo do leito fluidizado.

2.1.2 Solução de Recobrimento/Aglomerção

A solução utilizada para o processo foi preparada a partir de polpa de açaí (*Euterp oleracea Mart.*) adquirida no mercado local, de marca Frutalí, produzido e envasado por Açaí Pura Polpa Agroindustrial LTDA.

A polpa foi misturada à água destilada na proporção de 300 g de polpa para 300 g de água e homogeneizada em agitador mecânico; depois, foi passada em uma peneira de tela de 106 mesh para reter os sólidos prejudiciais à

atomização, evitando o entupimento do bico atomizador.

2.1.3 Planejamento experimental

Os testes de recobrimento foram realizados com um planejamento composto central com dois fatores (planejamento em estrela).

Para analisar a influência das variáveis operacionais no processo de recobrimento da farinha de mandioca, foi utilizada a técnica de planejamento fatorial, (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2002). Os fatores analisados foram: pressão do ar de atomização (P_{at}) e temperatura do ar de fluidização (T_{ar}). A variável resposta analisada foi o teor de antocianinas (Teor Antoc.).

Os ensaios de recobrimento foram realizados de forma aleatória. As variáveis independentes e os seus níveis, estabelecidos com base em testes preliminares, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento para o estudo do recobrimento/aglomeração da farinha de mandioca

Codificação	-1,4	-1	0	+1	+1,4
P_{at} (kPa)	55,16	68,95	103,42	137,89	151,68
T (°C)	46	50	60	70	74

Com base no planejamento proposto, os ensaios mandioca foram realizados com a solução à base de açaí aspergida sobre o leito fluidizado das partículas. Durante os experimentos foram feitas observações visuais do leito, observando-se a fluidodinâmica, a formação de grânulos e acompanhando-se de forma global o processo de recobrimento/aglomeração.

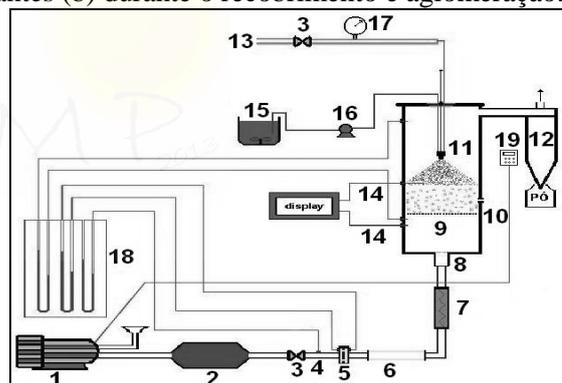
A análise dos resultados obtidos para o teor de antocianinas foi realizada através de métodos estatísticos, com a utilização do programa STATISTICA[®] 7.0.

As amostras utilizadas no teste de estabilidade foram obtidas nas mesmas condições experimentais realizadas no ponto central (0,0): pressão de atomização 103,42 kPa e temperatura de 60°C (explicar pq?).

3 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos de recobrimento e/ou aglomeração da farinha de mandioca foram realizados em coluna de fluidização convencional. Para tal, foi empregado um aparato constituído dos seguintes acessórios: sistema de aquecimento do ar de fluidização, bico atomizador de duplo fluido, bomba peristáltica e linha de ar comprimido, entre outros como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Fotografia do sistema experimental (a) antes (b) durante o recobrimento e aglomeração.



- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. Soprador | 11. Bico atomizador |
| 2. Resfriador | 12. Ciclone |
| 3. Válvula | 13. Ar comprimido |
| 4. Tomada de pressão | 14. Termopares |
| 5. Placa de orifício | 15. Solução |
| 6. Leito de sílica | 16. Bomba peristáltica |
| 7. Aquecedor elétrico | 17. Manômetro de Bourdon |
| 8. Entrada do leito | 18. Manômetros em U |
| 9. Câmara <i>plenum</i> | 19. Inversor de frequência |
| 10. Placa distribuidora | |

4 TESTES FLUIDODINÂMICOS

Testes fluidodinâmicos foram feitos com cargas de farinha de mandioca de 600 g e de 800 g, para verificar o comportamento da fluidização antes da realização dos experimentos.

A carga escolhida para a realização dos experimentos de recobrimento foi de 600 g por apresentar um melhor comportamento fluidodinâmico em relação à carga de 800 g, em que grande quantidade de partículas foram elutriadas.

5 ESTUDO DE ESTABILIDADE DO PRODUTO

A realização deste estudo objetivou verificar a degradação das antocianinas da farinha recoberta, durante a estocagem.

Os testes de estabilidade foram efetuados com as amostras de farinha recoberta, acondicionadas em embalagens transparente e metálica-PP (ausência de luz), expostas à temperatura de 25 °C e de 40 °C.

A perda do teor de antocianinas na farinha de mandioca recoberta e estocada nas diferentes condições foi avaliada por meio de observação visual da alteração da cor e pela análise espectrofotométrica UV-VIS para a quantificação do teor de antocianinas. A cada amostragem foi avaliada a integridade das embalagens, verificando-se o aparecimento e desenvolvimento de fungos no produto durante o período de armazenagem (10 semanas).

Para o estudo em questão foi utilizado o teste de comparação entre as médias, de acordo com a literatura. Este estudo consistiu em comparar os valores encontrados do teor de antocianinas, das amostras armazenadas em embalagem transparente e metálica-PP ao longo do tempo. Os testes foram realizados de maneira a verificar se existe diferença significativa entre os tipos de embalagens utilizadas para armazenar e proteger o produto das perdas das antocianinas incorporadas.

5.1 Quantificação das Antocianinas

Os teores de antocianinas totais foram determinados através da metodologia de pH único (GIUSTI e WROLSTAD, 2001; KUSKOSKI et al., 2006; LEE; DURST;

WROLSTAD, 2005; TEIXEIRA; STRINGHETA e OLIVEIRA, 2008). Para quantificar as antocianinas foi usada a espectrofotometria, de acordo com o método de Fuleki & Francis (1968), sendo o resultado expresso em base úmida. O cálculo da concentração foi realizado através da Equação 1.

$$AT = \frac{A \times FD \times 100}{E^{1\%}} \quad (1)$$

AT – antocianinas totais expressa em mg de antocianinas por 100g de amostra;

A – absorvância;

FD – fator de diluição;

$E^{1\%}$ – coeficiente de absorvância molar;

100 – fator de conversão de g para mg.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Resultados do Planejamento

Foram realizados 11 ensaios de recobrimento, variando-se as condições operacionais de acordo com o planejamento definido na Tabela 1.

Os resultados e as condições experimentais dos ensaios de recobrimento realizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados do planejamento.

Exp.	P_{at} (kPa)	T (°C)	x_1	x_2	Teor AT (mg/100 g)
1	68,95	50	- 1	- 1	5,20
2	137,89	50	+1	- 1	4,27
3	68,95	70	- 1	+1	5,48
4	137,89	70	+1	+1	1,54
5	55,16	60	-1,4	0	2,56
6	103,42	74	0	1,4	3,43
7	151,68	60	1,4	0	4,76
8	103,42	46	0	-1,4	3,15
9	103,42	60	0	0	4,57
10	103,42	60	0	0	4,22
11	103,42	60	0	0	4,77

6.2 Teste de Estabilidade

Para avaliar se houve influência no tipo de embalagem empregada, os resultados obtidos do teor de antocianinas foram submetidos ao teste t de Student de compa-

ração entre duas médias, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 3 e 4, para as temperaturas de 25 e 40 °C, respectivamente.

Tabela 3 – Resultados do teste t de Student para armazenamento a 25 °C

Semanas	Embalagens			
	Transp.	Metálica-PP	p	p variância
0	6,98 ± 0,11	7,13 ± 0,11	0,297686	0,983024
1 ^a	5,96 ± 0,25	7,65 ± 0,05	0,000328	0,086102
2 ^a	6,01 ± 0,24	7,32 ± 0,39	0,007655	0,555283
3 ^a	5,53 ± 0,30	6,58 ± 0,07	0,004026	0,091882
4 ^a	5,47 ± 0,14	6,71 ± 0,15	0,000452	0,881536
5 ^a	5,59 ± 0,21	6,59 ± 0,18	0,003156	0,866796
6 ^a	5,36 ± 0,19	6,17 ± 0,15	0,004461	0,786061
7 ^a	4,86 ± 0,38	6,32 ± 0,22	0,004599	0,482125
8 ^a	5,46 ± 0,13	6,58 ± 0,06	0,000155	0,347474
9 ^a	4,94 ± 0,20	6,64 ± 0,08	0,000176	0,252609
10 ^a	5,75 ± 0,10	6,55 ± 0,08	0,000415	0,692461

Para cada teste de estabilidade, foram produzidas novas amostras nas mesmas condições experimentais. A variabilidade nos teores de antocianinas obtidos no tempo zero, em relação aos resultados do planejamento, podem estar relacionados com a variabilidade e aleatoriedade das amostras utilizadas para análise. Porém, o baixo desvio médio das repetições qualifica os valores obtidos.

Analisando os resultados da Tabela 3, verifica-se que os valores de p, a um nível de confiança de 95 %, foram significativos já a partir da 1^a semana e ao longo de todo período. A evidência amostral indica, ao nível de 5% de significância, que o tipo de embalagem utilizada para armazenar o produto a 25 °C tem influência na conservação das antocianinas, quando analisadas ponto a ponto. Por outro lado, ao analisar os resultados da variância, não foi notada diferença significativa entre os dois

tipos de embalagem, quando avaliada de uma forma global.

Verifica-se na tabela uma maior perda de antocianinas entre as amostras inicial (0) e a da 7^a semana, com a maior diferença entre o maior e o menor valor obtido num total de 10 semanas, que foi de 2,12 mg AT/100 g para a embalagem transparente. Já para a embalagem metálica-PP, a perda registrada entre o maior e o menor valor obtido entre as 10 primeiras semanas foi de 0,96 mg AT/100 g.

Os resultados do teste de comparação entre as duas embalagens realizado nas amostras acondicionadas a 40 °C encontram-se na Tabela 4. Como se pode observar ocorreu uma variação entre as semanas, os valores de significância se alternaram; ora os valores apresentaram-se significativos, ora os valores não apresentaram significância, como evidenciado na coluna p da probabilidade. Esta variação pode estar relacionada com a

preparação e manipulação das amostras, mas não pode ser completamente explicada neste trabalho.

Ao se observar os resultados apresentados na Tabela 4, verifica-se que a diferença

entre o maior e o menor valores registrados foi de 2,08 mg AT/100 g para embalagem transparente, e 1,60 mg AT/100 g para a embalagem metálica-PP.

Tabela 4 – Resultados do teste t de Student armazenamento a 40 °C.

Semanas	Embalagens			
	Transp.	Metálica-PP	p	p variância
0	6,16 ± 0,08	5,98 ± 0,34	0,531224	0,278984
1 ^a	5,64 ± 0,01	6,24 ± 0,04	0,000020	0,213428
2 ^a	5,89 ± 0,15	6,37 ± 0,04	0,005703	0,114461
3 ^a	5,06 ± 0,43	5,43 ± 0,36	0,311050	0,829181
4 ^a	5,36 ± 0,06	5,43 ± 0,11	0,356919	0,437145
5 ^a	5,05 ± 0,53	5,07 ± 0,12	0,931682	0,106554
6 ^a	4,56 ± 0,83	5,21 ± 0,08	0,243198	0,017973
7 ^a	4,23 ± 0,10	4,82 ± 0,04	0,000733	0,224351
8 ^a	4,29 ± 0,13	4,62 ± 0,16	0,050024	0,807166
9 ^a	4,08 ± 0,17	4,72 ± 0,14	0,006686	0,800796
10 ^a	4,15 ± 0,11	4,38 ± 0,08	0,039432	0,691513

Analisando os resultados em relação ao período entre a semana inicial (0) e a 10^a semana, a perda de antocianinas foi menor para a embalagem transparente (2,01 mg AT/100 g). Para a embalagem metálica-PP, a perda não foi significativa.

Novamente, avaliando o resultado pela variância nota-se que não houve diferença significativa entre os tipos de embalagem utilizada, quando analisada de um modo global.

Foi observado também que o acondicionamento da farinha enriquecida na embalagem transparente proporcionou uma maior perda de antocianinas em relação à embalagem metálica-PP, devido às características deste tipo de embalagem, com relação à exposição à luminosidade, seletividade à passagem de gases e transferência de calor.

Desta forma, concluí-se que, com 95% de confiança, que o tipo de embalagem utilizada pode ter contribuído na perda de

antocianinas durante o período de armazenagem.

Por outro lado, avaliamos que a perda foi muito pequena se comparada com o ganho nutricional, pois a farinha de mandioca é totalmente isenta de pigmentação e agentes antioxidantes.

7 CONCLUSÕES

- A metodologia de recobrimento em leite fluidizado empregada apresentou bom potencial para recobrir/aglomerar partículas de farinha com solução aquosa de polpa de açaí, incorporando nutrientes e enriquecendo-a;

- Considerando as dificuldades em se trabalhar com material pulverulento contendo fibras em sua composição, o processo de recobrimento foi satisfatório;

- Da análise estatística do planejamento experimental para as variáveis estudadas, verificou-se que a pressão de atomização

juntamente com a temperatura do ar de fluidização exerceram uma influência negativa no teor de antocianinas incorporado à farinha de mandioca;

- A perda de antocianinas durante a estocagem por 10 semanas foi significativa para a embalagem transparente a 25 e 40 °C e não foi significativa para a embalagem metálica-PP nas mesmas temperaturas;

- O recobrimento da farinha de mandioca foi obtido com sucesso pela solução aquosa de açaí, constatada visualmente pela coloração entre roxo a marrom, caracterizando a incorporação das antocianinas, cujos teores ficaram na faixa de 1,54 a 5,48 (mg AT/ 100 g de amostra).

NOMENCLATURA

AT: antocianinas	(mg)
P _{at} : pressão de atomização	(kPa)
T: temperatura	(°C)

REFERÊNCIAS

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª ed. – Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002, 401 p.

CUNHA, R. L. G. da, **Caracterização Fluidodinâmica e Aglomeração no Recobrimento de Celulose Microcristalina em Leito Fluidizado**. 2004. 132p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2004.

da CUNHA, R. L. G., PEREIRA, M. M. C., ROCHA, S. C. S. “Conventional and modified fluidized bed: Comparison of the fluid dynamics and application in particle granulation”. *Chemical Engineering and Processing*, vol 48 p. 1004–1011, 2009.

EMBRAPA – Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 60. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, **Embrapa Amazônia Oriental**, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, ISSN 1517-2228, Dezembro, Belém, PA, 2006.

GIUST, M. M., WROLSTAD, R. E. Characterization and Measurement of Antocyanins by UV-Visible Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* (2001) Fl. 2.1 - Fl. 2.13 Copyright © 2001 by John Wiley & Sons, Inc.

KUSKOSKI, E. M *et al.* Frutos tropicais e polpas de frutas congeladas: atividade antioxidante, polifenóis e antocianinas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n 4, p. 1283-1287, jul - ago, 2006.

LEE, J., DURST, R. W., WROLSTAD, R. E. Determination of Total Monomeric Antocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. **Journal of AOAC International** Vol. 88, No. 5, 1269-1278, 2005.

MENEZES, E. M. S., TORRES, A. T., SRUR, A. U. S. Valor nutricional da polpa de açaí (*Euterpe oleracea* Mart) liofilizada. **Acta Amazonica** V 38 (2) 311-316, 2008.

PIMENTEL, B. M. V., FRANCKI, M., GOLLUCKE, B. P. **Alimentos funcionais: introdução às principais substâncias bioativas em alimentos**. São Paulo: Editora Varela, 2005. In: COHEN, K. O; OLIVEIRA, M. S. P.; CHISTÉ, R. C.; PALLET, J. P. D.; MONTE, D. C, 2006. Quantificação do Teor de Antocianinas Totais da Polpa de Açaí de diferentes Populações de Açaizeiro.

ROGEZ, H. *Açaí: Preparo, Composição e Melhoramento da Conservação*. Ed. Universidade Federal do Pará – EDUPA, Belém, Pará. 2000, 360pp.

SILVA, O. S. **Desenvolvimento do Processo de Recobrimento e Secagem de Microgrânulos em Leito Fluidizado**. 2003. 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2003.

TEXEIRA, L. N., STRINGHETA, P. C., OLIVEIRA, F. A. Comparação de métodos para quantificação de antocianinas. **Revista CERES** vol 55(4): 297-304, 2008.

TOAIARI, *et al.* Biodisponibilidade de ferro do açaí (*Euterp oleracea Mart.*) e da farinha de mandioca fortificada com ferro em ratos. **Rev. Nutr.**, Campinas, 18 (3): 291-299, maio/jun., 2005.

YUYAMA; AGUIAR; SILVA FILHO; YUYAMA, K.; FÀVARO; VASCONCELLOS. Açaí como fonte de Ferro: mito ou realidade? **Acta Amazônica** V 32 (3) 521-525, 2002.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.



Índice de Autores:

A

Abe, S. A. L., 2718
Abreu, L. R., 139
Abud, A. K. S., 1076
Aguiar, M. L., 1125, 1161, 1388, 2430, 2422, 2450
Almeida, A. R. F., 90, 1570, 1735
Almeida, F. A. C., 1770
Almeida, J. M. A. R., 235
Almeida, M. M. de, 2075, 2631
Almeida, Neto, A. F., 147, 1184
Almeida, P. S., 2224
Almeida, R. D., 479, 1676, 1722, 1729, 2500
Alsina, O. L. S., 935, 1410, 1425
Alves, A. P. C., 1114
Alves, E., 165, 176
Alves, F. M. S., 1645, 2671
Alves, M. C. S., 52
Alves, W. K. S., 2456
Amaral, I. C., 165, 176, 184
Amaral, S. S., 52, 2405
Amaral, A., 1092
Ambrosio-Ugri, M. C. B. A., 2718
Ambrosio-Ugri, M. C. B., 81, 1175, 1804
André, S. R., 1722, 1729, 2500
Andreola, K., 787, 1794
Antoniali, F., 139
Arakawa, F. S., 2516, 2711, 2718
Araujo, F. S., 2671
Araujo, J. M. S., 2204
Araújo, W. M., 1692
Argenta, A. B., 1375
Arguelho, M. L. P. M., 499
Arim, A. L., 1570
Arouca, F. O., 1418
Arrieche, L. S., 1846, 1876, 1925, 1945, 2539, 2581

Arroyo, P. A., 1228, 1267

Arruda, E. B., 1984

Ataíde, C. H., 132, 435, 656, 663, 797, 1105, 1133, 1290, 1300, 2060, 2331, 2481,

Augusto, L. L. X., 406

B

Bacelos, M. S., 767, 925, 1744, 1712, 2224, 2256

Bachmann, L., 980

Badino, A. C., 2566

Balieiro, A. L., 1410

Baptista, A. T. A., 1343

Barcelos, K. M., 2256

Barretto, L. C. O., 1595, 1636

Barros, P. M., 1388

Barros, S. T. D., 1273, 1283, 1804

Barros, W. Q., 2691

Barrozo, M. A. S., 155, 435, 445, 490, 504, 546, 626, 656, 663, 680, 1007, 1211, 1290, 1300, 1380, 1460, 1468, 1761, 1984, 2060, 2095, 2122, 2224, 2256

Basilio, A., 680

Batista, R. R., 1945, 2539

Beatriz, F. P., 499

Bedin, S., 116, 125

Benazzi, T., 1092

Benchimol, L. R., 997

Bergamasco, R., 1192, 1201, 1452, 1755, 2174, 2516, 2711, 2718; 1343

Bertagnolli, C., 1431

Bertucco, A., 636

Bery, C. C. S., 1595, 1636

Beserra, Y. A. S., 2075

Béttega, R., 377, 490, 514, 483, 2566

Bicalho, I. C., 1105

Birchal, V. S., 2057

Bispo, K. C. S., 200

Bittencourt, I. F. S., 251
Bongiovani, M. C., 1192, 1201, 2516
Borba, C.E., 259
Borges, S. R. S., 565; 2639; 2723
Borges, S. V., 2278
Borgo, C. A., 1627
Borrin, T. R., 200
Botelho, T. C., 521
Botrel, D. A., 2278
Braga, E. R., 339
Braga, M. B., 750
Brandão, E., 816
Brandão, J. R., 2194
Brandão, R. J., 2237, 2247
Brasil, D. S. B., 1402
Brazil, C. A., 861
Brito, A. M., 1238
Brito, K. Q. D., 479, 1676, 2500
Buriol, C., 329
Butzge, J. J., 851, 1585

C

Cabral, L. M., 2647
Cadaval, Jr., T. R. S., 1044, 1319
Caetano, C. M. B., 1053
Calabrez, N. D., 1351
Calçada, L. A., 597, 616, 1351, 2456
Calisto, V. K. S., 1636
Calomeni, A. V., 190
Camacho, F. P., 1192, 1201, 1452, 1755,
2516
Campos, A. V. P., 546
Campos, J. B. L. M., 339
Caneda, C. M., 1660
Cantuaria, M. L., 1184
Capponi, F., 1300
Caraschi, J. C., 52
Cárcel, J. A., 2110, 2116
Cardines, P. H. F., 1343
Cardoso, C. R., 2481
Cardoso, D. N. P., 2684, 2751
Cardozo Filho, L., 2606
Carneiro, G. G., 2019, 2621
Carniel, N., 1086
Carvalho, G. R., 242, 2209
Carvalho Jr., J. A., 52, 2405
Carvalho, L. C. F. M. G., 2057
Carvalho, M. C., 758
Carvalho, M. S., 1636
Carvalho, N. D. de, 1489
Carvalho, P. P. M., 227, 303
Carvalho, S. H. V., 1437, 1442, 1485
Carvalho, S. M. L., 1402
Carvalho, W. S., 132
Carvalho, Y., 235
Castilho, G. J. de, 908
Castilho, G. J., 943, 953, 2491
Castro, D. S., 1770, 1776, 1789, 2308, 2315
Castro, K. F., 2684
Castro, V. G. S., 1954
Celeghini, R. M. S., 1962
César, G. P. C., 1310
Charbel, A. L. T., 2057
Charbel, A., 1994
Chaves, L. F. R., 483
Chedlovski, T. Z., 1548
Chiabai Junior, J., 1161
Chielle, D. P., 990, 997
Cirqueira, S. S. R., 1125, 1388
Coldebella, P. F., 1192, 1201, 1452, 2711
Comin, T. T., 2422, 2450
Conceição, A. M. da, 1971, 1979
Conceição, J. C., 2506., 2532
Conceição, W. A. S., 646
Conrado, L. S., 935
Consoli, L., 2701
Coppi, C. C., 2466
Corazza, M. L., 1395
Corrêa, C., 106
Corrêa, J. L. G., 396, 1611, 1619, 1619,
1666, 1702, 2110, 2116, 2184
Corrêa, P. G., 2229

Corrêa, R. G., 490, 536
Correia, R. T. P., 1682
Cortés-Rojas, D. F., 2338
Cosmo, R. P., 2691
Costa, C. M. L., 816, 851, 918, 1037, 2298,
Costa, D. S., 758
Costa, F. O. da, 2075
Costa, J. M., 2283
Costa, J. M.G., 2278
Costa, M. A. M., 52, 2003, 2029, 2405, 2430,
2612
Costa, M. A., 251, 2647
Costa, M. T., 1485
Costa, R. G., 787, 1794
Costa, A. B. S., 1602
Costa-Silva, T. A., 980
Covre, V. R., 1712
Cremasco, M. A., 415, 891, 908, 943, 953,
2491
Cruz, W. R. S., 1979
Cubillos, F., 2356
Cunha, I. F., 132
Cunha, P. M. C., 2095
Cunha, R. L. G da, 735
Cunha, R. N., 626, 2122
Cuzzuol, G. T., 2581

D

Da Silva, F. R. G. B., 2065
Da Silva, F. R. G., 597
Da Silva, G. F., 1971, 1979
Dacanal, G. C., 190, 200, 861
Dadalto, F. O., 155, 445
Dalcolle, J. C., 1368
Dallago, R. M., 1092
Damasceno, G. P., 184, 396
Damasceno, J. J. R., 1418, 2735
Danilussi, M. S., 1273, 1804
Dantas, J. H., 1283
Dantas, T. N. P., 606, 1682, 1692, 2085
David, G. R., 1499

De Araújo, C. A. O., 1068
De Jesus, E., 577, 587, 1220, 2506, 2532
De Sa, C. H. M., 1290
De Souza, A. F. E., 97
Deamici, K. M., 2104
Defendi, R. O., 357, 367, 1548
Delcolle, R., 1095
Dellani, R., 2029
Dias, J. S., 2549
Dias, R. A. L., 935
Diório, A., 2174
dos Anjos, R. P., 348
dos Santos, W. J., 806, 881
Dotto, G. L., 329, 842, 1044, 1053, 1060,
1319
Duarte, C. R., 155, 445, 504, 626, 1105,
1761, 2122
Duarte, M. E. M., 479, 1676, 1722, 1729,
2218, 2500
Duzzioni, A. G., 2095

E

Echart, F., 1319
Echevarria, E. R., 1570
Enakis, A., 2606
Ernesto, D. B., 2184
Esquerdo, V. M., 1060
Evangelista Neto, A. A., 1692
Faisca, A. T., 387
Falcomer, M. C. R., 1468; 1245

F

Faria, L. J. G., 787, 851, 2298
Farias, B. S., 2549
Favero, J. L., 555
Felipe, A. M. P. F., 279, 2684, 2751
Felizardo, M. P., 1836, 2003, 2029, 2612,
2430
Feltre, G., 190
Fernandes, J. E., 2405
Fernandes, R.V. B., 2278

Fernandes-Machado, N. R. C., 1334
Ferraz-Freitas, P. N.; 1866
Ferreira, A. L. O., 295, 528
Ferreira, J. L., 670, 1310
Ferreira, L. A., 1368
Ferreira, L. V., 546, 2122
Ferreira, L.V., 626
Ferreira, M. C. 71, 2522
Fileti, A. M. F., 1649
Filho, R. C. N., 1548
Finkler, A. T. J., 1558
Finzer, J. R. D., 1238, 1245, 1468
Flores, C. G., 90, 1735
Foltin, J. P., 743
Fonseca, B. E., 2184
Fontes, A. S., 1595
Fontes, A. V., 1468
Fontes, S. R., 1095
Fortulan, C. A., 1095
Fraga, B. S., 1273, 1804
Francisco, D. O., 1267
Francisquetti, M. C. C., 2122
Francisquetti, M. C., 546
Franco Jr., M. R., 1489
Frare L. M., 1327
Freire, F. B., 871, 1577, 1602, 1876, 1895,
1905, 1915, 1935
Freire, J. T., 71, 106, 377, 490, 871, 1577,
1602, 1885, 1895, 1905, 1915, 1935,
2321
Freitas, J. V., 2003, 2029
Freitas, V., 2011

G

Gabriel, R., 1437
Gallo, T.C.B., 2272
Garcia, L. M., 1425
Garcia-Perez, J. V., 2110, 2116
Genari, E. R., 898
Giarola, M. O., 170
Giarola, T. M. O., 139, 184, 269, 285

Gnoatto, G., 1319
Godoi, F. C., 1585
Gois, J. M. V., 2415, 2657
Gois, J. V., 2415
Gomes, D. T., 2057
Gomes, J. P., 1789, 2019, 2308, 2315, 2621
Gomes, M. C. S., 1168, 1228, 1267
Gomes, N., 2718
Gonçalves, B. J., 165, 176, 184
Gonçalves, C. F., 1375
Gonçalves, J. A. S., 406, 514
Gonçalves, J. O., 1044, 1060

Gouvêa, L. F. C., 106
Grajales, L. M., 1017, 1027
Grimaldi, R., 2701
Gris, B., 636
Guandalini, B. B. V., 81, 1175
Guerra, V. G., 514, 1161
Gurjão, F. F., 2019, 2218, 2621

H

Hamm, J. B. S., 1735
Hernández-Mena, L. E., 898
Hirata, T. A. M., 861, 963
Hoffmeister, C. R. D., 2647
Honda, V. K., 514
Hubinger, M. D., 2597, 2701

I

Ignácio, E. O., 1017, 1027

J

Jesus, C. D. F. de, 2440
Jesus, J. R., 2184
Jesus, P. A., 1925, 1945
Jorge, L. M. M., 313, 322, 357, 367, 461,
469, 646, 2065, 1548
Jorge, R. M. M., 313, 322, 461, 469
Júnior, A. M. O. 2288, 2294

Junior, D. L. O., 990
Junior, J. A. C., 2430
Jurach, M. V., 2038, 2048, 2347
Justus, A., 1666

K

Kakiuthi, D., 1184
Kanaan, A. F., 90, 1735
Kleinubing, S. J., 1395, 1431
Krümmel, A., 2104
Kunz, A., 1092

L

Lacerda, A. F., 825
Lage, P. L. C., 555
Landi, D., 1945
Larrosa, A. P. Q., 2142, 2151
Lazari, J. P., 1755
Leal, C. M., 1254
Leal, I. C. R., 2606
Leandro, M. S. S., 2751
Leite, E. A. G., 165
Leite, M. S., 1410
Lemos, D. M., 1776
Lemos, Y. P., 1017
Leonel, E. C., 536
Lima, A. S., 1410, 1425
Lima, E. P., 425
Lima, L. K. S., 835, 1258
Lima, O. S., 2671
Lima, R. A. B., 71
Lira, M. de L., 1979
Lira, T. S., 680, 1712, 1744, 2224, 2256
Lisbôa, A. C. L., 743, 1649
Lopes, F. J., 1619, 1702, 2229
Lopes, G. C., 406
Lopes, L. F., 1238, 1468
Lopes, A. C., 1053
Loschi, P. P., 1994
Loss, F. D., 680

Loureiro, B. V., 2676
Lourenço, R. O., 816, 825
Luccio, M. Di, 1086
Luz, G. R., 357, 646, 2065

M

Macêdo, E. N., 670
Macedo, G. R., 1143, 1153
Machado, L. F. G., 670
Machado, L. M. M., 2161
Magalhães, S., 2456
Maia, G. D. 106, 1935, 2321
Maia, V. J. N. L., 2298
Maionchi, I. A., 1489
Malagoni, R. A., 1238, 1245, 1478, 1489
Marim, L. V., 2581
Marques, B. C., 313
Marques, F. B., 688
Marques, G. S., 357
Marques, I. I. D. R., 767, 925
Marques, J. J., 587, 2506
Marques, L. G., 2194, 2237, 2247
Marques, P. S., 980
Marsaioli, Jr., A., 1794
Martelli, M. C., 1402
Martinez, M. L. L., 1866
Martinez, M. S., 842
Martins, A. L., 597, 656, 663, 1290, 2060, 2691
Martins, C. L., 2440
Martins, G. M. V., 1645
Martins, J. L., 970
Martins, L. A. A., 616
Martins, M. P. B., 1211, 1460
Matias, S. C. B., 1153
Matsumura, R., 1489
Mattar, T. V., 2278, 2283
Medeiros, J. F., 1168
Medeiros, M. F. D., 606, 1682, 1692, 2085
Medeiros, A. C. L., 190
Medronho, R. A., 339, 348, 387, 1068

Meili, L., 990, 997, 1485
Melo, J. L. Z., 925
Melo, J. R., 425
Mendes, R. M. M., 279
Mendonça, J. X. de, 251
Mendonça, K. S., 176, 184, 1602, 1619, 1702
Menegalli, F. C., 861, 963, 2597
Menezes, M. L., 81, 1175, 1273, 1283, 1755,
1804
Menezes, P. H. S., 565; 2723
Mesojedovas, Y. R., 1994
Mesquita, A. L. A., 816
Mignoni, M., 1086
Mininel, H. S., 521
Miranda, D. S. A., 2218
Miranda, E. S., 1402
Miranda, L. O. M., 2204
Módenes, A. N., 2174
Mognon, J. L., 1105, 1133
Montanuci, F. D., 322
Monte, M. L., 2151
Monteiro, L. F.; 1425
Moraes Filho, F. C., 606
Morcelin, B., 990
Moreira, B. A., 1418
Moreira, J. V., 891
Moreira, M. F. P., 1558, 2440
Moreira, W. M., 1228
Mores, R., 1092
Moreti, L. O. R., 1452
Morgenstern, R. C., 2132
Moser, P., 242, 2272
Mosso, B. S., 758
Motta Lima, O. C., 367, 1168, 2038, 2048,
2347
Moura, C. M., 2549, 1068
Moura, H. L., 415, 943, 953
Moura, J. M., 2549
Mulet, A., 2110

N

Nakashima, F. M., 898
Nascimento, B. S., 1602
Nascimento, F. R., 396
Nascimento, L. D., 851
Nascimento, R. F., 1876, 2581
Nascimento, A. C., 891
Negrão, E. N., 816
Neta, A. M. A. C., 1645, 2671
Neves, M. G. F. P., 227, 303
Nicoletti, H., 2735
Nicolin, D. J., 461, 469
Nishi, L., 1192, 1452
Nobrega, A. M. M. C., 479, 1676, 1722,
1729, 2500
Nogueira, G. D. R., 2095
Nogueira, M. F. M., 1351
Nunes, C. E. S., 1114
Nunes, J. S., 1770, 1776, 1789, 2308, 2315
Nunes, L. S., 1722, 1729
Nunes, T. P., 2288, 2294

O

Olegário, L. S., 2204
Oliveira, D. S., 2657
Oliveira, D., 2476
Oliveira, E. G., 1375, 2104
Oliveira, Filho M. A., 1153
Oliveira, G. R., 2288, 2294
Oliveira, J. A., 606, 1143, 2085
Oliveira, J. C. P., 90
Oliveira, J. V., 2476
Oliveira, L. C., 2104
Oliveira, L. de S. C., 2631
Oliveira, L. F., 1602, 1619, 1702
Oliveira, L. G., 970
Oliveira, M. F., 125
Oliveira, M. R. T., 565, 2639, 2723

Oliveira, O. S., 546, 626, 2122
Oliveira, R. S., 348, 1068
Oliveira, S. M., 1368
Oliveira, T. J. P., 132, 797, 2481
Oliveira, W. P., 980, 1856, 1866, 2338
Onias, E. A., 1645, 2671
Ordonez, Y. J. R., 2742

P

Pacífico, J. A., 577, 1220
Padilha, C. E. A., 1143
Pádua, T. F., 377
Pagano, R. L., 577, 587
Paiva, R. S., 758
Palú, F., 1558, 2132
Panisset, C. M. A., 2060
Paraíso, P. R., 357, 367, 646, 1548, 2065
Paulo Filho, M., 1619
Pazzini, C. E., 1692
Pê, P. R., 2019, 2218, 2621
Peçanha, R. P., 235
Pécora, A. A. B., 898
Peiter, A. S., 1437
Pelosi, B. T., 1258
Pena, M. M. R., 1290, 2060, 2331
Perazzini, H., 1876, 1895, 1905, 1915, 1935
Perazzini, M. T. B., 871, 1935
Pereira, C. G., 165, 170, 176, 269, 285
Pereira, D. H., 646
Pereira, F. A. R., 688, 2691
Pereira, F. I., 2116
Pereira, K. B., 479, 1676, 1722, 1729, 2500
Pereira, L. F. S., 139
Pereira, M. C. A., 1602, 1619
Pereira, M. M. M., 2657
Pereira, M. S., 1290, 2060, 2331
Pereira, N. C., 81, 1168, 1175, 1228, 1267,
1273, 1283, 1327, 1368, 1804, 2174,
2558
Pereira, N. R., 2229
Pereira, T. J. G., 670

Perna, R. F., 891
Pessoa, T., 2019, 2218, 2621
Petri, I. J., 155, 445
Picelli, R. M., 1846
Pina, J. C. A., 1744
Pinheiro, C., 52, 2405
Pinto, A. P. O. P., 1816
Pinto, L. A. A., 329, 842 1053, 1044, 1060,
1319, 2151, 2549
Pinto, S. M., 139
Pinto, A. A., 1105
Polachini, T. C., 208, 2591
Portella, T. P. A., 825
Pozza, S. A. 97
Prado, L. D., 251, 2756
Prado, M. M., 1816, 2194, 2237, 2247
Prieto, W. H., 2491, 415, 943

Q

Quezado, R. A., 758
Quintino, D. B., 1489

R

Ramírez-Quintero, D. A., 898
Ramos, A. L. S., 1619
Ramos, A. M., 891
Ramos, V. H. S., 2506, 2532
Rasia, M. C., 2110, 2116
Ravagnani, M. A. S. S., 2132
Reckel, A. S., 2581
Rêgo, T. V., 1053
Reis, A. S., 435, 1300
Reis, I. N., 279
Resende, I. A., 504, 1761, 1984
Resende, J. A. L. C., 2756
Resende, J. V., 165, 170, 176, 184, 269, 285
Resende, M. V., 1702
Reyes, A., 2356
Ribeiro, A. P. L., 139

Ribeiro, C., 259
Ribeiro, D. C., 688, 2691
Ribeiro Filho, N. M., 565; 2639; 2723
Ribeiro, J. A., 435
Ribeiro, R. C., 1619
Ribeiro, T. M. C., 1682
Ricardo, L. P., 2166
Rocha, A. P. T., 2308
Rocha, H. V. A., 251, 2647, 2756
Rocha, S. C. S., 735, 750, 851, 1585, 2085
Rocha, S. F. da, 2151
Rocha, S. M. S., 688
Rodrigues, C. R., 2647
Rodrigues, D. A. S., 2549
Rodrigues, F. K. dos S., 2075
Rodrigues, L. M., 1570
Rodrigues, M. K., 2151
Rodriguez, G. Y., 2566
Romano, P. N., 235
Rosa, G. S., 1375, 1660, 2011, 2161, 2166
Rosa, P. F., 2422, 2450
Rosanova, A. H., 2522
Rosseto, V., 2011
Rosso, G. A., 1826

S

Sá, P. L. S., 1984
Said, S., 980
Saidler, L. A., 2676
Sales Júnior, E., 2065
Salvador, F. F., 1468
Sant'anna, M. C., 2415
Santana, C. C., 891, 1114
Santana, E. B., 918, 1037
Santana Júnior, J. A., 132
Santana, P. L., 587
Santana, R. C., 1300
Santiago, A. M., 2631
Santos, A. M., 295, 528
Santos, B. S., 1971
Santos, C. R. da S., 1220

Santos, D. A., 155, 445
Santos, D. B. L., 1761, 1984, 504
Santos, D. dos, 2142
Santos, D. M. C., 1971, 2204
Santos, E. D. A., 1971, 1979
Santos, E. S., 1143, 1153
Santos, F. A., 295
Santos, G. B., 842
Santos, I. F., 1310
Santos, J. A. B., 1636, 1971, 2204
Santos, J. E. A., 479, 1676
Santos, J. M., 2331
Santos, J. T. S., 2288, 2294
Santos, K. A., 1395
Santos, K. G., 504, 546, 626
Santos, K. S., 758
Santos, L. C., 2057
Santos, L. D. M., 2194, 2237
Santos, M. A., 1300
Santos, O. A. A., 116, 125, 147, 2665
Santos, R. A. L., 2430, 2612
Santos, T. R. T., 1201, 2711, 2516
Sartori, D. J. M., 253, 1816, 1826, 1836,
1846, 1876, 1925, 1945, 2581
Sartori, T., 2597
Scatena, R., 155, 445
Scheid, C. M., 339, 616, 1351, 2456
Scheufele, F. B., 259, 2174
Schiavon, Maia D. C., 1327
Schornobay, E., 2422
Secolin, V. A., 1856
Seiceira, R. C., 2647
Seixas, F. L., 1334
Severo Júnior, J. B., 455 499
Shimabuku, Q. L., 2711, 2718
Shiota, V. M., 2264
Silva, A. O., 816
Silva, A. S., 577, 587, 1220, 2506, 2532
Silva, B. G., 1649
Silva, C. A. M da, 777, 787
Silva, C. A., 2711

Silva, C. D. N. O. da, 1037
Silva, C. E. F., 636, 1076
Silva, C. L. O. C., 2298
Silva, D. C., 1220, 2506, 2532
Silva, D. I. S., 2095
Silva, D. O., 1211, 1380
Silva, D. R. S., 2019, 2218, 2621
Silva, E. A., 881, 1395, 1558
Silva, F. G. C. da, 1431
Silva, F. M. R., 1925
Silva, G. F., 295, 528, 1254, 1595, 1636,
2415, 2657
Silva, G. M. da, 2430
Silva, G.B., 2278
Silva, I. A. B. da, 2075
Silva, J. P. S., 1499
Silva, J. V., 1770
Silva, K. T. da, 2142
Silva, L. F. L. R., 555
Silva, L. M. M., 1770, 1776, 1789, 2308,
2315
Silva, M. A., 1962
Silva, M. F., 2476
Silva, M. G. C., 116, 125, 217, 835, 1431,
1402
Silva, M. G., 1962
Silva, M. O., 1343, 1755
Silva, N. K. G., 1211, 1460
Silva, P. B., 1761
Silva, R. L. 279
Silva, R. L. G., 295, 528
Silva, R. O., 367
Silva, S. A., 528
Silva, T. L., 217
Silva, T. S. da, 2142
Silva, W. P., 1789, 2315
Silveira, D. S. M., 1410
Silverio, B. C., 504, 1984
Simon, K. H., 688
Soares, C. D. F., 565
Soares, C. M. F., 1410, 1114
Soares, D. S. C., 2288, 2294

Soares, R. P. C., 2321
Soletti, J. I., 1437, 1442, 1485
Sousa, E. P., 1776
Sousa, F. C., 1770, 1776, 1789, 2308, 2315
Sousa, L. H. C. D., 2038, 2048, 2347
Sousa, V. C. P., 1442
Sousa-Junior, C., 1153
Souza, A. J. D., 2430
Souza, C. A. G., 1310, 2684, 2751
Souza, C. R. F., 980, 1856, 1866, 2338
Souza, D. L., 1007
Souza, E. A. de, 2456
Souza, G. K., 1267
Souza, J. A. S., 1310, 2684, 2751
Souza, J. S., 2085
Souza Júnior, F. E., 1682, 2085
Souza, P. S., 935
Souza, R. O. M. A de, 2606
Souza, R. R. 455
Spanhol, A., 357
Steffens, J., 1086, 1092, 2476
Stofela, S. K. F., 2665
Ströher, R., 1283, 2558
Stulp, P. C., 2440
Suffredini, D. F. P., 1254

T

Tanabe, E. H., 990, 997
Tannous, K., 61, 2466, 2742
Taranto, O. P., 777, 787, 806, 851, 881, 1794
Tavares, A. K. S., 1954
Tavares, F., 1395
Teixeira, A. M. R. F., 2756
Teixeira, G. A., 1238, 1245, 1468
Telis, V. R. N., 2272
Telis-Romero, J., 242, 208, 521, 2209, 2591
Tenório, M. A. R., 1442
Thoméo, J. C., 1017, 1027, 2264
Toffoli, C. M., 2048, 2347
Toniazzo, T., 200
Treichel, H., 2476

Tres, M. V., 1086, 2476
Turbiani, F. R. B., 1334

U

Uchimura, H. S., 2038, 2048, 2347
Urnau, L., 1086

V

Valente, M. C. C., 918
Valverde, K. C., 1192, 1201, 1452
Vasquez, J., 2356
Vaz, M. R. F., 1153
Vechi, M. G., 455
Venancio, L. C. A., 1310
Vendruscolo, R., 997
Venturini, T.; 990
Véras, C. S.; 2639
Viana, A. D., 1666
Viana, M. C., 2691
Vieira, A. M. S., 81, 1175, 1343, 1755
Vieira, G. N. A.; 1577
Vieira, L. G. M., 1211, 1380, 1460, 1468,
1499, 2735
Vieira, M. F., 2516, 1343
Vieira, M. G. A., 116, 125, 1258, 1402, 147,
217, 259, 835, 1184, 2665
Vieira, M. L. G., 217, 425, 842, 1327, 1334
Vieira Neto, J. L., 656, 663, 1007

XVieira, S. M., 1954
Vieira, T. M., 2405
Vilela, M. B., 1602, 1619
Villa-Vélez, H. A., 521
Virgínio, G. L., 2639, 2723

W

Wagner, R., 997
Waldamann, A. T. A., 2456
Waldmann, A. T. A., 1351

X

Xavier, C. C. F., 2057
Xavier, T. P., 680, 2224, 2256
Xavier, A. C. R., 1595

Y

Yokoo, K., 1334

Z

Zampakidi, I., 2606
Zanella, K., 806
Zanette, A. F., 2606
Zanetti, A., 2539
Zanin, G. M., 2558
Zeni, L. M. H., 2132

Organização:



Patrocínio:



Apoio:

