

ANAIS

AMAZONEQ

— | Congresso Amazônico —
de Engenharia Química



2019

**Anais do I Congresso
Amazônico de Engenharia
Química**

AMAZON EQ - 2019



editora
UEA

UEA
UNIVERSIDADE
DO ESTADO DO
AMAZONAS

I CONGRESSO AMAZÔNICO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANAIS DO I AMAZON-EQ

AMAZON-EQ 2019

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas da
Universidade do Estado do Amazonas**

C749a Congresso Amazônico de Engenharia Química (1: 2019: Manaus, AM)
2020

Anais do I Congresso Amazônico de Engenharia Química:
Amazon-EQ 2019/ Clairon Lima Pinheiro (org.). – Manaus, AM:
Editora UEA, 2020.

383 p.: il., color.; 30cm.

Inclui referências bibliográficas

1. Engenharia Química. 2. Congressos. 3. Anais. I.
Congresso Amazônico de Engenharia Química. II. Pinheiro,
Clairon Lima. III. Título.

CDU 1997 – 66.01 (063)

Bibliotecária responsável Jeane Macelino Galves CRB 11/463

Eu não disse que seria fácil. Apenas disse que valeria a pena

SUMÁRIO

O I CONGRESSO AMAZÔNICO DE ENGENHARIA QUÍMICA AMAZON-EQ 2019.....16

Pinheiro, C.L.

ÁREA TEMÁTICA 1: BIOTECNOLOGIA E BIOECONOMIA – PRODUÇÃO DE BEBIDAS

ELABORAÇÃO E ANÁLISE SENSORIAL DE CERVEJA ARTESANAL DO ESTILO “BELGIAN DUBBEL” COM ADIÇÃO DE XAROPE DE GUARANÁ.....29

Costa, S.C.F.C., Batista, S.C.P., Soares, H.S., Prado, F.B., Soares, T. C.
Galvão, V.N.

PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO DO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE ÓLEOS LUBRIFICANTES RERREFINADOS UTILIZANDO LIPASE FÚNGICA.....36

Rodrigues, J.G.C., Bastos, A.B., Souza, E.S., Albuquerque, P.M.

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE LIPASE POR FUNGO ENDOFÍTICO ISOLADO DE *Myrcia guianensis* UTILIZANDO DIFERENTES FONTES DE NITROGÊNIO.....44

Bastos, A.B., Rodrigues, J.G.R. e Albuquerque, P. M.

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA A PRODUÇÃO DE ENDOGLUCANASES POR *Trichoderma reesi* CULTIVADO SOB FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO.....51

Pessoa, V.A., Oliveira Júnior, S.D., Chevreuil, L.R., Aguiar, L.V.B., Silva,
J.F., Gouvea, P.R.S, Santos, E.S., Sales-Campos, C.

OTIMIZAÇÃO DE MEIO DE CULTIVO PARA MICROALGAS EM REGIME AUTOTRÓFICO.....56

Souza, L.F., Costa, C.S., Lima, G.C., Freitas, A.C.D e Vidotti, A.D.S.

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE CELULASE POR *Streptomyces Capoamus* UTILIZANDO RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DO SUCO DE AÇAÍ COMO SUBSTRATO.....64

Sá, L.B., Oliveira, R.L., Pinheiro, C.L.

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE POLIGALIGALACTURONASE POR *Aspergillus brasiliensis* UTILIZANDO CASCA DE CUPUAÇU COMO SUBSTRATO.....71

Falcão, L.S., Albuquerque, P.M.

PRODUÇÃO DE AMILASE E CELULASE POR *Aspergillus foetidus* UTILIZANDO DOIS BIOPROCESSOS.....78

Martim, S.R., Vasques, A.B.A., Pinheiro, D.N., Lima, A.C.P., Cruz Filho, R. F., Teixeira, M.F.S.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO SUBSTRATOS PARA OBTENÇÃO DE CELULASE FÚNGICA.....85

Brasil, G.B., Santiago, I.L., Falcão, L.S., Albuquerque, P.M.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA PRODUÇÃO DE ENZIMAS CELULOLÍTICAS POR *Streptomyces campoamus*.....91

Amaral, T.S.; Falcão, L.S.; Barreto, V.C.S.M., Duvoisin Junior, S.;
Albuquerque, P.M., Oliveira, R.L.

INFLUÊNCIA DO PH E DA TEMPERATURA NA ATIVIDADE DE PROTEASES SINTETIZADAS POR *Aspergillus flavo furcatis*.....98

Prado, F.B.; Batista, S.C.P.; Silva, I.G.; Martim, S.R.; Costa, S.C.F.C.;
Teixeira, M.F.S.

ÁREA TEMÁTICA 2: QUÍMICA FINA: FITOCOSMÉTICOS E FITOFÁRMACOS; RECURSOS NATURAIS (FRUTICULTURA, HÍDRICOS E BIODIVERSIDADE); MEIO AMBIENTE

EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DA FOLHA EUCALIPTO-COMUM (*Eucalyptus globulus*) POR HIDRODESTILAÇÃO PARA USO EM LOÇÃO HIDRATANTE FACIAL.....105

Reis, B.R.O.; Oliveira, L.G.S.

DESEMPENHO DO CONJUNTO AFRADOR, FILTRO E DESINFECÇÃO PARA REMOÇÃO DE FERRO E POTABILIZAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM SANTARÉM – PARÁ112

Galvão, J.K.L.; Santos, G.M.; Azevedo, G.A.; Farias, A.A.S., Reis, A.L.V.
dos

**SABONETE ARTESANAL A BASE DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ
PARTE 1 (RESULTADOS PRELIMINARES).....119**

Silva, M.N.; Oliveira, L.G.S.; Silva, H.A.

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ATIVIDADE BIOLÓGICA DO
EXTRATO METANÓLICO EPICARPO DE *Theobroma
grandiflorum*.....126**

Pinheiro, W.; Mendonça, R.M.; Guimarães, T.X. e Nunes, C.V.

**ESTUDO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO IGARAPE DO MINDU –
MANAUS/AM.....133**

Silva, T.A.; Souza, J.V.B.; Monteiro, J.M.F., Souza, E. S.

**PRODUÇÃO DE BIOFLOCULANTE A PARTIR DA CASCA DO
FRUTO DO INGA-CIPÓ (*Inga Edulis Martius*) PARA O CONTROLE
DO ÍNDICE DE TRUBIDEZ EM TRATAMENTO DE
ÁGUA.....140**

Silva, M.D.C.; Silva, O.C.; Velasco, M.F.

**REOLOGIA DO CONCENTRADO DE CUPUAÇU (*Theobroma
grandiflorum schum*)147**

Marinho, V.M.; Melo, F.S.; Santos, C.H.B.; Seixas, G.C.; Cardoso, D.N.P.;
Santos, W.G.

**PURIFICAÇÃO DE AMOSTRAS IMPURAS DE α - β AMIRINA POR
CRISTALIZAÇÃO.....154**

Nascimento, L.O.N do; Cavalcante, L.A., Aum, Y.K.P.G.; Aguiar,
E.M.M.M.

**ATIVIDADES ANTIMICROBIANA E CITOTÓXICA DE
EXTRATOS DE SEMENTES DE *Paullinia cupana*.....160**

Fonseca Júnior, E.Q.; Silva, G.F; Albuquerque, P.M.

**DESENVOLVIMENTO DE XAMPU CONTENDO EXTRATO DE
BABOSA (*Aloe arborescens* Miller) E CAMOMILA (*Chamomilla
recutita* (L.) Rauschet)166**

Cunha, T.L.B.; Fonseca Júnior, E.Q.

**ÁREA TEMÁTICA 3: PLÁSTICO E BORRACHA – NOVOS
MATERIAIS: BIOCOMPÓSITOS, COMPÓSITOS AVANÇADOS,
METAMATERIAIS BIO-INSPIRADOS. – ENGENHARIA DE
MATERIAS**

**DESENVOLVIMENTO DE BLENA POLIMÉRICA PARA
OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PELA TÉCNICA DE
ELETROFIAÇÃO.....173**

Farias, T.L.S; Silva, A.N.E.; Brito, W.R.; Paula, M.M.S.; Moraes Segundo,
J.D.P.

**INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE RESINA NA CAMADA INTERNA
DE PAINÉIS DE MÉDIA DENSIDADE PRODUZIDOS COM
RESÍDUO AGROINDUSTRIAL.....181**

Santos, G.M.; Galvão, J.K.L.; Macena, B.R.H.; Litaiff, H.A.; Giacon, V.M.

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE COMPÓSTISO DE PORILURETANO À BASE DE ÓLEO DE MAMONA E FIBRAS DE CARAUÁ NA CINÉTICA DE CURA.....186

Leal, T.S.; Costella, A.M.S.; Giaccon, V.M.; Mendonça, R.M.

ANÁLISE DO DESGASTE FERRAMENTAL NA USINABILIDADE DO TARUGO DE FERRO FUNDIDO NODULAR.....193

Mendonça, K. P.; Freitas, B. M.; Neto, J. C. M.

ESTUDO DA RECICLAGEM DO POLIPROPILENO (PP)199

Medeiros, S.R.A.; Neto, J.C.M, Figueiredo, V.A., Maquiné, T.M.

ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE POR LAMA VERMELHA MODIFICADA EM COLUNA DE LEITO FIXO: EXPERIMENTOS E AJUSTES DE MODELOS.....204

Almeida, A.C. M.; Ribeiro, N.F.P.

EFEITO DA INTERAÇÃO DE DIFERENTES LUBRIFICANTES ECOLOGICAMENTE ACEITÁVEIS NA MASSA DO ELASTÔMETROS NBR.....211

Souza, J.M.F.O.; Zavieh, A.H.; Espallargas, N.

REDE SEMI-INTERPENETRANTE DE PHEMA-PCL PARA USO COMO BIOMATERIAL.....215

Lima, T.P.L.; LIMA, Y.C.C.; Dias Júnior, E.M.; Pinheiro, C.L.; Nascimento, L.A.S.; Cardenas, V.C.; Costa, C.E.F.; Passos, M.F.

BLENDAS DE PCL/PLA INTERCALADAS COM PRINCÍPIO ATIVO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....220

Dias Junior, E.M.; Lima, T.P.L.; Nascimento, L.A.S.; Costa, C.E.F.; Pinheiro, C.L.; Passo, M.F.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLICAPROLACTONA INTERCALADOS COM ÓLEO VEGETAL.....225

Silva, D. F.; Nascimento L.A.S.; Costa, C.E.F.; Pinheiro, C.L.; Passos, M.F.

GERAÇÃO DE POROS NO DESENVOLVIMENTO DE BIOCERÂMICA DE HIDROXIAPATITA EXTRAÍDA DE ESCAMA DE PIRARUCU (*Arapaima gigas*)231

Vicenzi, G.R.; Bezerra, V.A., Cavalcante, L.A.; Aum, Y.K.P.G.; Andrade, J.C.S.

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO ALCALINO NA FIBRA DA COROA DO ABACAXI UTILIZADO COMO REFORÇO EM COMPÓSITO DE MATRIZ POLIURETANA À BASE DO ÓLEO DA MAMONA.....238

Melo, G.M.; Pontes, K.L.; Giacon, V.M.

THERMIC CHARACTERIZATION OF PCL-BASED MATERIAL FOR USE AS BIOMATERIALS.....244

Araújo, E.V.O; Canelas, C.A.A; Nascimento, L.A.S.; Costa, E.F.; Dias, C.G.B.T.; Pinheiro, C.L.; Passos, M.F.

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA MINERALÓGICA DE CIMENTOS COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE MANAUS-AM.....248

Amaral-Carvalho, H.R.; Figueiredo, T.C.G.; Silva, C.C.

ÁREA TEMÁTICA 4: MINERAÇÃO; PETRÓLEO E GÁS; ENERGIA

APLICAÇÃO DA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL EM UM PROCESSO DE AQUECIMENTO DE SÓLIDOS DE PERFURAÇÃO EM MICRO-ONDAS.....254

Magalhães, G.R.; Silva, W.C.; Rossi, A.S.

ESTUDO DE VIABILIDADE DA SUBSTITUIÇÃO DA LENHA POR GÁS NATURAL COMO COMBUSTÍVEL EM UMA CALDEIRA INDUSTRIAL.....260

Souza, D.M.; Gomes, F.A.

ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DA IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA FOTOVOLTAICO NA UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS..... 267

Martins, M.A.O.; Melo, E.G.V., Almeida, A.C.M.

ÁREA TEMÁTICA 5: FENÔMENOS DE TRANSPORTE; MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS; ENGENHARIA DAS REAÇÕES QUÍMICAS; OPERAÇÕES UNITÁRIAS; TERMODINÂMICA

DESTILAÇÃO EXTRATIVA DE MISTURAS ETANOL/ÁGUA USANDO 1-ETIL-3-METILIDAMAZÓLIO DICIANAMIDA:

OTIMIZAÇÃO A PARTIR DE SIMULAÇÃO E METODOLOGIA DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....275

Pessoa, M.; Maciel, M.R.W.; Figueroa, J.E.J.

ESTUDO MATEMÁTICO DOS MODELOS DE FICK PARA A SECAGEM DE SEMENTES DE ANDIROBA EM ESTUFA DE CIRCULAÇÃO FORÇADA DE AR (*Carapa guianensis* AUBLET)282

Garcia, L.F.R.; Braga, N.P.

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA NO ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA REAÇÃO DE SCWG DE DIFERENTES FONTES DE BIOMASSA: EFEITOS SOBRE A PRODUÇÃO DE H₂.....289

Gomes, J. G.; Vidotti, A.D.S.; Guirardello, R.; Freitas, A.C.D.

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA NO ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA REAÇÃO DE SCWG DE DIFERENTES FONTES DE BIOMASSA: AVALIANDO OS EFEITOS DA TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO.....296

Gomes, J. G.; Vidotti, A.D.S.; Guirardello, R.; Freitas, A.C.D.

CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DO COMPORTAMENTO REACIONAL DA SCWG DO BAGAÇÃO DE CANA VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....303

Evangelista, V.S.; Vidotti, A.D.S.; Guirardello, R.; Freitas, A.C.D.

**CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE
HIDROGÊNIO E DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DURANTE A
REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO DO GLICEROL UTILIZANDO
ÁGUA SUPERCÍTRICA.....310**

Mitoura, J.; Vidotti, A.D.S.; Guirardello, R.; Freitas, A.C.D.

**INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA EM UMA PLANTA DE BIODIESEL
VIA ANÁLISE PINCH.....316**

Guimarães, E.E.X.F.; Maciel Filho, R.; Figueroa, J.E.J.

**POSSIBILIDADE DO CRUZAMENTO DA FRONTEIRA DE
DESTILAÇÃO APLICANDO MODELAGEM DE EQUILÍBRIO
COM E SEM CORREÇÃO POR EFICIÊNCIA NA CONSTRUÇÃO
DE MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS.....322**

Pedrosa, J.M.; Silva, W.C.; Braga, N.P.; Rossi, A.S.

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA POLPA DE CUPUAÇU
(*Theobroma grandiflorum schum*) DE UMA INDÚSTRIA DE
MANAUS.....328**

Melo, F.S., Seixas, G.C.; Santos, C.H.B.; Marinho, V.M.; Cardoso, D.N.P.;
Santos, W.G.

**UTILIZAÇÃO DE SUBPRODUTO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL
COMO SOLVENTE PARA OTIMIZAÇÃO DE SEPARAÇÃO A
PARTIR DE BIOMASSA UTILIZANDO
GAMAVALEROCTONA.....335**

Ferreira, V.A.B.; Guirardello, R.; Junior, V.N.T.

**ESTUDO SOBRE O IMPACTO DO PROCESSO DE SECAGEM NAS
CARACTERÍSTICAS FINAIS DO FRUTO PURUÍ (*Alibertia edulius*)
DESIDRATADO.....341**

Gentil, E.P.; Silva, O.C.

**SIMULAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO DO PROCESSO DE
PRODUÇÃO DE ÉTER DIETÍLICO: ANÁLISE TÉCNICA-
AMBIENTAL.....347**

Mafra, A.C.O.; Cruz, E.M.; Oliva, H.T.C.; Rossi, A.; Silva, W.C.

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA FERMENTAÇÃO
ALCÓOLICA NA PRODUÇÃO DE ETANOL POR *Saccharomyces
cerevisiae* UTILIZANDO O SOFTWARE ANABIO
PLUS®.....354**

Mafra, A.C.O.; Reis, A.P.S.; Silva, W.C.

**ESTUDO DO CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO
DE FRITURA EM LEITO FIXO UTILIZANDO ESFERAS
CATALÍTICAS DE TiO₂.....360**

Ferreira, I.B.P.; Araújo, J.C.Q.; de Souza, C.D.R.; Oliveira, R.L.; Duvoisin,
S.J.; Machado, N.T.; de Castro, D.A.R.

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE
MONOETILENOGLICOL EM MATLAB E PALATAFORMA
COCO.....367**

Guerreiro, H.M.; Fonseca Júnior, E.Q.

AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO EM ÓLEO FIO DE SEMENTES DE SACHA INCHI (*Plukenetia volubilis* L.) POR EXTRAÇÃO EM IMERSÃO EM ETANOL.....372

Bessa, S.N.; Silva, S.; Chaves, F.C.M.; Braga, N.P.

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ULTRASSOM NA EXTRAÇÃO DE BIOATIVOS DE *Miconia Ciliata*.....379

Pereira, I. L. S.; Vieira, L. B.; Santana, E. B.; Marques, S. P. P. M.; Faria, L. J. G; Costa, C. M. L.

O I CONGRESSO AMAZÔNICO DE ENGENHARIA QUÍMICA AMAZON-EQ 2019

Pinheiro, C. L.^{1*}

¹*Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia Química*

*cpinheiro@uea.edu.br

Palavras-chave: Amazon-EQ, Engenharia Química, Amazônia

RESUMO

Atualmente, o Estado do Amazonas conta com cinco cursos de Engenharia Química (todos em Manaus), sendo dois em universidades públicas (UEA e UFAM) e três em universidades particulares (CEULM/ULBRA, UNINASSAU e UNINORTE). Esses cursos suprem a demanda de profissionais de engenharia química, os quais são bastante requisitados no Amazonas, contratados por diversas empresas, especialmente as situadas no Pólo Industrial de Manaus (PIM). Além destes cursos do Amazonas, na Região Amazônica há cursos de Engenharia Química no Pará (UFPA e UNIFESSPA), no Amapá (UEAP) e no Maranhão (UFMA). Assim, considerando a grande quantidade de alunos nos cursos de Engenharia Química de Manaus e os cursos de Engenharia Química presentes na Região Amazônica e com o objetivo de promover uma forte inter-relação entre cientistas, professores, estudantes de graduação e de pós-graduação e profissionais da área de química, engenharia química e suas áreas correlatas, do Amazonas e da Região Amazônica com a comunidade científica de todo o país atuante nesta área de conhecimento, a Coordenação do Curso de Engenharia Química da UEA propôs a realização do I Congresso Amazônico de Engenharia Química. Para proferir palestras, mesas redondas e mini-cursos, foram convidados professores de institutos como UFRGS, UFSC, UNICAMP, UFMA, UFPA, UNIFESSPA, UEAP, CEULM/ULBRA, UFAM e UEA, além de profissionais da indústria atuantes no PIM. Além disso, a programação contou com a apresentação de trabalhos na forma oral e pôster.

1 INTRODUÇÃO

O I Congresso Amazônico de Engenharia Química (I AMAZON-EQ) foi um evento que visa promover uma forte inter-relação entre cientistas, professores, estudantes e profissionais da Engenharia Química e de Áreas Afins, da Região Amazônica, com a comunidade científica de todo o país atuante nesta área de conhecimento.

Em 2019, o I AMAZON - EQ teve a sua 1ª edição e foi organizado pela Coordenação do Curso de Engenharia Química da Universidade do Estado do Amazonas (UEA) com a participação direta das Coordenações de Engenharia Química das seguintes instituições parceiras: Centro Universitário Luterano de Manaus – CEULM/ULBRA e Universidade Federal do Amazonas - UFAM.

Além das instituições parceiras listadas acima, o I AMAZON-EQ contará com a participação das seguintes instituições: Universidade Federal do Pará – UFPA; Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA; Universidade Estadual do Amapá – UEAP; Universidade Federal do Maranhão – UFMA; Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS; Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

No contexto das áreas estratégicas definidas na Matriz Econômico-Ambiental do Estado do Amazonas, o evento contará com atividades de mini-cursos, palestras, mesas-redondas, visitas técnicas e sessões de apresentação de trabalhos de formal oral e de painel, englobando as seguintes áreas temáticas:

- ÁREA TEMÁTICA 1: Biotecnologia e Bioeconomia; Produção de bebidas
- ÁREA TEMÁTICA 2: Química Fina; Fitocosméticos e Fitofármacos; Recursos Naturais (fruticultura, hídricos e biodiversidade); Meio Ambiente
- ÁREA TEMÁTICA 3: Plástico e Borracha; Novos Materiais: biocompósitos; compósitos avançados e metamateriais bio-inspirados; Engenharia de Materiais
- ÁREA TEMÁTICA 4: Mineração; Petróleo e Gás; Energia
- ÁREA TEMÁTICA 5: Fenômenos de Transporte; Modelagem, Simulação e Otimização de Processos; Engenharia das Reações Químicas; Operações Unitárias; Termodinâmica

A escolha destes temas foi fundamentada nas tendências e desafios da área de engenharia química no Amazonas e na Amazônia.

O público-alvo foi formado por estudantes de graduação e de pós-graduação, professores, pesquisadores e profissionais da área de engenharia química, química, engenharia de materiais, biotecnologia e demais áreas afins, em Manaus, da Região Amazônica e do Brasil.

O evento foi realizado de 11 a 14 de novembro de 2019, nas dependências da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas – UEA, em Manaus.

2. O EVENTO

Atividades de planejamento se iniciaram em dezembro de 2018. Neste período, os discentes e docentes envolvidos foram divididos em Comissão Científica e Comissão Organizadora.

A Comissão Científica foi composta por docentes e foi responsável por: avaliar dos trabalhos enviados; emitir pareceres de aceite dos trabalhos e; avaliar os pôsteres e as apresentações orais.

A Comissão Organizadora foi composta por docentes e discentes e foi dividida em Equipes, sendo elas: Secretaria, Ensalamento, Divulgação e Arte, Tesouraria, Coffee Break e Transporte.

Os Membros da Comissão Organizadora foram os listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Membros da Comissão Organizadora

NOME	INSTITUIÇÃO
AMANDA DE QUEIROZ CARVALHO	UEA
ANA BEATRIZ FONTENELLE RIBEIRO	UEA
ANA BEATRIZ NASCIMENTO DA SILVA	UEA
ANDRA JOUSY DE CARVALHO CARDOSO	UEA
ANNA ALICE BEZERRA DE OLIVEIRA	UEA
BRENDA SILVA DE PAULA	CEULM/ULBRA
BRUNA MARIA HAYDEN MANCINI	UEA
CARLOS CASTRO VIEIRA QUARESMA	CEULM/ULBRA
EDUARDA OLIVEIRA RODRIGUES	UEA
ELOUISE HONORINA DE FRANÇA LIMA	CEULM/ULBRA
FERNANDO ARAÚJO DE OLIVEIRA	UEA
GUILHERME BITTENCOURT BRASIL	UEA
HELDER DE MELO GUERREIRO	UFAM
HUGO RAFAEL DO AMARAL CARVALHO	UEA
ISABELA CAROLINE BATALHA COUTINHO	UFAM
JENNYFFER ROCHA FONSECA DE ASSIS	CEULM/ULBRA
JÚLIA NATHALY MELO MACIEL	UFAM
JULIO CESAR FERREIRA DE SOUZA	UEA
KAMILA DAFNE BRANDAO GOES	CEULM/ULBRA

Tabela 1 – Membros da Comissão Organizadora (continuação)

NOME	INSTITUIÇÃO
KATLHEN LORRAYNE ALVES ROCHA	UFAM
KATRIN LUDWIG SOARES	UEA
KIMBERLY DO NASCIMENTO LEÃO	UFAM
LAIS CRISTINA VANDERLEI DA SILVA	UEA
LORENA DA SILVA BRANDAO	UEA
LUCAS MARQUES ANSELMO	UFAM
LUCAS SOUSA DAS CHAGAS	UEA
MARINA SIMPSON DA LUZ	CEULM/ULBRA
MICAELY CHAGAS DE VASCONCELOS	UFAM
NICOLY DE OLIVEIRA DIDONÉ	UFAM
PATRÍCIA SILVA DA SILVA	UFAM
PEDRO VINICIUS BORGES DE SOUZA	UFAM
RAFAELLA TEIXEIRA PISMEL	CEULM/ULBRA
RAPHAELY BRITO LOMAS	UFAM
REBECA JACQUELINE MACHADO	UEA
RENAN ALVES CHAVES	UEA
RODRIGO BOTINELLY NOGUEIRA	UFAM
SARAH LINHARES DA SILVA	UEA
SIMONY BATISTA LIMA	UFAM
SUSAN NATALLY PENHA DA COSTA	UFAM
TAYNARA RIBEIRO ROCHA	UEA
THAYNÁ MARÃES DE SOUZA	UEA
THAYSA MENDES DA SILVA	UEA

Tabela 1 – Membros da Comissão Organizadora (continuação)

NOME	INSTITUIÇÃO
THIFANY SILVA DE MELO	UFAM
VINÍCIUS DE FREITAS CASTRO LOBATO	UEA
WALENTINA GALIZA ROCHA	UEA
YVES NATHAN MELO DE FARIA	UEA
CLAIRON LIMA PINHEIRO	UEA
NAZARENO DE PINA BRAGA	UFAM
FÁTIMA GEISA TEIXEIRA	CEULM/ULBRA
LÊNIO JOSÉ GUERREIRO DE FARIA	UFPA
DYENNY ELLEN LIMA LHAMAS	UNIFESSPA
MANOEL RODRIGUES DA SILVA	UEAP
JAIVER EFRÉN JAIMES FIGUEROA	UFMA

Tabela 2 – Membros da Comissão Científica

NOME	INSTITUIÇÃO
AUDIRENE AMORIM SANTANA PAIXÃO	UFMA
BAYARDO ANDRES DUPOTÉY RIBAS	UEA
CLAIRON LIMA PINHEIRO	UEA
CLÁUDIA CANDIDA SILVA	UEA
CRISTIANE DALIASSI RAMOS DE SOUZA	UFAM
CRISTIANE MARIA LEAL COSTA – UFPA	UFPA
DYENNY ELLEN LIMA LHAMAS	UNIFESSPA
ÉRICA SIMPLÍCIO DE SOUZA	UEA
FAGNER ALVES GOMES	CONSULTOR

Tabela 2 – Membros da Comissão Científica (continuação)

NOME	INSTITUIÇÃO
FÁTIMA GEISA MENDES TEIXEIRA	CEULM/ULBRA
FREDERICO NICOLAU CESARINO	CEULM/ULBRA
GEVERSON FAÇANHA DA SILVA	UNINASSAU
GUSTAVO PAIM VALENÇA	UNICAMP
JAIVER EFRÉN JAIMES FIGUEROA	UFMA
JEFFERSON LUIZ GRANGEIRO DA SILVA	UEA
JORGE LUIZ NINOW	UFSC
JOSÉ COSTA DE MACÊDO NETO	UEA
JULIANA GISELE CORRÊA RODRIGUES	UEA
KIKI PINHEIRO MELO BRAGA	UEA
LAURO EUCLIDES SOARES BARATA	UFOPA
LÊNIO JOSÉ GUERREIRO DE FARIA	UFPA
LILIAM GLEICY DE SOUZA OLIVEIRA	CEULM/ULBRA
MANOEL RODRIGUES DA SILVA	UEAP
MARCELE FONSECA PASSOS	UFPA
NAZARENO DE PINA BRAGA	UFAM
PATRÍCIA DE SOUZA PINTO HIDALGO	UEA
PATRÍCIA MELCHIONNA ALBUQUERQUE	UEA
RAFAEL LOPES E OLIVEIRA	UEA
REGINA YANANO MORIYA	UEA
ROSANE MICHELE DUARTE SOARES	UFRGS

Tabela 2 – Membros da Comissão Científica (continuação)

NOME	INSTITUIÇÃO
SERGIO DUVOISIN JUNIOR	UEA
VALÉRIA STHEPHANNY OLIVEIRA AMORIM	UNICAMP
VIRGINIA MANSANARES GIACON	UFAM
WENDERSON GOMES DOS SANTOS	UFAM

O evento foi realizado no período de 11 a 14 de novembro de 2019 nas dependências da Escola Superior de Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas (EST-UEA) e teve a participação de 294 inscritos.

O I AMAZON-EQ recebeu 69 trabalhos completos, dos quais 57 foram aceitos para publicação nos Anais.

Discentes de outras instituições aderiram ao evento: UFAM (Engenharias Química, Mecânica e Petróleo e Gás); CEULM-ULBRA (Engenharias Química e Mecânica); FAMETRO; UNINASSAU; IFAM, entre outras.

A programação do evento foi a seguinte:

DIA 11/11/2019 – SEGUNDA-FEIRA

08:00 – 15:00 – CREDENCIAMENTO E INSCRIÇÃO

15:00 – 16:00 – SOLENIDADE DE ABERTURA

16:00 – 17:00 – PALESTRA 1 – **QUAL O PAPEL DO ENGENHEIRO QUÍMICO PARA O DESENVOLVIMENTO DA AMAZÔNIA**

PALESTRANTE: PROF. DR. LÊNIO JOSÉ GUERREIRO DE FARIA (UFPA)
 AUDITÓRIO DA EST

17:00 – 18:00 – COQUETEL DE ABERTURA

18:00 – 20:00 – MINICURSOS DA NOITE – 1º dia dos mini-cursos noturnos

MINI-CURSO 6 – **ANÁLISE SENSORIAL BÁSICA DE CERVEJAS** -
 DR. PATRICK GOMES DE SOUZA E ENG^a DÉBORA CAMEJO (ESCOLA
 AMAZÔNICA DE CERVEJA)

MINI-CURSO 7 – **ENTENDENDO AS FORMULAÇÕES COSMÉTICAS**
 PROF. DR. GEVERSON FAÇANHA DA SILVA (UNINASSAU)

MINI-CURSO 8 – PRODUÇÃO DE BIOCÓMPÓSITOS COM UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS DA REGIÃO AMAZÔNICA
PROFA. DRA. AUDIRENE AMORIM SANTANA (UFMA)

MINI-CURSO 9 – TECNOLOGIAS E INFRAESTRUTURA PARA ENERGIAS SUSTENTÁVEIS
PROF. DR. GUSTAVO PAIM VALENÇA (UNICAMP)

MINI-CURSO 10 – SECAGEM E MICROENCAPSULAÇÃO DE BIOATIVOS DA AMAZÔNIA
PROFA. DRA. CRISTIANE MARIA LEAL COSTA (UFPA)

MINI-CURSO 13 – TURBINAS PARA GERAÇÃO DE ENERGIA EM CICLOS RANKINE, BRAYTON E COMBINADO
PROF. DR. FREDERICO NICOLAU CESARINO (ELETROBRÁS)

DIA 12/11/2019 – TERÇA-FEIRA

08:00 – 10:00 – MINI-CURSOS DA MANHÃ – 1º dia dos mini-cursos matutinos

MINI-CURSO 1 – ENGENHARIA DE BIOCÓMPÓSITOS
PROF. DR. NÉLIO TEIXEIRA MACHADO (UFPA)

MINI-CURSO 2 – ENGENHARIA DE PRODUTOS NATURAIS: DO CONHECIMENTO TRADICIONAL AO PROCESSAMENTO TECNOLÓGICO
PROF. DR. LÊNIO J. G. FARIA (UFPA)

MINI-CURSO 3 – FUNDAMENTOS, APLICAÇÕES E PERSPECTIVAS NA ÁREA DE ELETROFIÇÃO
PROFA. DRA. ROSANE MICHELE DUARTE SOARES (UFRGS)

MINI-CURSO 4 – INTRODUÇÃO AOS PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS
PROF. DR. CARLOS ANTÔNIO DE MORAIS (CDTN)

MINI-CURSO 5 – CURTIMENTO DE PELE DE PEIXE
PROF. DR. MANOEL RODRIGUES DA SILVA (UEAP)

10:00 – 10:30 – COFFEE BREAK

10:30 – 12:00 – PALESTRA 2 – **BIOMATERIAIS: FUNDAMENTOS, APLICAÇÕES E PERSPECTIVAS**
PROFA. DRA. MARCELE FONSECA PASSOS (UFPA)

12:00 – 14:00 – INTERVALO PARA ALMOÇO

14:00 – 15:00 – PALESTRA 3 – **MOMENTO FENEEQ**
FERNANDO ARAÚJO (REPRESENTANTE FENEEQ UEA) E LUCAS MARQUES (REPRESENTANTE FENEEQ UFAM)

15:00 – 16:00 – PALESTRA 4 – **BIOECONÔMIA E USO DE PRODUTOS NATURAIS DA AMAZÔNIA**

PROF. DR. LAURO EUCLIDES SOARES BARATA [UFOPA]

16:00 – 17:30 – MESA REDONDA 1 – **ENGENHEIRO QUÍMICO: PERSPECTIVAS NO MERCADO DE TRABALHO AMAZÔNICO**
EGRESSOS DOS CURSOS DE ENGENHARIA QUÍMICA NA MESA

17:30 – 18:00 – COFFEE BREAK

18:00 – 20:00 – MINI-CURSOS DA NOITE – 2º dia dos mini-cursos noturnos

18:00 - 21:00 - MINI-CURSOS 11 E 12

MINI-CURSO 11 – **ENSAIO TRAÇÃO: TEORIA E PRÁTICA**

PROF. DR. JOSÉ COSTA (UEA) E ALUNOS DO CURSO DE ENG. DE MATERIAIS DA UEA

MINI-CURSO 12 – **MÉTODO DE ANÁLISE E SOLUÇÃO DE PROBLEMAS**

PROF. ESP. LUIZ ANTÔNIO DE VERÇOSA (UEA)

13/11/2019 – QUARTA-FEIRA

08:00 – 10:00 – MINI-CURSOS DA MANHÃ – 2º dia dos mini-cursos matutinos

10:00 – 10:30 – COFFEE BREAK

10:30 – 12:00 – PALESTRA 5 – **COMO FAZER PESQUISA?**

PROFA. DRA. CLÁUDIA CANDIDA SILVA (UEA)

12:00 – 14:00 – INTERVALO PARA ALMOÇO

14:00 – 15:00 – PALESTRA 6 – **USO DE ENZIMAS NA PRODUÇÃO DE CERVEJA**

PROF. DR. JORGE LUIZ NINOW

15:00 – 17:00 – MESA REDONDA 2 – **FUTURO DOS CURSOS DE ENGENHARIA QUÍMICA DA AMAZÔNIA**

PRESENÇA DE COORDENADORES DE CURSO E PROFESSORES DOS CURSOS DE ENGENHARIA QUÍMICA DA AMAZÔNIA

17:00 – 18:00 – COFFEE BREAK

18:00 – 20:00 – MINI-CURSOS DA NOITE – 3º e último dia dos mini-cursos noturnos

18:00 - 21:00 - MINI-CURSOS 11 E 12

14/11/2019 – QUINTA-FEIRA

08:00 – 10:00 – MINI-CURSOS DA MANHÃ – 3º e último dia dos mini-cursos matutinos

10:00 – 10:30 – COFFEE BREAK

10:30 – 12:00 – APRESENTAÇÃO ORAL DE TRABALHOS DA AT 1

12:00 – 13:00 – INTERVALO PARA ALMOÇO

13:00 – 14:00 - APRESENTAÇÃO ORAL DE TRABALHOS DA AT 2

14:00 – 15:00 – APRESENTAÇÃO ORAL DE TRABALHOS DA AT 3

15:00 – 16:00 – APRESENTAÇÃO ORAL DE TRABALHOS DA AT 4

16:00 – 17:00 – APRESENTAÇÃO ORAL DE TRABALHOS DA AT 5 E APRESENTAÇÃO DE PAINÉIS DAS ÁREAS TEMÁTICAS 1 A 5

18:00 – 20:00 – PREMIAÇÃO DOS TRABALHOS ORAIS E PAINÉIS
SOLENIIDADE DE ENCERRAMENTO
COQUETEL DE ENCERRAMENTO

3. OBJETIVOS ALCANÇADOS

Os objetivos alcançados foram os seguintes:

- Promoção um evento científico que apresentou ao público-alvo os diversos conhecimentos profissionais e de pesquisas tecnológicas desenvolvidas em todo o país, por meio de palestras, mesas-redondas, mini-cursos e visitas técnicas;
- Ofereceu um espaço para a troca de experiências entre o setor industrial e acadêmico, instigando a interação entre o público-alvo e profissionais atuantes na área por meio de palestras, mesas-redondas, mini-cursos e visitas técnicas;
- Divulgou a produção científica e tecnológica do Amazonas, da Região Amazônica e do Brasil por meio de apresentações de painéis, sessões orais e publicação de anais;
- Promoveu um evento científico relevante e abrangente para a Engenharia Química (e Áreas Afins) do Amazonas, assim como esteve alinhado com as áreas estratégicas definidas na Matriz Econômico-Ambiental do Estado do Amazonas;

- Contou com a participação de convidados notáveis no Comitê Científico e na ministração de palestras, mini-cursos e participação em mesas redondas;
- Realizou-se de um evento científico mais abrangente que a Semana Acadêmica de Engenharia Química, de modo a manter seu histórico e periodicidade.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A quantidade de 57 trabalhos aceitos superou a metade de 30 trabalhos. Todos os trabalhos foram avaliados por dois membros da Comissão Científica para serem aceitos. Todos os trabalhos foram avaliados por dois membros da Comissão Científica durante o Congresso. Assim, pode-se garantir que os trabalhos aceitos no I Congresso Amazônico de Engenharia Química são excelentes e com grande impacto científico.

Ocorreu impacto tecnológico para a região Amazônica, tendo em vista que antes deste Congresso não havia qualquer outro que integrasse os Cursos das Engenharias Químicas na Amazônia. Logo, a oportunidade para desenvolvimento tecnológico da região se deu pela troca de experiências entre professores e alunos, assim como pela apresentação de uma programação com diversos pontos voltados à Bioeconomia.

Ocorreu impacto econômico, pois durante o I Congresso Amazônico de Engenharia Química algumas das principais áreas estratégicas definidas na Matriz Econômico-Ambiental do Estado do Amazonas foram apreciadas.

As parcerias institucionais foram:

- **UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS;**
- **CENTRO UNIVERSITÁRIO LUTERANO DE MANAUS;**
- **UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ;**
- **UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL E SUDESTE DO PARÁ;**
- **UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAPÁ;**
- **UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO;**
- **UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS;**
- **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA;**
- **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL;**
- **CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA DA 14ª REGIÃO;**
- **GL QUÍMICA;**
- **BETA EQ;**
- **CERVEJAS PORTO DE LENHA;**
- **ESCOLA AMAZÔNICA DE CERVEJA;**
- **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA QUÍMICA;**
- **FEDERAÇÃO NACIONAL DOS ESTUDANTES DE ENGENHARIA QUÍMICA**

A partir da realização do I Congresso Amazônico de Engenharia Química pode-se afirmar que todos os objetivos propostos foram alcançados.

O I Congresso Amazônico de Engenharia Química teve como grande diferencial em relação a eventos anteriores a possibilidade de reunir os Coordenadores dos Cursos de Engenharia Química da Amazônia, como na Mesa-Redonda 2 - O FUTURO DOS CURSOS DE ENGENHARIA QUÍMICA DA AMAZÔNIA. Desta mesa-redonda e de conversas com os professores das demais universidades da região amazônica ficou evidenciada a necessidade de mais eventos integradores da Engenharia Química na região.

Como perspectiva fica a realização de mais duas edições do Congresso em Manaus, sendo o II AMAZON-EQ previsto para o primeiro semestre de 2021 ou 2022 e o III AMAZON-EQ para dois anos após a realização da segunda edição.

A perspectiva é que a partir da 4ª edição o AMAZON-EQ torne-se itinerante e passe a ser organizado em outros Estados da Amazônia Legal Brasileira.

Além disto, pretende-se captar recursos de outras fontes de fomento à realização de eventos, tais como: INDÚSTRIAS DO PIM, INDÚSTRIAS DA REGIÃO AMAZÔNICA, CONSELHOS DE CLASSE (CREA, CRQ, CFQ, CONFEA), entre outras fontes.

Pretende-se também contratar empresa especializada em organização de eventos, para que a qualidade dos AMAZON-EQ seja crescente.

Pretende-se ainda utilizar outros espaços físicos de Manaus, sendo o Centro de Convenções Vasco Vasquez o provável local de realização das duas próximas edições do AMAZON-EQ em Manaus.

ÁREA TEMÁTICA 1

Biotecnologia e Bioeconomia

Produção de bebidas

ELABORAÇÃO E ANÁLISE SENSORIAL DE CERVEJA ARTESANAL DO ESTILO “BELGIAN DUBBEL” COM ADIÇÃO DE XAROPE DE GUARANÁ

**Costa, S.C.F.C.^{*1}, Batista, S.C.P.¹, Soares, H. S.¹, Prado, F.B.², SOARES, T. C² e
Galvão, V. N.²**

¹Universidade Federal do Amazonas, Coleção de Culturas DPUA, Av. Gen. Rodrigo Otávio, 6200,
Coroado I, Manaus

²Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Ciências Agrárias, Curso de Engenharia de
Alimentos

*sarah23caroline@gmail.com

Palavras-chave: cerveja artesanal, xarope de guaraná, análise sensorial.

RESUMO

As cervejas são bebidas bastante consumidas mundialmente, as do estilo Belga tem como tradição a adição de frutas. O presente trabalho teve por objetivo processar e posteriormente avaliar sensorialmente duas formulações de cervejas elaboradas com xarope de guaraná de Maués. O recebimento grãos possui de visualizar do estado da matéria prima. Em seguida, a moagem é responsável pela quebra do grão do cereal e expor o seu amido interno, aumentando a superfície de contato com as enzimas do malte, favorecendo a hidrólise. A mosturação foi realizada pelo processo de infusão. A fermentação ocorreu a temperatura de 21°C a 24°C por 7 dias. O xarope de guaraná foi adicionado em duas diferentes concentrações (5 % e 15 %) na maturação que ocorreu por 10 dias a 8°C. A análise sensorial foi realizada por meio dos testes de aceitação com escala de 9 pontos. Na análise sensorial, ambas as cervejas elaboradas foram aprovadas, pode-se visualizar que a formulação com a menor concentração de xarope (5 %) foi a melhor aceita visto que a média 7 refere-se à provavelmente compraria. Em relação as análises físico-químicas, o xarope a 5% foi encontrada densidade original de 10,63 g mL⁻¹, e a densidade final a 10,24 g mL⁻¹. Para o xarope a 15%, a densidade original foi de 10,70 g mL⁻¹, e densidade final de 10,23 g mL⁻¹. O teor alcoólico encontrado foi de 5,5% e 6,7% nas porcentagens de 5% e 15%. Em relação ao pH, as formulações das cervejas, com 5% de xarope de guaraná de 5,2 e 15% pH igual a 5.

1 INTRODUÇÃO

A legislação brasileira define cerveja como sendo “a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro oriundo do malte de cevada e água potável, por ação da levedura, com adição de lúpulo”. Parte do malte de cevada poderá ser substituída por adjuntos cervejeiros, cujo emprego não poderá ser superior a 45% em relação ao extrato primitivo (extrato do mosto). (BRASIL, 2009).

As cervejas são classificadas quanto ao extrato primitivo em: a) cerveja leve, cujo extrato primitivo é maior ou igual a 5% em peso e menor do que 10,5% em peso; b)

cerveja ou cerveja comum, cujo extrato primitivo é maior ou igual a 10,5% em peso e menor que 12% em peso; c) cerveja extra, cujo extrato primitivo é maior ou igual a 12% em peso e menor ou igual a 14% em peso; d) cerveja forte, cujo extrato primitivo é maior que 14% em peso (BRASIL, 2009).

Para ser caracterizada como cerveja, a bebida deve seguir a Lei da pureza (Reinheitsgebot, 1516), que determina que na sua produção deve ser utilizado apenas os seguintes componentes: malte, lúpulo e água, não sendo permitido a utilização de nenhum aditivo. Entretanto, outras bebidas fabricadas pelo mundo semelhantes a cerveja, têm suas qualidades características de cada região. (AQUARONEET al, 2001).

A utilização de frutas na produção de cerveja garante uma doçura residual, aroma e sabor cítrico e característico, aumenta o caráter vinoso à cerveja, por meio de uma maior gama de compostos aromáticos (KUNZE, 2006).

O guaraná é uma das espécies nativas mais conhecidas da biodiversidade amazônica brasileira, além de possuir grande valor econômico. Em relação à sua composição química, estão presentes derivados de xantinas (caféina, teobromina e teofilina), taninos (catequina, epicatequina, proantocianidinas), saponinas e pigmentos (KUSKOSKI et al., 2005). A produção brasileira anual de sementes de guaraná é de cerca de 3 mil toneladas, sendo que a maior parte (70 a 80%) é usada na preparação de refrigerantes e bebidas energéticas. (MARTINS, 2014).

Com o passar das décadas, o Brasil é um país que vem apreciando cada vez mais diferentes tipos de cervejas artesanais, já que é um mercado novo e interessante. A busca pela variedade leva o consumidor à maior compreensão das características do produto que melhor se adequam à sua preferência, ou seja, ao invés de basear sua escolha apenas no fato da cerveja ser clara ou escura, do evento patrocinado ser destinado a determinada classe social, ou até mesmo do comercial ser engraçado ou apelativo, o consumidor passa a deter maior nível de sofisticação, aplicando-a as suas escolhas nas prateleiras (KFURI SANTOS, 2014).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Observa-se abaixo no fluxograma 1 que o processo produtivo da cerveja artesanal Belgian Dubbel com xarope de guaraná de Maués demonstrando as etapas desenvolvidas durante a formulação da cerveja. Sinalizando o momento da adição do xarope durante o processo, o qual é o grande diferencial deste produto.

2.2 ANÁLISE SENSORIAL

A análise realizada na cerveja ocorreu pelos métodos: 165/IV Testes afetivos – Teste de aceitação por escala hedônica de 9 pontos. De acordo com a metodologia proposta pelo Instituto Adolf Lutz (2008).

Para o painel sensorial foram recrutados 50 avaliadores aleatórios não treinados de ambos os sexos, utilizando como critérios de inclusão, o fato de que o avaliador devesse ter pelo menos 18 anos de idade, devesse gostar de cerveja e não devesse dirigir por pelo menos 60 minutos após o término da análise.

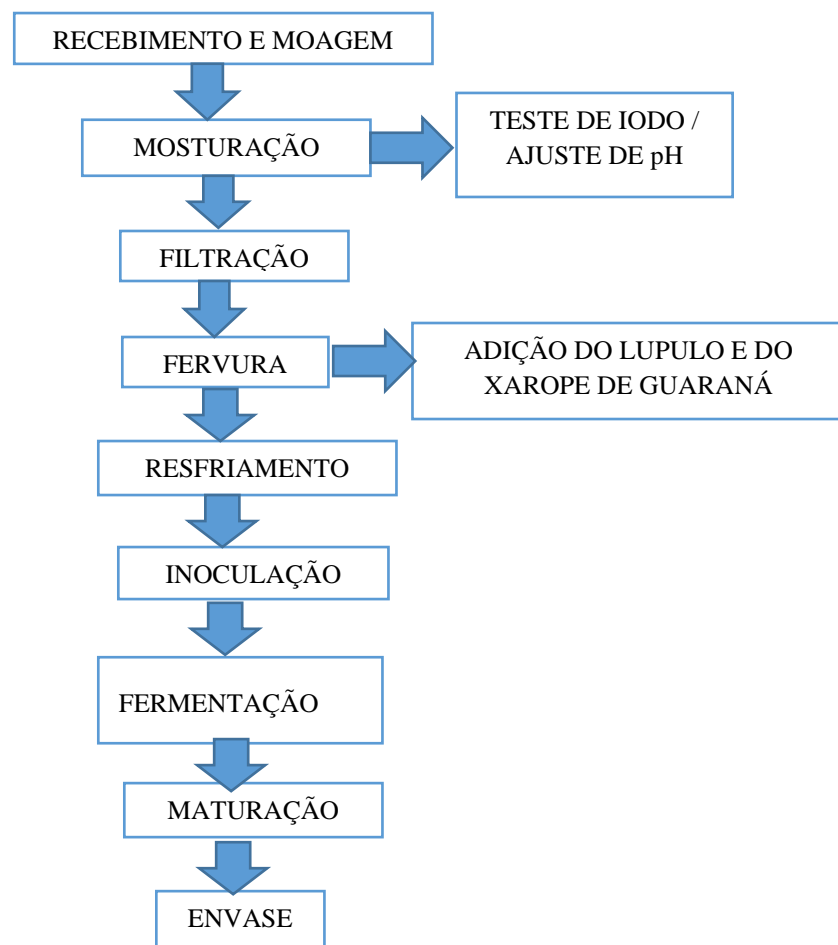
2.3 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

O acompanhamento do processo de fabricação foi realizado por meio de análises de pH em pHmetro de bancada (Hanna – modelo pH 21), densidade e teor alcoólico por densímetro Gay-Lussac.

Segundo Andrade (2013), a densidade absoluta ou massa específica é representada pela fórmula: $\rho = \frac{m}{v}$, onde m é a massa em g e v é o volume em mL.

A determinação do teor alcoólico foi realizada pelo método chamado de ebulliométrico, consiste na determinação da porcentagem de álcool em uma solução alcoólica, fixado o ponto zero na escala do ebuliômetro (ALVES, 2014).

Fluxograma 1 - Processo produtivo



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 AVALIAÇÃO DA ANÁLISE SENSORIAL

Os resultados da análise sensorial foram avaliados estatisticamente pelo programa StatSoft STATISTICA 8.0, por meio de análise de variância (ANOVA), com fator único sem repetição.

Para realizar a comparação múltipla de médias, foi executado o Teste de Tukey, com nível de significância de 5%.

A cerveja obtida artesanalmente adicionada de xarope de guaraná foi avaliada através de testes de consumidor obtendo os dados a seguir. Os valores médios dos atributos analisados (aparência, sabor, aroma, e avaliação global) da cerveja elaborada com 125 mL de xarope (5 %), e a cerveja elaborada com 375 mL de polpa (15 %), estão apresentadas na Tabela 1. Todas as médias apresentam a mesma letra, logo em nenhum atributo houve diferença significativa entre as duas formulações elaboradas.

Tabela 1 - Médias dos atributos sensoriais avaliados na cerveja com diferentes concentrações de xarope de guaraná.

Atributos	Concentração do xarope de guaraná	
	5%	15%
Aparência	7,87±1,13 a	7,01±1,13 a
Aroma	7,62±1,05 a	7,29±1,55 a
Sabor	7,08±1,36 a	6,05±1,83 a
Avaliação global	7,44±1,36 a	6,29±1,55 a
Intenção de compra	7,08±1,36 a	6,23±1,36 a

Letras iguais na mesma linha representam resultados iguais pelo Teste t-student 5%.

Bathke et al. (2013) avaliaram sensorialmente uma cerveja comercial tradicional quanto a aparência, sabor, odor e aceitação global e obtiveram resultados semelhantes aos do presente trabalho, apresentando médias que variaram de 7,17 a 7,29 para o teste afetivo e apresentaram um valor de 87,64 % de menção positiva em relação a intenção de compra comparados aos valores obtidos de 7,29 a 7,87 e 80,2 % respectivamente.

Pela média das notas percebe-se que ambas formulações foram bem aceitas pelos provadores, visto que a média ficou entre 7 (gostei regularmente) e 6 (gostei ligeiramente) no caso dos atributos.

Ferreira e Benka (2014) elaboraram 4 diferentes formulações de cerveja artesanal a partir de malte germinado e ao avaliar sensorialmente as amostras quanto ao aroma obtiveram médias que se diferenciaram entre si com médias variando de 4,43 a 7,52 enquanto que para o atributo sabor as médias variaram de 2,67 a 6,94.

Brunelli (2012) elaborou cervejas com adição de mel, e no caso da formulação da cerveja comum que é a que mais se assemelha ao presente trabalho, obteve médias de aparência, aroma, sabor e avaliação global inferiores, variando de 5,93 a 6,72 na formulação que não houve a adição de mel, e variou de 6,15 a 6,92 na formulação que adicionou-se 40 % de mel.

De acordo com a intenção de compra, percebe-se que de uma maneira geral a formulação com a menor concentração de xarope (5 %) foi a melhor aceita visto que a média 7 refere-se à provavelmente compraria.

Esse resultado mostra que o brasileiro está acostumado à cerveja pilsen de coloração clara e teor alcoólico baixo – entre 3% e 5%. Essa modalidade representa 98% do consumo nacional.

3.2 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

Na porcentagem de xarope a 5% foi encontrada a densidade original de 10,63 g mL⁻¹, e a densidade final a 10,24 g mL⁻¹. Já para porcentagem de xarope a 15%, a densidade original foi de 10,70 g mL⁻¹, e densidade final de 10,23 g mL⁻¹.

A densidade é realizada com mais frequência em análise de alimentos que se apresentam no estado líquido. Pode ser medida por diversos aparelhos como picnômetros, densímetros convencionais ou digitais. É uma amostra que reflete a influência líquida dos materiais dissolvidos, pois o açúcar e ácidos são mais pesados que a água; o álcool mais leve que a água (MARTINS,2007).

A cerveja Belgian Dubbel possui um teor de 6 a 7,5%, na cerveja elaborada com xarope de guaraná com a porcentagem 5% e 15%, o teor alcoólico encontrado foi de 5,5% e 6,7%, respectivamente. A determinação do pH dos alimentos, é um dos principais fatores que causam influência sobre o crescimento, a sobrevivência ou a destruição de microrganismos.

Segundo Oliveira (2011), o pH influencia na intensidade da cor, atividade enzimática, sabor, potencial oxi-redução, crescimento microbiano, entre outros. O valor do pH está diretamente relacionado com a quantidade de íons hidrogênio de uma solução, as substâncias que revelam a presença de íons livres em uma solução são conhecidas como indicadores, esses mudam de cor em função da concentração de H⁺ e de OH⁻ de uma solução, ou seja, do pH.

As duas cervejas, com 5% de xarope de guaraná apresentou pH igual a 5,2 e a com 15% e xarope de guaraná apresentou pH igual a 5. Ambas apresentaram pH satisfatório para o estilo da cerveja Belgian Dubbel, na qual geralmente seu valor de pH está por volta de 5,0 a 5,7.

CONCLUSÕES

Ambas as cervejas elaboradas foram bem aceitas pelos avaliadores, porém com a análise da intenção de compra, pode-se visualizar que a formulação com a menor concentração de xarope (5 %) foi a melhor aceita visto que a média 7 refere-se à provavelmente compraria.

REFERÊNCIAS

ALVES, L. M. F. Análise físico-química de cervejas tipo pilsen comercializadas em Campina Grande na Paraíba, 2014.

AQUARONE, E., BORZANI, W., SCHIDELL, W., LIMA, U.A. Biotecnologia Industrial. **Volume 4 – Biotecnologia na Produção de Alimentos**, São Paulo, (2001).

BATHKE, L. D., DRESCH, M. R., de Souza, C. F. V. Elaboração e avaliação de alguns aspectos da qualidade de cerveja isenta de glúten. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, vol. 9,2003.

BRASIL. Decreto nº 2.314/1997, de 04 de setembro de 1997. Regulamenta da Lei no 8.918, de 14 de julho de 1994, sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de bebidas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 04 de junho de 2009.

BRUNELLI, L. T.. Produção de cerveja com mel: características físico-químicas, energética e sensorial. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. Botucatu – SP, 2012.

EVANGELISTA, R. R. Análise do processo de fabricação industrial de cerveja. São Paulo, **Título de Graduação**, Fatec Araçatuba, 2012, 50p.

FERREIRA, A. S.; BENKA, C. L. Produção de cerveja artesanal a partir de malte germinado pelo método convencional e tempo reduzido de germinação. **Trabalho de conclusão de curso**. Universidade Tecnológica do Paraná. Francisco Beltrão – PR, 2014

KFURI SANTOS, V. C. Uma análise empírica sobre as preferências do consumidor brasileiro de cervejas artesanais. **Dissertação (Mestrado em Economia)** – Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 2014.

KUNZE, W. Tecnología para cerveceros y malteros. cap. 7, p. 826-885. Berlín: VLB Berlin, 2006.

KUKOSKI EM, FETT R, GARCIA AA, Troncoso GAM (2005). Propriedades químicas y farmacológicas Del fruto guaraná (Paullinia cupana). Rev. Facultad de Quím. Farmacêutica 12 (2): 45-52.

MARTINS, M. Métodos naturais de detoxificação de micotoxinas em alimentos Amazônicos: guaraná (Paullinia cupana Kunth) e castanha-do-Brasil (Bertholletia excelsa H.B.K.). Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO DO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE ÓLEOS LUBRIFICANTES RERREFINADOS UTILIZANDO LIPASE FÚNGICA

Rodrigues^{1*}, J. G. C; Bastos, A. B^{2.}; Souza, E. S.^{1,2}; Albuquerque, P. M^{1,2}

¹Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Ciência da Saúde, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia

²Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia Química

* *juliana.gcr@gmail.com*

Palavras-chave: atividade lipolítica, DQO, índice de acidez, turbidez

RESUMO

O uso de lipases em tratamento de efluentes com alta concentração de óleo vem sendo empregado em diferentes setores industriais, pois mostra-se como uma alternativa interessante dentre as novas tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes altamente poluidores. Sabendo da grande variedade de microrganismos existentes na região amazônica e sua alta potencialidade de produzir enzimas, esse trabalho teve como objetivo produzir lipases de origem fúngica para o pré-tratamento de efluentes de uma indústria produtora de óleo lubrificante. Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado um fungo endofítico isolado de *Myrcia guianenses* previamente identificado como bom produtor de lipase. O efluente foi caracterizado quanto à Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), turbidez e índice de acidez. A atividade enzimática foi determinada pelo método espectrofotométrico utilizando o palmitato de *p*-nitrofenila como substrato. Após o pré-tratamento o efluente obteve-se a redução de DBO em 32%, redução de DQO em 42%, redução de turbidez em 83% e um teor de ácido livre de 4 mmol/mL, com apenas 4 horas de tratamento. Com os resultados obtidos foi possível avaliar a utilização da lipase no pré-tratamento enzimático, mostrando-se como uma boa alternativa para a aplicação no tratamento de efluentes.

1 INTRODUÇÃO

O mercado de óleos lubrificantes é um mercado em constante crescimento, pois atende não somente o setor industrial, como principalmente o setor automobilístico. Segundo a Indústria Nacional de Rerrefino, o Brasil produz anualmente 390 milhões de litros de óleo lubrificante usado (ANP, 2019). Porém, quando esse óleo lubrificante usado é descartado no meio ou não passa por um tratamento adequado, causa um grande impacto ambiental, devido aos danos causados no solo e nos corpos hídricos. Dessa forma, os óleos lubrificantes usados foram determinados como resíduos perigosos e para o seu tratamento torna-se necessário o processo de rerrefino, a fim de reduzir os danos causados por esses. O processo de rerrefino gera um efluente altamente poluente, fazendo-se necessário o uso de estações de tratamento complexas, com muitas etapas, em função dos problemas causados por concentrações elevadas de óleos. A fim de reduzir os problemas causados neste tratamento, diminuindo o número de etapas, otimizando o processo e reduzindo o custo, buscam-se alternativas de tratamento para serem aplicadas. Uma

dessas alternativas, que vem sendo avaliada, é o tratamento enzimático (MENDES et al., 2005; PIO, 2010; MUNIZ e BRAGA, 2015).

O pré-tratamento enzimático de efluentes oleosos com lipases vem sendo considerado como uma técnica promissora para reduzir o tempo de retenção destes efluentes na digestão anaeróbia. Essas enzimas apresentam uma importância particular, pelo fato de hidrolisarem especificamente óleos e gorduras. A utilização de lipases possibilita melhores condições de operação no tratamento anaeróbio e a desobstrução de filmes de óleos em tubulações, resultando no aumento da vida útil dos equipamentos. Além disso, a redução do custo em termos de energia e de equipamentos leva a um aumento da eficiência do processo, tornando-o atrativo sob o ponto de vista ambiental (TOMBINI, 2015).

As lipases (triacilglicerol-acil hidrolases, EC 3.1.1.3) são enzimas que catalisam a hidrólise e a síntese de triacilgliceróis (ésteres de glicerol e ácidos graxos de cadeia longa). As muitas aplicações das lipases incluem síntese orgânica, hidrólise e modificação de gorduras e óleos, realce do sabor no processamento de alimentos, separação de misturas racêmicas, análises químicas, entre outras. Essas enzimas podem ser obtidas através de fontes animal, vegetal e microbiana, onde as de origem microbiana possuem vantagens em relação às demais, por serem produzidas em grande escala com substratos de baixo custo (VARANDAS et al., 2018).

Sabendo da grande variedade de microrganismos existentes e de sua alta potencialidade em produzir enzimas, dentre elas as lipases, o presente trabalho teve como objetivo produzir lipase fúngica para aplicação no pré-tratamento do efluente provenientes de uma indústria produtora de óleos lubrificantes rerrefinados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MICRORGANISMOS

Neste trabalho foi utilizado um fungo endofítico isolado da folha da espécie amazônica *Myrcia guianensis* (vassourinha), identificado como *Talaromyces* sp., depositado na coleção de trabalho do grupo de pesquisa Química Aplicada à Tecnologia (QAT) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA). Este isolado foi previamente selecionado como bom produtor de lipase (MATIAS, 2018).

O microrganismo foi mantido em Ágar Batata Dextrose (BDA) e sua reativação foi realizada neste mesmo meio, sendo cultivado em placas de Petri e incubados em BOD a uma temperatura de 28°C de 5 a 7 dias. A partir do cultivo do fungo em BDA inclinado em tubos de ensaio, foi preparado uma suspensão de esporos (GOMES e PENA, 2016), que foi utilizada como inóculo para a produção de lipases. Os esporos foram padronizados com auxílio de câmara de Neubauer na concentração de 10⁶ esporos/mL.

2.2 PRODUÇÃO ENZIMÁTICA EM MEIO LÍQUIDO

Para a produção de lipase, o fungo foi cultivado em frascos Erlenmeyer contendo 100 mL de meio líquido, conforme descrito por Nascimento, Dos Santos e Andrade

(2014) com modificações. O meio é composto por NH_4NO_3 (1,0 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,6 g/L), KH_2PO_4 (1,0 g/L), peptona (20 g/L) e óleo de oliva (1% e 0,065%), pH 6.

Foram inoculados ao meio líquido 100 μL da suspensão de esporos (10^6 esporos/mL) sob condições estéreis. Os frascos foram incubados em shaker por 7 dias, a 28°C , sob agitação de 160 rpm. A cada 24 horas foram retiradas alíquotas de 1 mL e filtradas para posterior dosada da atividade enzimática (NASCIMENTO; DOS SANTOS; ANDRADE, 2014).

2.3 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ENZIMÁTICA DA LIPASE

Para quantificar a atividade lipolítica, foi utilizada a metodologia de Winkler e Stuckmann (1979). Uma emulsão do substrato palmitato de p-nitrofenila (pNPP) foi preparada pela adição, gota a gota, de 1 mL da solução A (30 mg de pNPP dissolvidos em 10 mL de isopropanol) em 9 mL da solução B (0,4 g de Triton X-100; 0,1 g de goma arábica e 90 mL de Tampão Tris HCl 50 mM pH 7,0) sob intensa agitação. A emulsão obtida, assim como as amostras, foi estabilizada durante 5 min à 37°C . 0,2 mL do sobrenadante foram acrescentados a 1,8 mL da emulsão de substrato e a mistura foi incubada por 15 min a 40°C . A absorbância das misturas foi mensurada em espectrofotômetro a 410 nm. Uma unidade (U) de atividade enzimática, foi definida como a quantidade de enzima necessária para a liberação de $1,0 \mu\text{mol}$ de p-nitrofenol por minuto sob estas condições (o p-nitrofenol foi quantificado a partir de uma curva padrão) (TOMBINI, 2015).

2.4 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Foram determinados os parâmetros DBO, DQO, turbidez e índice de acidez. Os parâmetros foram analisados de acordo com os padrões de lançamento de efluentes estipulados pela Resolução n°. 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

2.4.1 Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A medida de DBO foi realizada de acordo com o Standard Methods (2011). Foram coletados aproximadamente 500 mL do efluente e em seguida foi medida a quantidade de oxigênio dissolvido (OD) em mg/L. Em um recipiente próprio para o teste de DBO, com capacidade para 300 mL, foram colocados 100 mL do efluente diluído. Em seguida o recipiente foi completado com água destilada. Foi anotado novamente o oxigênio dissolvido inicial ($\text{OD}_{\text{inicial}}$). A amostra foi incubada durante 5 dias na temperatura de 20°C . Passado o tempo, foi registrado o valor do oxigênio dissolvido final (OD_{final}) (NUVOLARI, 2014; METCALF e EDDY, 2016). A DBO foi calculada da seguinte forma:

$$\text{DBO}_{5-20} = (\text{OD}_{\text{inicial}} - \text{OD}_{\text{final}}) \times \text{razão da diluição}$$

2.4.2 Determinação da Demanda Química de Oxigênio - DQO

A determinação da DQO foi feita utilizando-se do KIT de DQO da marca Hanna, que se baseia na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio em presença de catalisador, a temperatura controlada (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1993).

2.4.3 Determinação da Turbidez

A determinação da turbidez foi feita pelo método nefelométrico. A amostra coletada foi colocada em uma cubeta de vidro e levada ao turbidímetro da marca Hanna. A turbidez medida é expressa em unidades nefelométricas de turbidez (UNT).

2.4.4 Determinação do Índice de Acidez

Para a determinação do índice de acidez, 5 mL da amostra foram transferidos para um frasco Erlenmeyer. Os ácidos graxos liberados no meio foram titulados com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,01 M na presença de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% (CARVALHO et al., 2014).

2.5 PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO DO EFLUENTE

O tratamento foi realizado adicionando-se o extrato enzimático diretamente na amostra do efluente, utilizando-se as condições experimentais de 28°C, agitação orbital de 100 rpm por 24 horas. Foram coletadas amostras nos tempos 0, 2, 4, 8 e 24h. Para cada amostra retirada foi determinada a DQO e o índice de acidez (CARVALHO et al., 2014). Ao final do tratamento foram determinadas a DBO e a turbidez.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 EFLUENTE

O efluente utilizado nesse trabalho foi coletado na empresa Eternal Indústria Comércio Serviços e Tratamento de Resíduos da Amazônia Ltda, que está localizada no Distrito Industrial II, em Manaus-AM. O efluente, segundo as informações fornecidas pela empresa, apresenta pH 7,0, DQO variando de 8.000 a 20.000 ppm, DBO de 1.200 a 1.500 mg/L e concentração de óleos e graxas de 516 à 1.200 mg/L.

3.2 PRODUÇÃO ENZIMÁTICA EM MEIO LÍQUIDO

O fungo *Talaromyces sp.* isolado de *M. guianensis* apresentou a maior produção de lipase (4,45 U/mL) no tempo de 120 horas. A partir da determinação do pico de produção, o cultivo foi repetido em maior escala para obtenção do extrato enzimático.

3.3 PRÉ-TRATAMENTO ENZIMÁTICO

O pré-tratamento enzimático do efluente da indústria produtora de óleo lubrificante rerrefinado foi realizado utilizando-se 18 mL de efluente e 3 mL do extrato

enzimático. Os resultados obtidos para os diferentes parâmetros antes e depois do pré-tratamento estão demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados obtidos para o pré-tratamento enzimático do efluente de uma indústria produtora de óleo lubrificante rerrefinado.

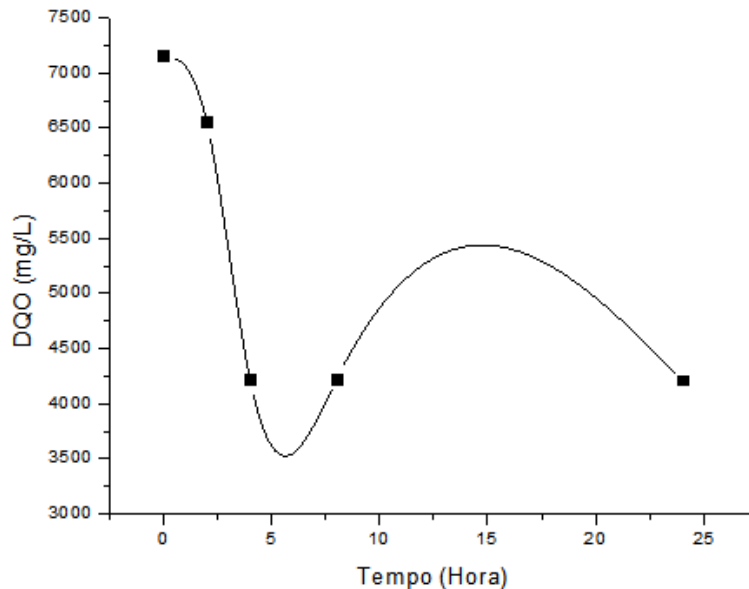
Parâmetro	Inicial	Final
Índice de Acidez (mmol/mL)	4	8
DQO (mg/L)	7.154,5	4.214,5
DBO (mg/L)	185	111,8
Turbidez (UNT)	1.184	201,3

A lipase atua na hidrólise das moléculas de lipídeos, liberando glicerol e ácidos graxos. Sendo assim, o índice de acidez foi o parâmetro usado para determinação dos ácidos graxos liberados durante a reação enzimática. Observa-se na Tabela 1 que o índice de acidez do efluente após 24 h de tratamento foi de 8 mmol/mL, ou seja, houve um aumento de acidez de 4 mmol/mL, indicando a atuação da lipase fúngica. Vale ressaltar que esse resultado foi obtido com 4 horas de tratamento.

Durli (2007) obteve 2,6 mmol/mL de ácidos graxos livres após 5 horas ao realizar o pré-tratamento enzimático de um efluente de indústria avícola. Dias et al. (2016) também obtiveram um tratamento eficaz após 4 horas de ação enzimática para o tratamento do efluente de uma indústria de laticínios.

A Demanda Química de Oxigênio - DQO mede a quantidade de matéria orgânica, através do oxigênio dissolvido, suscetível de ser oxidada por meios químicos que existam em uma amostra líquida. Os resultados obtidos para a DQO do efluente durante o tratamento enzimático estão apresentados na Figura 1.

Figura 1 - Redução da DQO ao longo do tempo de pré-tratamento enzimático do efluente de uma indústria produtora de óleo lubrificante rerrefinado.



Observa-se na Figura 1 que com o pré-tratamento enzimático obteve-se uma redução de DQO de 42%, sendo esta redução obtida já em 4 horas de tratamento. Durli (2007) obteve uma redução de apenas 16% de DQO com 12 horas de tratamento do efluente de uma indústria avícola, indicando o potencial da lipase fúngica utilizada neste trabalho para o tratamento de efluentes ricos em óleos e gorduras.

Embora a redução de DQO tenha sido de 42%, verifica-se na Tabela 1 que a DBO inicial do efluente era baixa. A redução de turbidez foi de 83%, indicando a redução e oxidação da carga orgânica e inorgânica presentes no efluente.

CONCLUSÕES

Com os resultados aqui obtido, foi possível realizar o pré-tratamento do efluente estudado obtendo-se reduções significativas de DQO e turbidez. Porém faz-se necessária a otimização do processo, a fim de se obter um tratamento mais eficaz.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia da EST-UEA, à CAPES, CNPq e à FAPEAM pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

CARVALHO, L. F. F.; SOARES JUNIOR, M. S.; CASTIGLIONI, G. L. **Aplicação de lipase microbiana no tratamento de resíduos oleosos.** Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, 2014.

DIAS, M. F.; GANDRA, S. O. S.; MARTINS, M. L.; TREVIZANO, L. M. **Pré-tratamento enzimático de efluente de indústria de laticínios utilizando lipases microbianas**. XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Gramado, 2016.

DURLI, E. **Tratamento de efluentes de indústrias de laticínios utilizando lipases de *Burkholderia cepacia* LTEB11**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade do Estado do Paraná, Curitiba, 2007.

GOMES, C.W.C. **Enzimas regulatórias no controle do metabolismo. Seminário apresentado na disciplina Bioquímica do Tecido Animal**. Dissertação (Mestrado em Ciências Veterinárias). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

MATIAS, R. R. **Produção de enzimas hidrolíticas por fungos endofíticos e avaliação do seu potencial de degradação de biofilme de *Staphylococcus aureus***. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia). Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2018.

METCALF; EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MENDES, A. A.; CASTRO, H. F.; PEREIRA, E. B; FURIGO JUNIOR, A. aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos. **Química Nova**, v. 28, n. 2., p. 296 – 305, 2005.

MUNIZ, I. C; BRAGA, R. M. Q. L; O gerenciamento de óleos lubrificantes usados ou contaminados e suas embalagens: estudo de caso de uma empresa de logística na Região Norte do Brasil. **Revista Eletrônica Sistemas & Gestão**. v. 10, n. 3, p. 442 – 457, 2015.

NASCIMENTO, C. S.; DOS SANTOS, V. L.; ANDRADE, M. H. C. **Análise da produção de protease e lipase por fungos filamentosos isolados do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. Exmart)**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

NUVOLARI, A.; MARTINELLI, A.; TELLES, D. D.; RIBEIRO, J. T.; MIYASHITA, N. J.; RODRIGUES, R. B.; ARAUJO, R. **Esgoto Sanitário**. 2.ed. São Paulo: Blucher, 2014.

PIO, L. E. A. **Gerenciamento de óleos lubrificantes usados ou contaminados**. Monografia (Pós-Graduação Latu Sensu em Gestão Ambiental). Universidade Candido Mendes. Rio de Janeiro, 2010.

TOMBINI, J. **Produção de lipase fúngica a partir de subprodutos do processamento de soja**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Tecnológica Federal do Pará. Pato Branco, 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. The determination of chemical oxygen demand by semi-automated colorimetry – Method 410.4.

Environmental monitoring systems laboratory office research and development. 1993. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_410-4_1993.pdf>. Acesso em: 15 de fev. de 2019.

VARANDAS, V. S.; FERREIRA, R. D. M.; CAVALCANTE, A. W.; OLIVEIRA, T. S.; COELHO, D. F.; RODRIGUES, J. R. S.; FREITAS, J. A.; SOUZA, R. R. Imobilização de lipase de *Candida rugosa* em suporte de quitosana por ligação covalente. **Scientia Plena**, v. 14, n. 6, p. 1-7, 2018.

AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE LIPASE POR FUNGO ENDOFÍTICO ISOLADO DE *Myrcia guianensis* UTILIZANDO DIFERENTES FONTES DE NITROGÊNIO

Bastos, A. B.*¹; Rodrigues, J. G. C. R¹; e Albuquerque, P. M¹.

¹Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia Química,
Laboratório de Química Aplicada à Tecnologia

* anneborgesbastos@gmail.com

Palavras-chave: lipase, endófito, atividade enzimática.

RESUMO

As lipases são enzimas de importância industrial empregadas na fabricação de uma ampla gama de produtos. Suas propriedades singulares, como seletividade e especificidade pelo substrato, posicionam-nas como enzimas industriais amplamente utilizadas, principalmente as de origem microbiana. Entre as diversas fontes, as lipases de origem fúngica são muito empregadas devido à sua alta estabilidade, facilidade e menor custo de obtenção. Em virtude disso, há uma crescente demanda pela produção de novas e mais eficientes alternativas para produção de lipases, assim como o estudo de aspectos que influenciam a sua produção. Dessa forma, neste trabalho avaliou-se a produção de lipase pelo fungo *Talaromyces* sp. isolado da planta amazônica *Myrcia guianensis* (Myrtaceae) utilizando diferentes fontes de nitrogênio. O fungo foi cultivado em meio líquido contendo MgSO₄.7H₂O (0,6 g/L), KH₂PO₄ (1,0 g/L), peptona (20 g/L), óleo de oliva (1%) e 1 g/L de nitrato de sódio (NaNO₃) ou nitrato de amônio (NH₄NO₃). O fungo *Talaromyces* sp. foi capaz de produzir lipase em 144 h, com atividade de 3,50 U/mL quando cultivado com nitrato de amônio e de 3,19 U/mL com nitrato de sódio. Verificase, portanto, o potencial do endófito amazônico para a produção de lipase utilizando diferentes fontes de nitrogênio, sendo necessário mais estudos para otimizar a produção enzimática.

1 INTRODUÇÃO

Enzimas são proteínas com atividade catalítica, altamente específicas e eficientes, de ampla aplicação industrial. Mais de 4.000 enzimas são conhecidas e dessas, cerca de 200 são destinadas para uso comercial. Cerca de 75% das enzimas industriais são hidrolases e desse conjunto, 90% são obtidas através de processos fermentativos. Pertencentes ao grupo das hidrolases, as proteases, responsáveis pela hidrólise das proteínas; e as glucanases, que hidrolisam os carboidratos, são as mais utilizadas no mercado atual. As lipases, por sua vez, formam o terceiro maior grupo em vendas mundialmente (MESSIAS et al., 2011).

As lipases são definidas como carboxilesterases (E.C. 3.1.1.3) que hidrolisam acilgliceróis de cadeias longas, ou seja, formados por mais de 10 átomos de carbono (MESSIAS et al., 2011). As principais fontes de obtenção de lipases para aplicação

industrial têm sido os microrganismos, embora estas sejam produzidas também por plantas e animais. As desvantagens de usar lipases de origem animal incluem a presença de hormônios residuais ou vírus, bem como seus efeitos indesejáveis no processamento de produtos. Lipases vegetais também estão disponíveis, mas não é uma alternativa explorada comercialmente devido ao baixo rendimento e da complexidade dos processos. Portanto, as lipases microbianas estão atualmente recebendo mais atenção devido às vantagens técnicas e econômicas, onde os organismos são cultivados em meio contendo composição nutricional apropriada sob condições controladas (SHARMA et al., 2014).

Tanto os microrganismos eucariotos (leveduras e fungos) como os procariotos (bactérias) (SHARMA et al., 2014) são produtores de lipases. Entretanto, as lipases de fungos estão recebendo maior destaque por serem extracelulares, o que facilita sua recuperação do meio de cultivo. Os fungos filamentosos têm sido estudados como bons produtores de lipases, sendo os gêneros mais citados *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Geotrichum* e *Fusarium* (COLLA et al., 2012).

As lipases vêm sendo aplicadas em diversos setores industriais, como nas indústrias de alimentos, farmacêutica e no tratamento de resíduos. Devido a sua capacidade de degradação de acilgliceróis, as lipases se tornaram compostos de destaque no estudo de alternativas para a biorremediação (ROVEDA et al., 2010).

Dessa forma, vendo as diversas aplicações que essa enzima apresenta, objetivou-se avaliar a produção de lipases por meio de um fungo endofítico isolado de *Myrcia guianensis*, nativa da região amazônica utilizando diferentes fontes de nitrogênio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MICRORGANISMO

O microrganismo utilizado neste trabalho foi um fungo endofítico, ilustrado na Figura 1, isolado da folha de *Myrcia guianensis*. O isolado faz parte da coleção de trabalho do grupo de pesquisa Química Aplicada à Tecnologia (QAT) da Universidade do Estado do Amazonas (UEA). Este fungo, pertencente ao gênero *Talaromyces*, foi previamente identificado como um bom produtor de lipases (MATIAS, 2018).

Figura 1- Fungo *Talaromyces* sp., isolado da folha de vassourinha (*Myrcia guianensis*).



Fonte: RODRIGUES (2019).

O microrganismo foi reativado e mantido em ágar batata dextrose (BDA). Para reativação o cultivo foi feito em placas de Petri e a incubação realizada em BOD, por 5 a 7 dias, a uma temperatura de 28°C.

O inóculo utilizado para a produção de lipase consistiu no preparo de uma suspensão de esporos. O fungo foi cultivado em BDA em tubos de ensaio inclinados. Com a adição de 4 mL de água destilada em cada tubo, estes foram agitados e retirou-se uma alíquota de 1000 µL de cada tubo. Na sequência foi realizada a contagem dos esporos em câmara de Neubauer, ajustando-se a concentração em 10⁶ esporos/mL (GOMES et al., 2016).

2.2 PRODUÇÃO ENZIMÁTICA EM MEIO LÍQUIDO

A produção enzimática seguiu os procedimentos descritos por Nascimento et al., (2014). O cultivo do fungo foi realizado em Erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de meio líquido. O meio foi preparado com 1,0 g/L de nitrato de sódio (NaNO₃) ou de nitrato de amônio (NH₂NO₃); 0,6 g/L de sulfato de magnésio hepta-hidratado (MgSO₄.7H₂O); 1,0 g/L de fosfato monopotássico (KH₂PO₄); 10 g/L de peptona e óleo de oliva (1%), pH 6,0. A esterilização foi feita a 121°C por 15 minutos na autoclave.

Os Erlenmeyers foram inoculados com 100 µL da suspensão de esporos (10⁶ esporos/mL) em condições estéreis. Os frascos foram incubados em shaker durante 6 dias, a 28°C e 160 rpm. O cultivo foi realizado em triplicata, sendo que um controle dos meios de cultivo também foi preparado. Alíquotas de 1 mL foram retiradas e filtradas diariamente para posterior dosagem da atividade enzimática.

2.3 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ENZIMÁTICA

A quantificação da atividade enzimática foi realizada de acordo com a metodologia de Winkler et al., (1979). Foi preparada uma emulsão do substrato palmitato de p-nitrofenila (pNPP) através da adição de 1 mL da solução A (30 mg de pNPP dissolvidos em 10 mL de isopropanol) em 9 mL da solução B (0,4 g de Triton X-100; 0,1 g de goma arábica e 90 mL de Tampão Tris HCl 50 mM pH 7,0) sob agitação. A estabilização da emulsão e das amostras foi feita à 37°C por 5 minutos. O acréscimo de 0,2 mL do sobrenadante em 1,8 mL da emulsão de substrato formou uma mistura que foi incubada por 15 minutos a 40°C. A leitura da absorbância das misturas foi realizada em um espectrofotômetro a 410 nm.

Cada unidade (U) de atividade enzimática foi definida como a quantidade de enzima necessária para a liberação de 1,0 µmol de p-nitrofenol por minuto sob estas condições (TOMBINI, 2015).

A quantificação da atividade enzimática foi feita através da Equação 1:

$$\text{Atividade enzimática (U/L)} = \frac{\text{abs} \times 10 \times 10^6 \times 4}{12276} \quad (1)$$

Onde:

abs: absorbância após 15 min de reação, obtida à 410 nm;

10: fator de diluição da enzima no meio reacional;

10^6 : unidades do substrato produzidas no tempo de ensaio (μmol);

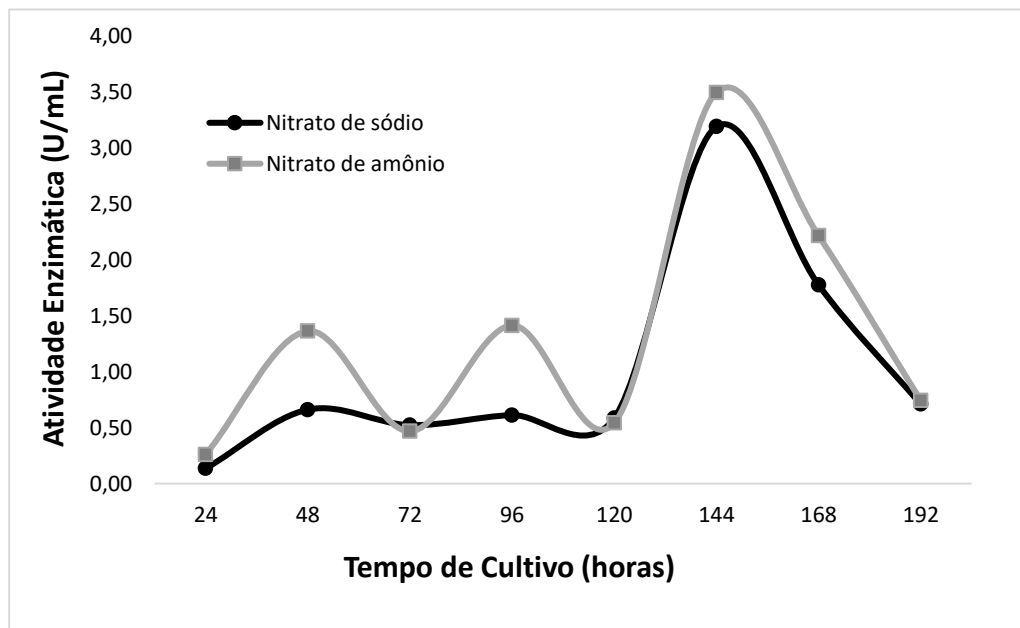
4: fator para converter a atividade para atividade lipolítica por hora;

12276: coeficiente de extinção molar do substrato p-nitrofenol.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O cultivo do fungo *Talaromyces* sp. foi realizado utilizando óleo de oliva como fonte de carbono, tendo sua atividade enzimática monitorada por 8 dias. A partir dos dados obtidos, construiu-se um gráfico da cinética da atividade enzimática, ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Atividade lipolítica produzida pelo fungo endofítico *Talaromyces* sp. em diferentes fontes de nitrogênio.



Observa-se na Figura 2 que o fungo *Talaromyces* sp. apresentou uma oscilação na produção de lipase quando cultivado em nitrato de amônio. A diminuição na atividade da lipase pode estar relacionada ao efeito do pH; temperatura; ou ainda produção de protease pelo microrganismo, como mostrado por Gombert et al., (1999). A presença de proteases no meio pode causar a desativação da lipase e até mesmo a perda completa da atividade enzimática. O aumento da atividade pode estar relacionado à produção de uma nova lipase ou diminuição na atividade da protease (DI LUCCIO et al., 2004).

O pico de produção enzimática foi de 3,50 U/mL em 144 horas para a fonte de nitrogênio nitrato de amônio e de 3,19 U/mL para a fonte nitrato de sódio. Isso acontece, pois, o meio que apresentou a maior produção enzimática apresentava a razão de 1C:2N. O micélio dos fungos apresenta crescimento diferenciado dependendo do intervalo da relação C:N, desde que todas as outras exigências nutricionais sejam atendidas. Relações

menores geram uma elevada taxa de produção enzimática, já as relações maiores permitem o acúmulo de álcool, acetato derivado de metabólitos secundários, lipídeos ou polissacarídeos extracelulares (BONINE, 2011).

Em relação a fonte de carbono, estudos realizados por Romdhane et al., (2010) constataram que o fungo *Talaromyces thermophilus* consegue obter uma produção de $12 \pm 1,3$ U/mL de atividade enzimática em 72 h utilizando azeite de oliva (2%) como fonte de carbono. Porém, apesar de empregar a mesma fonte de carbono, a produção de lipase fúngica depende de diversos fatores, como fontes de nitrogênio, pH, temperatura e agitação (GEOFFRY et al., 2018). A metodologia utilizada por Romdhane et al., (2010) empregou como fonte de nitrogênio o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ureia e extrato de levedura. Além de ser suplementado com uma solução de oligoelementos (MnSO_4 ; ZnSO_4 ; FeSO_4 ; e CaCl_2). Esta combinação pode ter auxiliado na produção de lipase.

A produção de lipase fúngica é estimulada por substratos lipídicos como azeite de oliva, óleo de canola, óleo de milho, entre outros. Esse aumento da produção de lipase foi observado em organismos como *Fusarium oxysporum*, *Antrodia cinnamom*, *Rhizopus homothalicus*. Os óleos atuam como fontes de carbono, sendo utilizados geralmente em baixa concentração (1-5%). Quando uma quantidade significativa de óleo é usada, a produção de lipase diminui devido à limitação da transferência de oxigênio, resultando em baixo crescimento microbiano (NIYONZIMA et al., 2013).

A utilização de azeite de oliva como fonte de carbono tem sido empregada para determinação de quais microrganismos destacam-se como produtores de lipase. Porém, esse tipo de indutor representa um custo muito alto. Desse modo, novos indutores para produção enzimática industrial estão sendo estudados, destacando-se como alternativas efluentes gordurosos de indústrias de laticínios, por exemplo (ROVEDA et al., 2010).

No presente estudo, a concentração de óleo utilizada (1%) foi mais baixa que a utilizada por Romdhane et al. (2010), podendo ter influenciado na reduzida produção enzimática. Espera-se que o meio empregado deva ser de baixo custo, uma vez que a aplicação seguinte é destinada ao setor industrial e deve ser viável economicamente. Pesquisas posteriores podem ser feitas visando a otimização da produção de lipases pelo fungo amazônico, estudando-se a adição de outros nutrientes ao meio, novas faixas de temperaturas e pH, entre outros fatores (ROVEDA et al., 2010).

CONCLUSÕES

O fungo endofítico *Talaromyces* sp. isolado da espécie amazônica *Myrcia guianensis* foi capaz de produzir lipase em meio líquido na presença de óleo de oliva e com diferentes fontes de nitrogênio. Mais estudos devem ser realizados, em especial de otimização das condições de cultivo e da composição do meio líquido, a fim de aumentar a produção enzimática.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq), à Universidade do Estado do Amazonas (UEA) e ao grupo de pesquisa Química Aplicada à Tecnologia (QAT).

REFERÊNCIAS

BONINE, B. M. **Produção de lipase pelo fungo *Myceliophthora* sp. F. 2.1. 4, caracterização e imobilização da solução enzimática bruta.** Dissertação (Mestre em Microbiologia). Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto, 2011.

COLLA, L. M.; REINEHR, C. O.; COSTA, J. A. V. Aplicações e produção de lipases microbianas. **Revista CIATEC – UPF**, v. 4, n. 2, p. 1-14, 2012.

DI LUCCIO, M.; CAPRA, F.; RIBEIRO, N. P.; VARGAS, G. D.; FREIRE, D. M.; DE OLIVEIRA, D. Effect of temperature, moisture, and carbon supplementation on lipase production by solid-state fermentation of soy cake by *Penicillium simplicissimum*. *Applied biochemistry and biotechnology*. v.113-116, p. 173-180, 2004.

GOMBERT, A. K.; PINTO, A. L.; CASTILHO, L. R.; FREIRE, D. M. Lipase production by *Penicillium restrictum* in solid-state fermentation using babassu oil cake as substrate. **Process Biochemistry**, v 3, p. 85-90, 1999.

GOMES, E. M. C.; PENA, R. M. C. M. Isolamento, caracterização morfológica e avaliação do crescimento micelial e esporulação em Diferentes meios de cultura de cepas do fungo *Quambalaria* sp. **Biota Amazônia**, v. 6, n. 4, p. 59-63, 2016.

GEOFFRY, K.; ACHUR, R. N. Screening and production of lipase from fungal organisms. **Biocatalysis and agricultural biotechnology**, v. 14, p. 241-253, 2018.

MATIAS, R. R. **Produção de enzimas hidrolíticas por fungos endofíticos e avaliação do seu potencial de degradação de biofilme de *Staphylococcus aureus*.** Dissertação (Mestre em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia). Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2018.

MESSIAS, J. M.; COSTA, B. Z. D.; NASCIMENTO, V. M. G. D.; GIESE, E. C.; DEKKER, R. F.; BARBOSA, A. D. M. Lipases microbianas: Produção, propriedades e aplicações biotecnológicas. **Semin. Ciências Exatas e Tecnológicas**, p. 213-234, 2011.

NASCIMENTO, C. S.; DOS SANTOS, V. L.; ANDRADE, M. H. C. **Análise da produção de protease e lipase por fungos filamentosos isolados do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq) Lood. Exmart).** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

NIYONZIMA, F. N.; MORE, S. S. Microbial detergent compatible lipases. *Journal of Scientific & Industrial Research*. v. 74, p. 105-113, 2015.

RODRIGUES, J. G. C. Produção de lipase para aplicação no tratamento de efluentes provenientes de uma indústria de óleos lubrificantes rerrefinados. Apresentação de

Qualificação (Mestre em Biotecnologia e Recursos Naturais). Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2019.

ROMDHANE, I. B. B.; FENDRI, A.; GARGOURI, Y.; GARGOURI, A.; BELGHITH, H. A novel thermoactive and alkaline lipase from *Talaromyces thermophilus* fungus for use in laundry detergents. *Biochemical Engineering Journal*, v.53, n.1, p.112-120, 2010.

ROVEDA, M.; HEMKEMEIER, M.; COLLA, L. M. Avaliação da produção de lipases por diferentes cepas de microrganismos isolados em efluentes de laticínios por fermentação submersa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, p.126-131, 2010.

SHARMA, S.; KANWAR, S. S. Organic solvent tolerant lipases and applications. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

TOMBINI, J. **Produção de lipase fúngica a partir de subprodutos do processamento de soja**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Tecnológica Federal do Pará. Pato Branco, 2015.

WINKLER, U. K.; STUCKMANN, M. Glycogen, hyaluronate, and some other polysaccharides greatly enhance the formation of exolipase by *Serratia marcescens*. **Journal of bacteriology**, v. 138, n. 3, p. 663-670, 1979.

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA A PRODUÇÃO DE ENDOGLUCANASES POR *Trichoderma reesei* CULTIVADO SOB FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

Pessoa, V. A¹; Oliveira Júnior, S. D.*¹; Chevreuil, L. R¹; Aguiar, L. V. B^{1,2};
Silva, J. F^{1,3}; Gouvêa, P. R. S^{1,3}; Santos, E. S.⁴; Sales-Campos, C¹

¹Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Laboratório de Cultivo de Fungos Comestíveis

²Universidade do Estado do Amazonas, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia e Biodiversidade

³Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-graduação em Biotecnologia

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Engenharia Bioquímica

*sergiodantas100@hotmail.com

Palavras-chave: enzimas, fungos, bioprocessos

RESUMO

Trichoderma reesei é bastante explorado dado o seu conhecido potencial como produtor de enzimas celulolíticas que, por sua vez, apresentam diversas aplicações industriais, sendo consideradas, portanto, de grande interesse comercial. Tendo em mente que o processo de obtenção dessas enzimas ainda é considerado um processo de alto custo e, algumas vezes, ineficiente, o presente trabalho objetivou realizar a prospecção de endoglucanases utilizando de resíduos lignocelulósicos (pedúnculo de caju, bagaço de cana-de-açúcar e fibra de coco verde) como substrato de crescimento e indutor de produção enzimática para *T. reesei* (CCT-2768) cultivado sob fermentação sólida. Adicionalmente à utilização de diferentes substratos, optou-se por verificar a influência do teor de umidade e faixa pH, com temperatura fixa, sendo para isso realizado um planejamento fatorial (2²) com 3 repetições no ponto central. Por fim, as análises experimentais possibilitaram observar a produção máxima de endoglucanases (2,29 ± 0,01 UI/g de substrato) quando utilizado do bagaço de cana-de-açúcar, com 60% de umidade e pH 5,5. Dessa forma, o trabalho pode contribuir estabelecendo uma condição otimizada de produção de endoglucanases que pode ser posteriormente escalonada para a uma produção em larga escala.

1 INTRODUÇÃO

Biomassas vegetais de caráter lignocelulósico são constituídas, principalmente, de celulose, hemicelulose e lignina, sendo consideradas recursos naturais renováveis e uma alternativa para a produção de combustíveis, bem como outros produtos de valor agregado. A bioconversão das fibras lignocelulósicas ocorre mediada pelo sinergismo de uma variedade de enzimas, com destaque para as celulases, como as endoglucanases, que agem na hidrólise das ligações internas da celulose, reduzindo o tamanho desta estrutura, as exoglucanases, que produzem celobiose a partir da hidrólise das cadeias expostas pela endoglucanases e as β -1,4-glucosidases, que agem hidrolisando a celobiose para a sua conversão em glicose (BAO et al., 2011; DELABONA et al., 2013; GONÇALVES; SANTOS; MACEDO, 2015).

Uma das formas de obtenção destas enzimas é utilizando a fermentação em estado sólido (FES), descrita como biotransformação que ocorre em uma matriz sólida na ausência ou mínima presença de água. Neste contexto, bastante reconhecido industrialmente, o fungo *Trichoderma reesei* é frequentemente explorado pela sua capacidade em secretar altos níveis de celulases, contudo, a produção de enzimas celulolíticas por *T. reesei* necessita de indutores de produção, o que encarece o processo, dado o alto custo comercial de celulose pura.

Assim, uma alternativa é a utilização de resíduos lignocelulósicos que podem atuar tanto como substratos para o crescimento fúngico, quanto como indutores da produção de celulases (LI et al., 2016; SUBRAMANIAN et al., 2017; MEJIAS, et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2018). Nesse sentido, o objetivo do trabalho foi avaliar a produção de endoglucanase por *Trichoderma reesei* utilizando diferentes resíduos lignocelulósicos como fonte de carbono para a FES, variando as condições de umidade e pH da fermentação a partir de um planejamento fatorial.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

O bagaço de cana-de-açúcar foi proveniente da usina Estivas (Arês-RN, Brasil). O coco verde foi coletado em um quiosque na praia de Ponta Negra (Natal-RN, Brasil) e o pedúnculo de caju foi adquirido da fábrica CIONE Co. (Fortaleza-CE, Brasil). Os resíduos foram lavados exaustivamente com água para remoção das sujidades e dos açúcares. Em seguida foram secos a 70 °C por 48 h, moídos em moinho de facas (Willye, TE - 680, Tecnal-Brasil), peneirados em partículas com tamanho de 20 *mesh* e estocados em sacos plásticos à temperatura ambiente.

2.2 MICRORGANISMO

O microrganismo utilizado na expressão da enzima endoglucanase foi o fungo filamentoso *Trichoderma reesei*, linhagem CCT-2768, obtida da coleção de Culturas Tropicais da Fundação André Tosello, Campinas-SP, Brasil.

2.3 ATIVAÇÃO DO INÓCULO

T. reesei foi inoculado em placas de Petri contendo ágar batata dextrose (BDA) e incubado a ± 28 °C por 5 dias. A obtenção do inóculo para a FES foi realizada a partir da propagação dos esporos do fungo, utilizando Erlenmeyers de 125 mL contendo sabugo de milho, e incubados em BOD a 30 °C por 5 dias. A concentração dos esporos foi de 1×10^6 esporos/g de meio sólido.

2.4 PROCESSO FERMENTATIVO

A FES ocorreu durante 7 dias em estufa BOD a 30 ± 2 °C, utilizando 5,0 gramas de cada resíduo em Erlenmeyers de 250 mL nas condições estabelecidas de acordo com o planejamento experimental proposto. A concentração utilizada foi de $1,0 \times 10^6$ esporos/g de resíduo em base seca. A solução salina *nutriente* (URBÁNSZKI; SZAKÁCS;

TENGERDY, 2000) foi adicionada com a finalidade de variar a umidade e o pH dos resíduos. A variação nos teores de umidade está relacionada com as características de cada resíduo utilizado, bem como a atividade de água (a_w) referente aos valores de umidade propostos (fibra de coco verde: 70%, a_w de 0,991; 75%, a_w de 0,971 e 80%, a_w de 1,000; bagaço de cana-de-açúcar: 40%, a_w de 0,959; 50%, a_w de 0,973 e 60%, a_w de 0,994 e pedúnculo de caju: 60%, a_w de 0,981; 65%, a_w de 0,986 e 70%, a_w de 0,992. Os resíduos foram autoclavados a 121 °C durante 20 min antes da inoculação.

2.5 EXTRAÇÃO ENZIMÁTICA

A extração enzimática ocorreu após 172 h de fermentação, onde foram adicionados aos Erlenmeyers com os resíduos 30,0 mL de tampão de acetato de sódio (200,0 mM, pH 5,0). Em seguida, foram agitados em shaker por 160 rpm a 4 °C durante 30 min, sendo filtrados e centrifugados a 2000 rpm a 4 °C por 10 min. O sobrenadante contendo os extratos enzimáticos foram armazenados a -18 °C em *eppendorfs*, até a quantificação da endoglucanase.

2.5 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DA ENDOGLUCANASE

A atividade da endoglucanase (Endo- β -1,4-glucanase) foi determinada pelo método da carboximetilcelulose (CMC) de acordo com a metodologia adaptada de Ghose (1987). A solução de carboximetilcelulose CMC 4% (m/v) foi preparada em tampão citrato de sódio 50 mM (pH 4,8) e utilizada como substrato. O método utilizado foi o DNS (ácido 3, 5-dinitrossalicílico) para a quantificação dos açúcares redutores e curva padrão de glicose. A concentração da atividade da endoglucanase foi calculada de acordo com a fórmula (1).

$$Atividade [U/g] = \frac{Abs * Fator \left(\frac{\mu mol}{mL} \right) * Volume\ reacional\ (mL) * Volume\ de\ tampão\ de\ extração\ (mL)}{tempo\ (min) * Volume\ do\ extrato\ (mL) * massa\ do\ substrato\ (g)} \quad (1)$$

2.6. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um planejamento fatorial (2^2) com 3 repetições no ponto central, foi realizado a fim de avaliar a influência do teor da umidade e o efeito do pH na atividade enzimática da endoglucanase (CMCase). A disposição dos valores dos níveis reais e codificados dos fatores estão representados na Tabela 1. Os experimentos bem como os gráficos de Pareto e as superfícies de resposta foram gerados para se obter uma condição ótima para a produção do extrato enzimático bruto. A um nível de confiança de 95,0% ($p < 0,05$), os experimentos foram realizados em duplicata. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o *software* Statistica 7.0 (Statsoft, USA). Os valores de umidade estão relacionados com atividade de água de cada resíduo.

Tabela 1 - Codificação dos níveis e das variáveis utilizados na representação da matriz do planejamento experimental da FES.

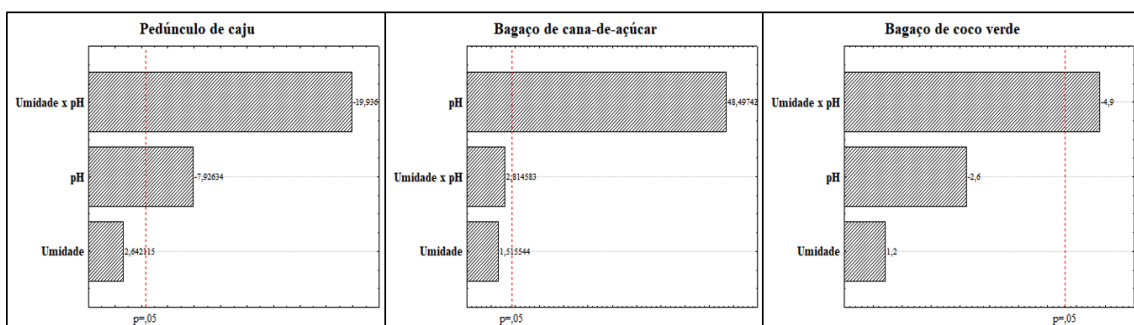
Experimentos	Fibra de coco verde		Bagaço de cana-de-açúcar		Pedúnculo de caju	
	Umidade (%)	pH	Umidade (%)	pH	Umidade (%)	pH
1	(-1) 70,00	(-1) 3,50	(-1) 40,00	(-1) 3,50	(-1) 60,00	(-1) 3,50
2	(+1) 80,00	(-1) 3,50	(+1) 60,00	(-1) 3,50	(+1) 70,00	(-1) 3,50
3	(-1) 70,00	(+1) 5,50	(-1) 40,00	(+1) 5,50	(-1) 60,00	(+1) 5,50
4	(+1) 80,00	(+1) 5,50	(+1) 60,00	(+1) 5,50	(+1) 70,00	(+1) 5,50
5*	(0) 75,00	(0) 4,50	(0) 50,00	(0) 4,50	(0) 65,00	(0) 4,50
6*	(0) 75,00	(0) 4,50	(0) 50,00	(0) 4,50	(0) 65,00	(0) 4,50
7*	(0) 75,00	(0) 4,50	(0) 50,00	(0) 4,50	(0) 65,00	(0) 4,50

*Pontos centrais

Figura 1 – Atividade de endoglucanases produzidas por *T. reesei* CCT-2768 sob FES e diagramas de Pareto dos efeitos principais e interações da umidade e pH sobre resposta da endoglucanase, utilizando os resíduos de pedúnculo de caju, bagaço de cana-de-açúcar e fibra de coco verde.

Experimentos	Atividade da endoglucanase (UI/g)		
	Resíduos		
	Pedúnculo de caju	Bagaço de cana-de-açúcar	Bagaço de coco verde
1	1,22 ± 0,01	1,14 ± 0,00	1,25 ± 0,00
2	1,46 ± 0,00	1,11 ± 0,01	1,55 ± 0,00
3	1,35 ± 0,00	2,19 ± 0,01	1,36 ± 0,00
4	1,17 ± 0,00	2,29 ± 0,01	1,18 ± 0,00
5*	1,17 ± 0,00	1,59 ± 0,00	2,25 ± 0,00
6*	1,17 ± 0,00	1,55 ± 0,01	2,20 ± 0,01
7*	1,15 ± 0,01	1,59 ± 0,00	2,15 ± 0,00

*Pontos centrais



Todos os extratos obtidos a partir da FES nos 3 resíduos testados apresentaram atividades da CMCase, indicando que os teores de celulose nos resíduos estudados foram propícios a indução das celulasas. Oliveira et al. (2018) ao trabalharem com resíduos de pedúnculo de caju, bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de coco verde, obtiveram valores percentuais de celulose de $21,02 \pm 0,31$; $39,25 \pm 5,49$ e $36,23 \pm 0,09$, respectivamente, corroborando com os resultados obtidos no presente trabalho, uma vez que verificou-se maior produção da endoglucanase quando utilizou-se o bagaço de cana-de-açúcar. Isso

pode ser explicado uma vez que a celulose age nesse processo como indutor natural da produção de enzimas celulolíticas. No que diz respeito aos valores de produção de endoglucanase por *T. reesei* CCT-2768 utilizando a cana-de-açúcar como substrato, Silva et al. (2018) verificaram atividade máxima da endoglucanase de 4,5 UI/g, valor acima do observado no presente trabalho. No entanto, é importante relatar que o autor utilizou percentual de umidade de 60%, enquanto o menor valor do presente trabalho foi de 40%. Uma hipótese é a disponibilidade de água livre presente nas partículas dos substratos, que pode ocasionar uma redução na porosidade dos materiais, gerando aglomerados de partículas, reduzindo as trocas gasosas e a temperatura (OLIVEIRA et al., 2016). No entanto, um baixo teor de umidade pode influenciar de maneira negativa o metabolismo do microrganismo, diminuindo a estabilidade das enzimas extracelulares, dificultando a solubilização dos nutrientes presentes nos resíduos (SADAF; KHARE, 2014).

CONCLUSÕES

Foi possível observar a produção de endoglucanases nos três resíduos lignocelulósicos utilizados como suporte e fonte de carbono para o desenvolvimento do *Trichoderma reesei* CCT-2768. No entanto, o bagaço de cana-de-açúcar foi o resíduo lignocelulósico que se destacou por apresentar a maior produção de endoglucanases, sobretudo na condição de 60% de umidade e pH 5,5. Por fim, o presente trabalho possibilitou o estabelecimento de uma condição otimizada de produção de endoglucanases, podendo ser utilizada posteriormente para uma produção em larga escala, visando a purificação e avaliação das características físico-químicas da enzima em questão.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao CNPq, pela concessão da bolsa (PCI), ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) e ao grupo de pesquisa do Laboratório de Cultivo de Fungos Comestíveis, à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e ao Departamento de Engenharia Química.

REFERÊNCIAS

BAO, L. et al. Screening and characterization of a cellulase with endocellulase and exocellulase activity from yak rumen metagenome. **Journal of molecular catalysis B: Enzymatic**, 73, n. 1-4, p. 104-110, 2011.

DELABONA, P. S. et al. Effect of initial moisture content on two Amazon rainforest *Aspergillus* strains cultivated on agro-industrial residues: Biomass-degrading enzymes production and characterization. **Industrial Crops and Products**, 42, p.236-242, 2013.

GHOSE, T. K. Measurement of cellulase activities. **Pure and applied Chemistry**, 59, n. 2, p.257-268, 1987.

GONÇALVES, F. A.; SANTOS, E. S.; MACEDO, G. R. Use of cultivars of low cost, agroindustrial and urban waste in the production of cellulosic ethanol in Brazil: A

proposal to utilization of microdistillery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 50, p.1287-1303, 2015.

LI, Y. et al. Overproduction of cellulase by *Trichoderma reesei* RUT C30 through batch-feeding of synthesized low-cost sugar mixture. **Bioresource technology**, 216, p.503-510, 2016.

MEJIAS, L. et al. Microbial strategies for cellulase and xylanase production through solid-state fermentation of digestate from biowaste. **Sustainability**, 10, n. 7, p.2433, 2018.

OLIVEIRA, A. P. A. et al. Production and catalytic properties of amylases from *Lichtheimia ramosa* and *Thermoascus aurantiacus* by solid-state fermentation. **The Scientific World Journal**, 2016, p.1-10, 2016.

OLIVEIRA, S. D. et al. Utilization of agroindustrial residues for producing cellulases by *Aspergillus fumigatus* on Semi-Solid Fermentation. **Journal of environmental chemical engineering**, 6, n. 1, p.937-944, 2018.

SADAF, A; KHARE, S. K. Production of *Sporotrichum thermophile* xylanase by solid state fermentation utilizing deoiled *Jatropha curcas* seed cake and its application in xylooligosachharide synthesis. **Bioresource Technology**, 153, p.126-130, 2014.

SUBRAMANIAN, V. et al. A versatile 2A peptide-based bicistronic protein expressing platform for the industrial cellulase producing fungus, *Trichoderma reesei*. **Biotechnology for biofuels**, 10, n. 1, p.34, 2017.

SILVA, F. L. et al. Pretreatments of Carnauba (*Copernicia prunifera*) straw residue for production of cellulolytic enzymes by *Trichoderma reesei* CCT-2768 by solid state fermentation. **Renewable energy**, 116, p.299-308, 2018.

URBÁNSZKI, K.; SZAKÁCS, G.; TENGÉRDY, R. P. Standardization of the filter paper activity assay for solid substrate fermentation. **Biotechnology letters**, 22, n. 1, p.65-69, 2000.

OTIMIZAÇÃO DE MEIO DE CULTIVO PARA MICROALGAS EM REGIME AUTOTRÓFICO

Souza, L. F.¹, Costa, C. S.¹, Lima, G. C.¹, Freitas, A. C. D.¹ e Vidotti, A. D. S.^{1*}

¹Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Engenharia Química.

* annadoria@gmail.com

Palavras-chave: microalga, autotrofia, meio de cultivo.

RESUMO

Microalgas atraem grande interesse, uma vez que sua biomassa possui aplicabilidade em diversos ramos da indústria e na redução de problemas ambientais. As vantagens do seu uso estão relacionadas à sua estrutura celular simples e à sua eficiência fotossintética, transformando uma gama de nutrientes em biomassa celular de alto valor agregado. No entanto, o cultivo desses microrganismos normalmente requer grandes volumes de meio de cultura, o que representa um incremento significativo nos custos de produção de sua biomassa. Nesse sentido, este trabalho, através de fotobiorreatores com diferentes concentrações dos sais do meio de cultivo BBM, estudou o efeito da variação desses sais e da quantidade de nitrato e fosfato sobre o crescimento da microalga *Chlorella vulgaris*. No ensaio padrão (P), utilizou-se uma razão 1/1 de todos os nutrientes, ou seja, o meio BBM na sua forma original trazida na literatura, e nos cultivos C_{1/2} e C₂, utilizaram-se as razões 1/2 e 2/1 de cada nutriente do meio BBM, respectivamente. Nos ensaios L1 e L4, foram utilizadas as razões 1/4 e 4/1 de nitrato, já nos cultivos G1 e G3, empregaram-se as razões 1/3 e 3/1 de fosfato, respectivamente. A análise dos resultados demonstrou que o ensaio P é a condição mais adequada, com a melhor atividade cinética e boa produtividade de biomassa: $\mu_{\text{máx}}=0,0130 \text{ h}^{-1}$; $P_{\text{Xmáx}}=0,0028 \text{ g/L.h}$; $t_g=53,32 \text{ h}$.

1 INTRODUÇÃO

Segundo Lee (2011), as microalgas verdes do gênero *Chlorella* são um grande grupo de microrganismos eucarióticos, unicelulares e fotossintéticos amplamente distribuídos em ambientes de água doce. Dentre elas, a espécie *Chlorella vulgaris* (*C. vulgaris*) é indicada como uma candidata promissora para a produção comercial de rica biomassa devido ao seu rápido crescimento, fácil cultivo e por ser uma das espécies mais robustas para o cultivo em tanques abertos devido ao seu potencial de resistir a contaminações (HUNTLEY; REDALJE, 2007).

Essa espécie de microalga possui, como apresenta Rodrigues (2017), grande importância econômica em aplicações para alimentação humana e animal, devido ao seu elevado teor de proteínas. Além disso, é utilizada na renovação da atmosfera em viagens espaciais e até na produção de cosméticos com efeito anti-idade. O gênero *Chlorella* é o mais cultivado comercialmente (DA SILVEIRA, 2015).

O desenvolvimento das microalgas pode ser afetado por fatores bióticos e abióticos. Dentre os fatores abióticos, a concentração de nutrientes no meio de cultivo é determinante no desenvolvimento desses microrganismos, pois sua ausência ou insuficiência pode causar danos, afetando algumas funções vitais, como mostra Esteves (2011). Nitrogênio e fósforo são exemplos desses nutrientes, podendo se tornar fatores restritivos, uma vez que participam no controle da produção de lipídios e na taxa de crescimento (ENAMALA, 2018).

Dessa forma, o presente trabalho buscou otimizar o meio de cultivo da microalga *Chlorella vulgaris*, avaliando seu crescimento em regime fotoautotrófico, ao utilizar diferentes proporções de sais no meio de cultivo, além de variar as concentrações de nitrato e fosfato.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MEIO DE CULTIVO E MICRORGANISMO

Para o inóculo, cultivo e a manutenção da microalga, foi utilizado meio de cultivo sintético BBM modificado (*bold's basal medium modified*) proposto por Stein (1973), o qual foi autoclavado a 121°C por 20 minutos. A microalga *Chlorella vulgaris* utilizada foi mantida em ágar inclinado, na presença de luz artificial e à temperatura ambiente.

2.2. APARATO EXPERIMENTAL

Utilizou-se fotobiorreatores cilíndricos de vidro para permitir a passagem de luz, com 7 cm de diâmetro e 24 cm de altura. Os fotobiorreatores foram preenchidos com 40 mL de inóculo e 660 mL de meio BBM modificado, totalizando 700 ml de volume de trabalho, e estes foram expostos a intensidade luminosa de 8 lâmpadas fluorescentes (brancas e frias de 11 W). Garantiu-se a aeração do cultivo através de um compressor (capacidade de 40 L) conectado a uma mangueira de silicone, contendo uma pedra porosa em sua extremidade. O experimento foi realizado em uma sala mantida à temperatura de aproximadamente 24°C.

Com o intuito de avaliar a resposta do crescimento microalgal sob diferentes concentrações do meio BBM, sete concentrações foram testadas. A primeira, chamada de condição padrão (P), continha as concentrações relativas a cada nutriente de acordo com o que foi originalmente proposto por Stein (1973) para o meio BBM modificado. Na segunda condição ($C_{1/2}$), as concentrações relativas a cada nutriente foram reduzidas à metade enquanto na terceira condição (C_2), foram dobradas.

Ainda como objetivo do trabalho, três diferentes concentrações de nitrato e fosfato foram testadas. Para isso, utilizou-se também a condição padrão (P) que seguia as especificações propostas por Stein (1973) em relação a quantidade de nitrato e fosfato. Em relação à quantidade de nitrato, um segundo fotobiorreator foi preparado com $\frac{1}{4}$ da concentração desse sal proposta (L1) e um terceiro com quatro vezes a concentração especificada para o nitrogênio (L4), sendo mantidas as concentrações dos outros compostos do meio BBM modificado.

De maneira similar, para o fosfato, empregou-se uma razão 1/3 (G1) e uma razão 3/1 (G3) do volume original do composto no meio BBM, mantendo-se as concentrações dos outros compostos do meio BBM modificado.

2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

A concentração celular foi determinada por medida da densidade ótica (a 680nm em espectrofotômetro digital). Para a construção da curva padrão por peso seco, retirou-se uma alíquota de 40 mL do cultivo, centrifugando-a a 2500 rpm por quatro minutos, o sobrenadante foi descartado e, em seguida o pelet remanescente foi lavado com água destilada, novamente centrifugado e posteriormente levado a estufa à 60°C e submetida à massa constante. Também se realizaram medidas de pH das amostras utilizando um pHmetro.

2.4. PARÂMETROS CINÉTICOS

A partir dos dados experimentais, calcularam-se os seguintes parâmetros cinéticos para as condições estudadas: densidade celular máxima ($X_{m\acute{a}x}$), velocidade máxima específica de crescimento ($\mu_{m\acute{a}x}$) calculada pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln X$ em função do tempo na fase exponencial, tempo de geração (t_g) (Equação 1) e máxima produtividade celular ($P_{X_m\acute{a}x}$) (Equação 2).

$$t_g = \ln 2 / \mu_{m\acute{a}x} \quad (1)$$

$$P_{X_m\acute{a}x} = \frac{(X_{m\acute{a}x} - X_0)}{(t_{x_m\acute{a}x} - t_0)} \quad (2)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

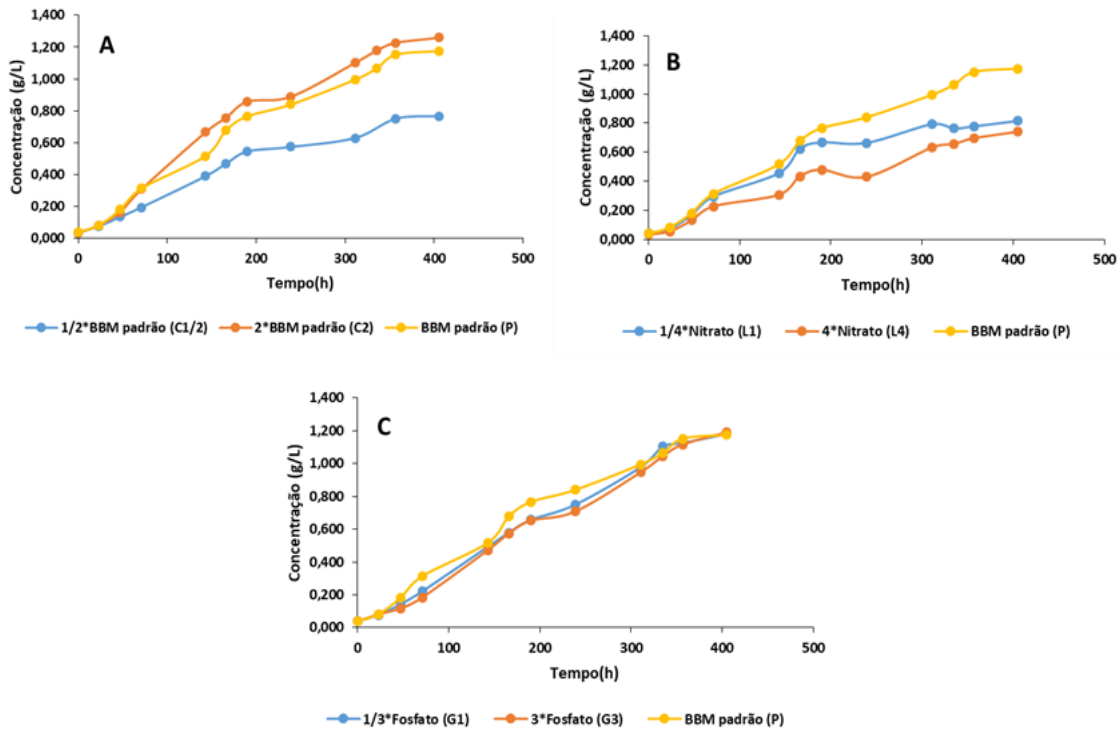
Avaliou-se o crescimento em autotrofia da microalga *C. vulgaris* exposta a diferentes concentrações do meio BBM modificado, e a diferentes concentrações de nitrato e fosfato (Figura 1).

Observando as curvas de crescimento da *C. vulgaris* (Figura 1A, 1B e 1C), nota-se que, nenhum dos ensaios apresentou fase de latência (lag) acentuada, com um aumento da concentração celular pouco pronunciado na primeiras horas de cultivo.

Para a avaliação do crescimento celular a diferentes concentrações do meio BBM (Figura 1A), o ensaio P continha as concentrações relativas a cada nutriente do meio de acordo com o que foi originalmente proposto para o meio BBM modificado por Stein (1973), no ensaio C_{1/2} as concentrações relativas a cada nutriente foram reduzidas à metade enquanto que para o ensaio C₂ as mesmas foram dobradas. No primeiro gráfico da Figura 1 (Figura 1A), o ensaio C_{1/2} apresentou menor crescimento celular ao longo do tempo quando comparado aos demais ensaios. Esse desempenho foi corroborado por sua máxima densidade celular $X_{m\acute{a}x} = 0,767$ g/L, que foi a menor das três condições testadas, o que pode ser atribuído a disponibilidade reduzida dos sais nutrientes no meio de cultivo.

Observando as demais curvas de crescimento da Figura 1A, é possível notar que dobrar a concentração dos sais nutrientes do meio de cultivo BBM modificado não influenciou na produção de biomassa. Esse desempenho foi visualizado por meio da máxima densidade celular alcançada pelo cultivo C₂ ($X_{m\acute{a}x}=1,26\text{g/L}$), apresentando um valor próximo ao do ensaio P ($X_{m\acute{a}x}=1,17\text{g/L}$).

Figura 1 - Curvas de crescimento em diferentes concentrações de sais do meio BBM (A), diferentes concentrações de nitrato (B) e diferentes concentrações de fosfato (C).



A Figura 1B apresenta as concentrações obtidas para os cultivos com BBM padrão (P), $\frac{1}{4}$ da concentração de nitrato (L1) e quatro vezes a concentração de nitrato (L4). Comparando os valores de concentração dos três ensaios que testaram o efeito do nitrato (Figura 1B), percebe-se que o cultivo BBM padrão permaneceu, desde o início da fase exponencial, com valores mais altos de concentração celular, o que corrobora a quantidade de nitrato comumente proposta para o meio BBM como a mais adequada para o crescimento da microalga *Chlorella vulgaris*. Assim, tanto a limitação de nitrogênio, ocorrida no ensaio L1 com $\frac{1}{4}$ da concentração de nitrato, quanto o excesso desse nutriente, presente no ensaio L4 com quatro vezes a concentração de NaNO_3 , influenciaram negativamente na produção de biomassa da *C. vulgaris*.

A Figura 1C traz os resultados dos ensaios variando a concentração de fosfato, sendo o ensaio G1 o que recebeu a menor concentração de KH_2PO_4 e K_2HPO_4 , razão $\frac{1}{3}$ do volume original presente no meio BBM. Quanto a G3, empregou-se a razão $\frac{3}{1}$. Analisando o gráfico C da Figura 1, verificou-se que o aumento da concentração deste nutriente no meio de cultivo (G3) não induziu a um aumento na produtividade celular, fato corroborado em trabalhos realizados por Arbib et al., (2012), que estudaram a

influência da razão de nitrogênio/fósforo em cultivos microalgais e, segundo estes autores, o aumento de fósforo não implicou em um aumento na produção de biomassa.

Através dos resultados mostrados na Figura 1C, ainda é possível observar que a baixa disponibilidade de fosfato (G1) não reduziu o desempenho das microalgas presentes no cultivo, que apresentou um bom rendimento de biomassa comparado aos dos outros cultivos (P e G3), chegando a uma produtividade celular final semelhante ao do ensaio padrão P.

Moheimani (2005) afirma que a salinidade influencia na composição bioquímica das microalgas, bem como no seu crescimento. Um aumento na concentração de sal no meio (no caso de microalgas de água doce) pode ocasionar um estresse osmótico ou iônico, devido à permeabilidade seletiva da membrana, e inibir o crescimento. Por outro lado, Tortora *et al* (2010) relatam que sistemas onde os nutrientes essenciais não estão presentes ou em quantidades insuficientes, um intervalo de tempo maior é requerido para a biossíntese das novas enzimas e metabólitos essenciais ao crescimento.

A partir dos resultados experimentais obtidos, foram calculados os parâmetros cinéticos de cada cultura, representados na Tabela 1.

Na avaliação da concentração do meio de cultura BBM, os resultados contidos na Tabela 1 mostraram que o ensaio C2 foi o que apresentou o melhor desempenho cinético ($\mu_{\text{máx}}=0,0170 \text{ h}^{-1}$; $P_{X_{\text{máx}}}=0,0030 \text{ g/L.h}$; $t_g=47,15 \text{ h}$), quando comparado aos outros cultivos. Ao analisar os dados cinéticos dos ensaios L1 e L4 (Tabela 1) em que se variou a concentração de nitrato, comparando-os com a quantidade padrão de nitrato presente no cultivo P, observou-se que o ensaio padrão (P) apresentou melhores parâmetros cinéticos ($\mu_{\text{máx}}=0,0130 \text{ h}^{-1}$; $P_{X_{\text{máx}}}=0,0028 \text{ g/L.h}$; $t_g=53,32 \text{ h}$), esse fato confirma, de forma quantitativa, o que foi observado pelas curvas de crescimento (Figura 1), ou seja, que a concentração padrão de nitrato proposta por Stein (1977) é a mais adequada para *C. vulgaris*.

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos calculados

Ensaio	$X_{\text{máx}}$	$t_{\text{máx}}$	$P_{X_{\text{máx}}}$	$\mu_{\text{máx}}$	t_g
P	1,175	423	0,0028	0,0130	53,32
C _{1/2}	0,767	423	0,0018	0,0119	58,25
C ₂	1,259	423	0,0030	0,0170	47,15
L1	0,815	423	0,0018	0,0072	96,27
L4	0,741	423	0,0017	0,0064	108,30
G1	1,181	423	0,0027	0,0116	59,75
G3	1,191	423	0,0027	0,0133	52,12

Onde: $X_{\text{máx}}$ – biomassa final máxima (g/L); $t_{\text{máx}}$ – tempo final (h); $P_{X_{\text{máx}}}$ – máxima produtividade celular (g/L.h); t_g – tempo de geração (h); $\mu_{\text{máx}}$ – velocidade máxima específica de crescimento (h^{-1}).

Os resultados dos parâmetros cinéticos da Tabela 4 também indicaram que entre os cultivos P, G1 e G3, em que o componente variado foi o fosfato, o cultivo G3 obteve maior produtividade de biomassa. No entanto, deve-se ressaltar que a redução ou aumento da concentração de fosfato, dentro das razões trabalhadas, resultou em pequenas variações de produção microalgal.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que a concentração dos sais especificada para o meio BBM padrão usualmente utilizada nas culturas de microalgas é a mais adequada para a *Chlorella vulgaris*. Ao se dobrar a concentração de todos os sais do meio BBM, quadruplicar a concentração de nitrato ou triplicar a concentração de fosfato não foi observado um aumento significativo na produção de células da microalga estudada, da mesma forma que ao se reduzir tais concentrações trabalhadas nesse estudo também não se alcançou melhorias na produção de biomassa.

REFERÊNCIAS

ARBIB, Z.; RUIZ, J.; ÁLVAREZ-DÍAZ, P.; GARRIDO-PÉREZ, C.; BARRAGAN, J. & PERALES, J. A. Photobiotreatment: influence of nitrogen and phosphorus ratio in wastewater on growth kinetics of *scenedesmus obliquus*. **International Journal of Phytoremediation**, p. 774-788, 2012.

BORZANI, W., SCHIMIDELL, W., LIMA, U.A.L., AQUARONE, E. **Biotecnologia Industrial Engenharia bioquímica**. Editora Edgard Blucher Ltda., V.2, 2001.

DA SILVEIRA, C. A. **Modelagem e simulação de reator de cultivo de microalgas tipo “open pond”**. 2015. 118 f. Tese (Doutorado em Ciências). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.

ENAMALA, M. K.; ENAMALA, S.; CHAVALI, M.; DONEPUDI, J.; YADAVALLI, R.; KOLAPALLI, M.; ARADHYULA, T. V.; VEUPURI, J.; KUPPAM, C. Production of biofuels from microalgae - A review on cultivation, harvesting, lipid extraction, and numerous applications of microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Andhra Pradesh, v. 94, p. 49-68, 2018.

ESTEVES, F. A. **Fundamento de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência. 2011.
HUNTLEY, M.E.; REDALJE, D.G. CO₂ mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: a new appraisal. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 12, 2007.

LEE, Y. Microalgal mass culture systems and methods: Their limitation and potential. **Journal of Applied Phycology**, 2001.

MOHEIMANI, N.R. **The culture of Coccolithophorid Algae for carbon dioxide bioremediation**. Thesis for the degree of doctor of philosophy. School of Biological Sciences and Biotechnology, Murdoch University, 2005.

RODRIGUES, T. T. M. **Estudo da pirólise da microalga *Chlorella vulgaris*: determinação das classes de produtos e dos parâmetros cinéticos**. 2017. 136 f. Tese

(Doutorado em Ciências). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.

STEIN, J. R. **Handbook of Phycological Methods: Culture Methods and Growth Measurements**. Cambridge University Press, 1973.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. **Microbiologia**. 10. ed. Porto Alegre, 2010.

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE CELULASE POR *Streptomyces Capoamus* UTILIZANDO RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DO SUCO DE AÇAÍ COMO SUBSTRATO

Sá, L. B.^{*1}, Oliveira, R. L¹, Pinheiro, C. L¹.

¹Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia Química

*lbs.eng16@uea.edu.br,

Palavras-chave: celulase, *Streptomyces capoamus*, açaí

RESUMO

As celulasas são enzimas capazes de catalisar a hidrólise da celulose e possuem diversas aplicações biotecnológicas, especialmente na indústria têxtil, alimentícia e de papel. Por isso, muitos estudos foram realizados nos últimos anos a fim de encontrar formas de diminuir o custo de produção dessa enzima, destacando-se a utilização de resíduos agroindustriais. Tendo em vista que o Brasil, especialmente a região Norte, é um grande produtor de açaí e que a maior parte da produção do fruto corresponde a resíduos que não possuem destinação econômica adequada, este trabalho foi realizado com o intuito de explorar a utilização da semente de açaí para a produção de celulase, utilizando o micro-organismo *Streptomyces capoamus*. Para isso foi realizada uma fermentação submersa desses resíduos e analisada a influência das condições de cultivo do meio (concentração de substrato e temperatura) sobre a produção celulolítica, dada em concentração de atividade enzimática. Inicialmente, o cultivo foi avaliado durante duas semanas nas concentrações de 1%, 3% e 6% (m/v) do resíduo na temperatura de 37°C e após isso, a melhor concentração foi analisada na temperatura de 47°C. Os dados experimentais foram obtidos através de alíquotas retiradas periodicamente no decorrer do tempo de incubação e analisados de acordo com o método de GHOSE com algumas adaptações. Observou-se que a produção de celulase aumentou conforme foi adicionado o resíduo de açaí; além disso, em temperatura mais elevadas a concentração da enzima foi maior, com pico de 3,250 U/ml em 47°C. Dessa forma, percebe-se que os resíduos de açaí podem ser uma opção na produção de enzimas utilizando o micro-organismo *Streptomyces capoamus*, contribuindo assim para a valorização econômica desse material.

1 INTRODUÇÃO

Enzimas são proteínas que possuem a função de acelerar as reações químicas. Fundamentais para muitos processos bioquímicos, presentes em micro-organismos, animais e vegetais, essas substâncias só foram descobertas a partir do século XIX e, um século depois, seus mecanismos de ação já eram conhecidos bem como a estrutura de muitas delas. Esse grupo especial de proteínas está entre os produtos biotecnológicos mais estudados, logo depois dos antibióticos, e atualmente participam do processo produtivo de diversos segmentos industriais como de alimento, papel, detergente, têxtil entre outros. (MUSSATO, S.; MILAGRES, A. M. F., 2007).

Além disso, as enzimas possuem destaque frente aos catalisadores convencionais por serem uma opção ambientalmente sustentável, já que são substâncias naturais, presentes no metabolismo dos seres vivos, além de gerarem vantagens para os processos produtivos como baixa geração de subprodutos, devido sua especificidade de ação, bem como diminuição do consumo energético, pois esses compostos trabalham em condições de temperatura e pH mais amenas. Um grupo de enzimas presentes nas mais diversas aplicações são as celulases, utilizadas como enzimas chave na bioconversão de materiais celulósicos (FLORENCIO, 2011).

As celulases correspondem, na verdade, a um complexo enzimático que ao atuar de forma conjunta apresentam um rendimento melhor do que a soma dos rendimentos individuais de cada enzima. Esse efeito é conhecido como sinergia. As três principais enzimas desse complexo são: as endoglucanases, as exoglucanases e as betaglicosidases (FLORENCIO, 2011).

A extração desses biocatalisadores pode ser feita através de tecidos animais, vegetais e pelo uso de micro-organismos. Esses últimos se destacaram nos últimos anos devido a dois fatores principais: produção independente de fatores sazonais e; pela possibilidade de otimizar as condições de processos fermentativos utilizando-se mutações ou a tecnologia do DNA Recombinante com conseqüente aumento de produtividade. Assim, uma das formas de se obter a celulase é através da metabolização de uma biomassa lignocelulósica realizado por um micro-organismo (MUSSATO, S.; MILAGRES, A. M. F., 2007).

No Brasil, a biomassa lignocelulósica pode ser proveniente dos resíduos agroindustriais, pois são abundantes e de baixo custo de aquisição. Dentre eles, destaca-se o resíduo da produção do suco de açaí. A produção do fruto do açaí no Amazonas cresceu nos últimos 4 anos, aumentando de 546 toneladas (em 2015, 0,054% da produção nacional) para 62.329 toneladas (em 2018, 4,128% da produção nacional), ou seja, um aumento de 113 vezes, segundo dados da Produção Agrícola Municipal do IBGE (IBGE, 2019). Além disso, segundo o mesmo órgão, cerca de 80% da produção de fruto corresponde a resíduos que não possuem destinação econômica adequada, sendo jogados nos rios e lixões sem nenhum tratamento. Portanto, considerando também que mais de 50% da semente de açaí é composta por celulose, utilizar esses materiais para produção de celulase seria interessante não só para agregar valor aos resíduos agroindustriais como também para reduzir problemas ambientais de descarte indevido (FARINAS, 2009; MENEZES, G. K. A; COUTO, L. L; FLORES, M. S. A., 2018).

Existe uma série de micro-organismos que são capazes de consumir biomassa e gerar enzimas, que vão desde fungos filamentosos, bactérias até protozoários. Dentre esses, destacam-se os actinomicetos que são bactérias, com comportamento muito semelhante aos fungos, mas que possuem a vantagem de ter um crescimento rápido além da possibilidade de recombinação genética. As do gênero *Streptomyces* estão entre os mais importantes microrganismos industriais, por causa da capacidade que possuem de produzir grande número de moléculas bioativas, principalmente antibióticos e enzimas (MENEZES, G. K. A; COUTO, L. L; FLORES, M. S. A, 2018; RODRIGUES, J. G. C; GURGEL, R. S; OLIVEIRA, R. L; ALBURQUERQUE, P. M; DUVOISIN JUNIOR, S., 2019).

Portanto, este trabalho teve como objetivo estudar a produção de celulase por *Streptomyces Capoamus* utilizando os resíduos da produção do suco de açaí como substrato, para isso, foi analisada a influência das condições de cultivo do meio, como concentração do resíduo e temperatura bem como realizou-se a quantificação da enzima produzida.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MICRO-ORGANISMO

A actinobactéria *Streptomyces capoamus* empregada para a produção de celulase foi cedida pelo Grupo de Pesquisa “Química Aplicada à Tecnologia” da Escola Superior de Tecnologia – UEA. De estudos anteriores, a bactéria já havia sido reativada em meio ISP2 líquido, contendo 4,0 g/L de extrato de levedura, 1,0 g/L de extrato de malte, 4,0 g/L de dextrose. Em seguida, foi feita a semeadura em placas de Petri contendo meio ISP2 sólido (ISP2 líquido acrescido de 18 g/L de ágar).

2.2 FONTE DE CARBONO

A fonte de carbono utilizada foi a semente de açaí, a qual foi obtida em uma feira da zona oeste de Manaus, originalmente trazida do município de Codajás/AM. Os resíduos foram lavados, para total retirada da polpa e deixados em estufa a 50°C até que estivesse totalmente seco, por cinco dias. Em seguida, o resíduo foi moído em moinho de quatro facas (MARCONI MOD MA 340), pesado, acondicionado em embalagens à vácuo e, posteriormente, armazenados em refrigerador.

2.3 AVALIAÇÃO DA PRODUÇÃO DE CELULASES EM MEIO LÍQUIDO.

Para avaliar a produção celulolítica em meio líquido foi preparado, inicialmente, o pré-inóculo em frascos de 125 mL, contendo 50 mL de meio ISP2 líquido e 1 mL de solução do micro-organismo no mesmo meio. Os frascos foram incubados durante 48 h sob agitação de 150 rpm a 37°C em shaker.

Posteriormente, foi preparado o inóculo contendo 50 mL de meio indutor de celulase (3,0 g/L de KCL, 2,0 g/L de K₂HPO₄, 0,10 g/L de MgSO₄.7H₂O, 1,0 g/L de (NH₄)₂SO₄), juntamente com 1 mL do pré-inóculo e o resíduo de açaí. O resíduo foi estudado nas concentrações de 1%, 3% e 6% (m/v).

Os experimentos foram realizados em triplicata. Além disso, para cada concentração foi elaborada uma solução de controle contendo a mesma composição dos inóculos isenta de pré-inóculo, que consistiu no branco reacional. Os frascos foram incubados pelo período de duas semanas, inicialmente à temperatura de 37°C e 150 rpm. No decorrer desse tempo, alíquotas de 1 mL foram retiradas a cada dois dias e congeladas em refrigerador para posterior quantificação enzimática.

Depois de obtida a concentração de resíduo que apresentou maior atividade enzimática, foi estudada a produção de celulase na temperatura de 47°C.

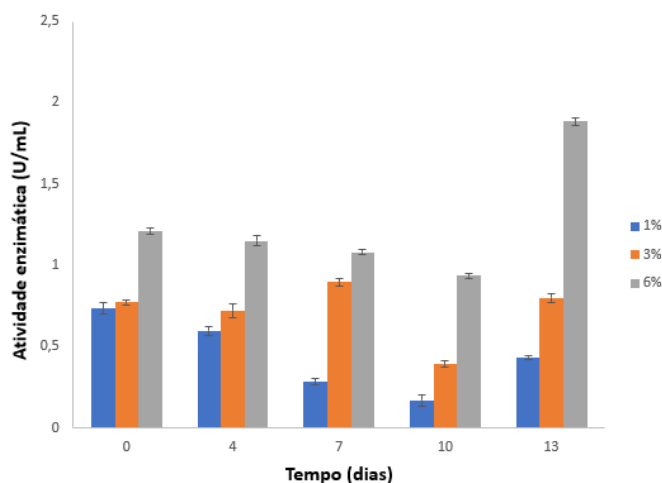
2.4 QUANTIFICAÇÃO DA ATIVIDADE ENDOGLUCANÁSICA (CMCÁSICA)

A atividade celulolítica da endoglucanases foi determinada de acordo com a metodologia adaptada de Ghose (1987). Para isso, foram adicionados em eppendorfs 50 μL de substrato CMC (1%) juntamente com 50 μL do extrato enzimático e incubados em banho-maria à seco a 50°C por 30 minutos. Em seguida, foi adicionado 100 μL de reagente DNS e incubados a 100°C por 5 minutos. Após esse tempo, foi adicionado 800 μL de água destilada, homogeneizado, e lido em espectrofotômetro em comprimento de onda de 540 nm. O branco reacional consistia numa solução com o mesmo tratamento das amostras, mas com a solução de controle no lugar do extrato enzimático.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade enzimática obtida para diferentes concentrações do resíduo de açaí na temperatura de 37°C pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 – Atividade enzimática de *Streptomyces capoamus* em diferentes concentrações do resíduo de açaí na temperatura de 37°C.



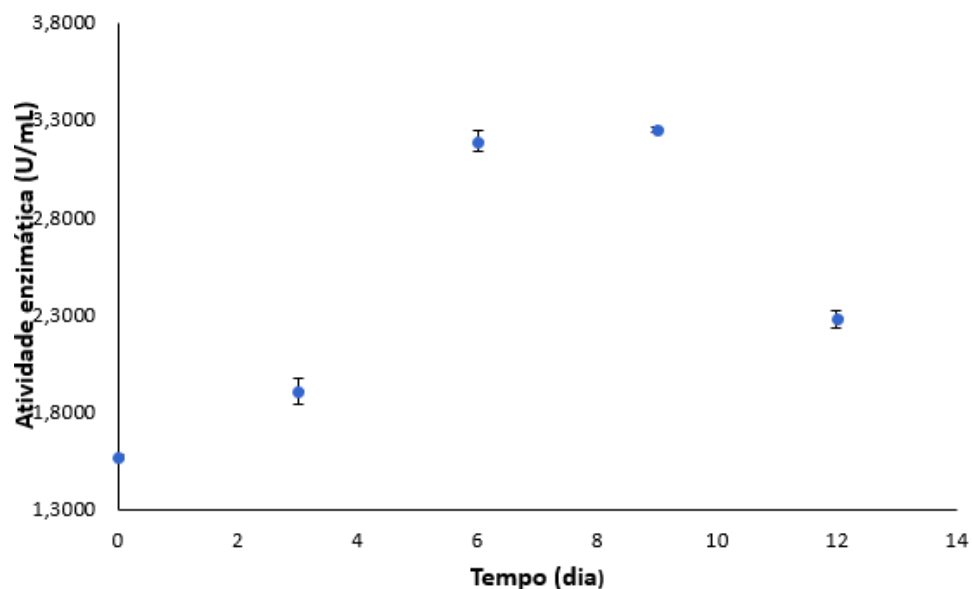
De acordo com esses resultados, observa-se que a atividade enzimática aumentou com o aumento da concentração do resíduo de açaí. A maior concentração de atividade enzimática foi de 1,884 U/mL na concentração de 6% (m/v) de resíduo no 13º dia. Além disso, realizando o teste estatístico de Tukey, com auxílio do software Minitab 18, para verificar a existência de alguma diferença entre os resultados, constatou-se que apenas a concentração de 6% (m/v) do resíduo apresentou diferença estatística com 95% de confiança, como mostra a Tabela 1. Por isso, essa concentração foi escolhida para continuar os experimentos na temperatura de 47°C. O resultado deste experimento pode ser visualizado na Figura 2.

Tabela 1 – Teste estatístico de Tukey para as concentrações de 6%, 3% e 1% (m/v) na temperatura de 37°C com 95% de confiança.

Concentração % (m/v)	Média	Agrupamento*
6	0,2814	A
3	0,1994	B
1	0,1576	B

*Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Figura 2 – Atividade enzimática de *Streptomyces capoamus* na concentração de 6% do resíduo de açaí e temperatura de 47°C.



Deste experimento, observa-se que a maior produção enzimática se deu com 9 dias de fermentação com valor de 3,250 U/mL. Fez-se então novamente o teste de Tukey para comparar as médias das absorbâncias na concentração de 6% (m/v) do resíduo entre 37°C e 47°C, que resultaram diferentes com 95% de confiança, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 -Teste estatístico de Tukey para as temperaturas de 47°C e 37°C com 95% de confiança.

Temperatura (°C)	Média	Agrupamento*
47	0,4630	A
37	0,2814	B

*Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Tais resultados são semelhantes aos obtidos por Amore (2012) ao estudar a espécie *Streptomyces Sp*, que constataram uma produção de celulase crescente até o 15° dia de incubação correspondente ao pico de atividade enzimática (1,80 U/mL). Rodrigues (2019) ao estudar uma linhagem de actinobactéria isolada do nordeste brasileiro tendo resíduos sólidos urbanos como fonte de carbono, observou a maior atividade enzimática no 6° dia de cultivo. Assim, percebe-se que o tempo para obtenção de celulase, por

Streptomyces capoamus utilizando resíduo de açaí, está de acordo com os resultados reportados na literatura. Além disso, Oliveira (2016) ao estudar a mesma espécie de micro-organismo desse trabalho tendo a carboximetilcelulose como fonte de carbono, verificou pico de atividade enzimática na temperatura de 45°C com valor de 0,309 U/mL. A partir desses resultados, observa-se que a semente de açaí pode ser utilizada como fonte de carbono na produção de celulase por *Streptomyces capoamus*.

CONCLUSÕES

Através deste estudo comprovou-se que o resíduo de açaí pode ser utilizado como substrato na produção de celulase. Além disso, notou-se que maiores concentrações desse resíduo agroindustrial e temperaturas favorecem a produção de celulase, já que com 6% (m/v) do resíduo e 47°C foi obtida atividade enzimática de 3,250 U/mL.

REFERÊNCIAS

AMORE, A. et al. Cloning and recombinant expression of a cellulase from the cellulolytic strain *Streptomyces* sp. G12 isolated from compost. *Microbial cell factories*, 2012.

IBGE. INSTITUO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - Produção Agrícola Municipal (PAM). Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457#resultado>>. Acesso em: out. 2019.

FARINAS, C. S; SANTOS, R. R. M, et al. Aproveitamento do caroço do açaí como substrato para a produção de enzimas por fermentação em estado sólido. *Embrapa*, novembro, 2009.

FLORENCIO, C. Microorganismos produtores de celulase: seleção de isolados de *Trichoderma spp.* São Carlos, UFSCAR, 2011.

GHOSE, T. K., Measurement of cellulase activities. *Pure & Applied Chemistry*, vol 59, pp. 257-268 (1987).

MENEZES, G. K. A; COUTO, L. L; FLORES, M. S. A. Gestão dos resíduos de caroços de açaí como instrumento de desenvolvimento local: o caso do município de Ananindeua – PA. *IXCODS*, 2018.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, v. 11, p. 426-428, 1959.

MUSSATO, S.; MILAGRES, A. M. F. Enzimas: Poderosa ferramenta na indústria. *Ciência hoje*, vol. 41, nº 242, pág. 28-33. 2007.

OLIVEIRA, R. L; BORBA, C. B. A; DUVOISIN JR., S.; ALBUQUERQUE, P. M.; GUSMÃO, N. B.; ANDRADE, E. V.; SILVA, L. A. O. Production and characterization of endoglucanase secreted by *Streptomyces capoamus* isolated from Caatinga. *African Journal of Biotechnology*, v. 15, n. 42, p. 2394-2401, 2016.

RODRIGUES, J. G. C; GURGEL, R. S; OLIVEIRA, R. L; ALBURQUERQUE, P. M; JUNIOR, S. D. Produção de celulase por actinobactérias cultivada em diferentes substratos. Brazilian Journal of Development, agosto, 2019.

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE POLIGALACTURONASE POR *Aspergillus brasiliensis* UTILIZANDO CASCA DE CUPUAÇU COMO SUBSTRATO

Falcão, L. S.*^{1,2}, Albuquerque, P. M.^{1,2}

¹Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia

²Universidade Federal do Amazonas, Escola Superior de Saúde

*lucas.sfalcao@hotmail.com

Palavras-chave: bioprocessos, pectinases, resíduos agroindustriais.

RESUMO

Resíduos como cascas de frutas possuem o potencial de serem utilizados como substrato sólido em bioprocessos, uma vez que por meio do cultivo microbiano essa biomassa pode ser convertida em produtos de alto valor agregado, como as enzimas hidrolíticas. As pectinases são hidrolases de grande aplicação industrial, em especial na indústria de alimentos e bebidas. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a produção da enzima poligalacturonase pelo fungo *Aspergillus brasiliensis*, utilizando cascas de cupuaçu como substrato. Os resíduos foram secos a 45°C por 7 dias e moídos. Para avaliação das variáveis mais significativas para o bioprocessos foi realizado um planejamento experimental fatorial 2⁵⁻¹. O cultivo do fungo *A. brasiliensis* ATCC 16404 foi realizado em 7 g de resíduo sólido, com soluções de nutrientes em concentrações pré-determinadas. Após a extração das enzimas foi avaliada a atividade enzimática por meio do método do DNS. A maior atividade de poligalacturonase obtida foi de 6,94 U/mL, com o experimento a 30°C, 8 dias de cultivo, 80% de umidade, 3% de fonte de fósforo e 6% de nitrogênio. As variáveis mais significativas foram: concentração de fósforo com influência positiva; o tempo de cultivo e a concentração de nitrogênio, que tiveram efeito negativo. Conclui-se assim que, visando a otimização do bioprocessos e aumento da produção enzimática, deve-se testar faixas superiores de concentração de fósforo, e inferiores de tempo de cultivo e concentração de nitrogênio.

1 INTRODUÇÃO

Muitas definições já foram usadas para descrever um bioprocessos em fase sólida. Segundo Pandey et al. (2003) é um processo fermentativo envolvendo sólidos na ausência (ou quase ausência) de água; já segundo Rahardjo et al. (2006) é um processo no qual o crescimento microbiano ocorre em um substrato úmido com umidade suficiente para manter o crescimento e o metabolismo microbiano. No entanto, a maior parte das definições concordam que é um processo de fermentação microbiana que ocorre na ausência (ou quase) de água. Mesmo sendo um processo utilizado há milhares de anos, somente na parte final do último século aconteceu realmente uma expansão no desenvolvimento de novas tecnologias envolvendo os bioprocessos em fase sólida, muito utilizado para a produção de alimentos, enzimas hidrolíticas, ácidos orgânicos,

biopesticidas, entre outros, sendo também utilizado na indústria farmacêutica e também na alimentícia, para modificação de sabores (MANAN E WEBB, 2017).

Dentre os fatores que influenciam a eficiência do cultivo em meio sólido pode-se destacar a umidade inicial do substrato, sobre a qual foi demonstrado que baixos níveis podem dificultar o acesso aos nutrientes, além de inibir o crescimento microbiano e a atividade enzimática. No entanto, níveis muito altos podem inibir a atividade enzimática, e estudos demonstram que o nível de umidade inicial do substrato pode ser complementado de acordo com a necessidade. Outros fatores podem limitar a atividade enzimática durante a fermentação sólida, como o tamanho das partículas, o que interfere especialmente na área de contato que o microrganismo terá com os nutrientes, o pH que pode causar a desnaturação das enzimas e uma diminuição em sua produção e a temperatura, que interfere no crescimento microbiano e na produção enzimática (MAURYA, 2012).

Por esses fatores, a escolha do substrato utilizado é, juntamente com a escolha do microrganismo (dentre os quais, os mais utilizados, são os fungos filamentosos), o fator mais relevante para o bioprocessamento em fase sólida, mas sua seleção depende de fatores como custo de produção e disponibilidade do material, por isso é importante a busca por resíduos agroindustriais abundantes que possam ser aplicados como substrato nesse processo (SOCCOL et al., 2017; KETIPALLY e RAGHU, 2018).

Meios de cultura sintéticos possuem alto custo, especialmente quando comparados a resíduos agroindustriais, que normalmente são biomassas lignocelulósicas ricas em carbono, possibilitando assim o uso destes como substrato para bioprocessos, especialmente os de fase sólida, levando assim à redução do custo de produção de um grande número de metabólitos de interesse industrial, incluindo as enzimas hidrolíticas (HANSEN et al., 2015; ARAÚJO, MACHADO e VILARILHO, 2019).

As enzimas hidrolíticas são agentes biocatalíticos que clivam diferentes ligações químicas em presença de água. Estas enzimas são produzidas por uma grande diversidade de espécies, em meio líquido e em meio sólido, e atuam sobre diferentes substratos. As pectinases, dentre as quais tem-se a poligalacturonase, são enzimas que catalisam a degradação de substâncias pécicas. São muito utilizadas na indústria alimentícia, auxiliando a extração de sucos, fermentação do café e de chá, extração de óleos e na produção de vinho. As pectinases representam por volta 10% do total de enzimas produzidas mundialmente (KHATRI et al., 2015; GUPTA et al., 2016; SINGH, 2016; KAMALAMBIGESWARI et al., 2018).

A necessidade de se obter enzimas de maneira economicamente viável motiva a busca por matérias-primas renováveis de baixo custo para o processo de produção das mesmas, uma vez que seu custo é um dos fatores limitantes para a sua utilização (ANWAR, GULFRAZ E IRSHAD, 2014). Sendo assim, este trabalho teve como objetivo determinar as variáveis mais influentes na produção de poligalacturonase pelo fungo *Aspergillus brasiliensis* utilizando cascas de cupuaçu como substrato para o bioprocessamento em fase sólida.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 RESÍDUO SÓLIDO

Cascas de *Theobroma grandiflorum* (cupuaçu) foram utilizadas como substrato em bioprocessos em fase sólida. Os frutos foram obtidos em uma feira de Manaus-AM. Após obtenção das cascas, o material foi seco em estufa com circulação de ar forçada por 7 dias a 45°C e posteriormente foi triturado em moinho de facas com tela de 3 mm.

2.2 PREPARO DO INÓCULO

Foi utilizada a espécie *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404. O fungo foi mantido em meio batata-ágar-dextrose (BDA), e repicado periodicamente. Para o preparo do inóculo, o fungo foi cultivado em BDA e incubado em estufa BOD durante sete dias a 28°C. A partir das placas cultivadas com o fungo esporulado, foi preparada a suspensão de esporos, padronizada a 1×10^7 esporos/mL, utilizando câmara de Neubauer.

2.4 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE CULTIVO

O fungo foi cultivado em 7 g do resíduo sólido, complementado com soluções contendo a quantidade determinada de nutrientes e incubado em BOD. Para avaliar o efeito das diferentes concentrações das fontes de nitrogênio e de fósforo, diferentes percentagens de NH_4NO_3 e KH_2PO_4 foram avaliadas, assim como a quantidade de água adicionada aos substratos secos e moídos, para avaliação de diferentes umidades. Tempo e temperatura também foram avaliados, a fim de se encontrar as condições de cultivo que proporcionassem as melhores atividades enzimáticas. Após o cultivo, realizou-se a extração enzimática através de adição de 20 mL de água destilada e filtração a vácuo em funil de Büchner. As amostras foram então armazenadas em freezer para posterior avaliação da atividade enzimática.

Para avaliação da influência das variáveis foi realizado um planejamento experimental fracionado 2^{5-1} . Os níveis das variáveis foram: Temperatura (T) 30°C (-1) e 34°C (+1); tempo (t) 8 dias (-1) e 14 dias (+1); fonte de Nitrogênio (N) 3% (-1) e 6% (+1); fonte de Fósforo (P) 0% (-1) e 3% (+1); e Umidade (U) 60% (-1) e 80% (+1).

2.6 ENSAIO DE ATIVIDADE DE POLIGALACTURONASE

Para a avaliação da atividade pectinolítica, foi utilizada a metodologia descrita por Phutela e colaboradores (2005), com adaptações. Os testes consistiram na adição de 125 μL de extrato enzimático bruto e 125 μL de substrato (ácido poligalacturônico). As soluções foram então incubadas em banho-maria por 40 min a 37°C e posteriormente foram adicionados 250 μL de DNS para determinação dos açúcares redutores, segundo Miller (1959). As amostras foram então incubadas novamente por 5 min a 100°C para desativação das enzimas. Após resfriamento e adição de 500 μL de água destilada foram feitas as leituras em espectrofotômetro a 540 nm para determinação da atividade enzimática com o auxílio de uma curva padrão de ácido D-galacturônico. Uma unidade de atividade enzimática (U) foi definida como a quantidade de enzima necessária para que seja formado 1 μmol de ácido D-galacturônico por mL de extrato enzimático.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A maior atividade de poligalacturonase foi obtida no ensaio 13 do planejamento experimental, atingindo 6,94 U/mL, como pode ser observado na Tabela 1. Este resultado é semelhante a outros encontrados na literatura, como no trabalho desenvolvido por Barman e colaboradores (2015) onde se obteve a produção de pectinases de *Aspergillus niger* utilizando cascas de banana como substrato (6,6 U/mL).

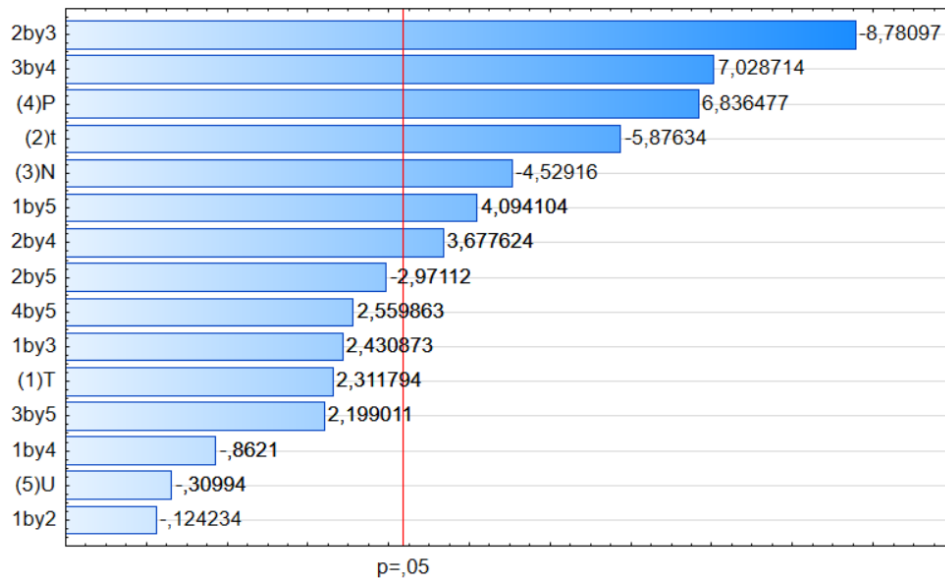
As variáveis foram analisadas quanto a sua influência sobre a produção de poligalacturonase ($p < 0,05$), como pode ser observado no diagrama de Pareto na Figura 1. Três variáveis isoladas foram definidas como significativas para a produção de poligalacturonase. A variável concentração de fósforo (variável P) deve ser aumentada em etapas posteriores da otimização, pois teve um efeito positivo isoladamente e em interações com outras variáveis, como na interação de P e N, além de P e t. Já as variáveis tempo de cultivo (variável t) e concentração de nitrogênio (variável N) tiveram um efeito negativo na produção de poligalacturonase, de forma que devem ser testados cultivos mais curtos e com uma menor suplementação de nitrogênio.

Tabela 1 - Atividade enzimática de poligalacturonase obtida a partir do planejamento experimental fatorial fracionado 2^{5-1} .

Ensaio	VARIÁVEIS CODIFICADAS					AP (U/mL)
	T (°C)	t (dias)	N (%)	P (%)	U (%)	
1	-1	-1	-1	-1	+1	4,93 ± 0,59
2	+1	-1	-1	-1	-1	5,50 ± 0,13
3	-1	+1	-1	-1	-1	6,79 ± 0,22
4	+1	+1	-1	-1	+1	4,09 ± 0,33
5	-1	-1	+1	-1	-1	4,69 ± 0,85
6	+1	-1	+1	-1	+1	6,51 ± 0,15
7	-1	+1	+1	-1	+1	0,00 ± 0,00
8	+1	+1	+1	-1	-1	1,97 ± 0,31
9	-1	-1	-1	+1	-1	5,18 ± 0,06
10	+1	-1	-1	+1	+1	5,58 ± 0,20
11	-1	+1	-1	+1	+1	5,62 ± 0,22
12	+1	+1	-1	+1	-1	5,89 ± 0,45
13	-1	-1	+1	+1	+1	6,94 ± 0,15
14	+1	-1	+1	+1	-1	6,46 ± 0,17
15	-1	+1	+1	+1	-1	4,85 ± 0,11
16	+1	+1	+1	+1	+1	6,03 ± 0,11
17	0	0	0	0	0	5,18 ± 0,30
18	0	0	0	0	0	5,36 ± 0,08
19	0	0	0	0	0	5,66 ± 0,14

= temperatura (°C); t = tempo (dias); N = nitrogênio (NH_4NO_3); P = fósforo (KH_2PO_4); U = umidade (%); AP= Atividade de poligalacturonase (U/mL).

Figura 1 - Diagrama de Pareto para a atividade de poligalacturonase obtida através de cultivo do fungo *Aspergillus brasiliensis* em resíduo de cupuaçu.



(1) T = temperatura (°C); (2) t = tempo (dias); (3) N = nitrogênio (NH₄NO₃); (4) P = fósforo (KH₂PO₄); (5) U = umidade (%).

As variáveis que se mostraram significativas neste estudo estão de acordo com o observado em trabalhos de produção de enzimas pectinolíticas. El Enshasy e colaboradores (2018) também obtiveram como variáveis significativas as concentrações de nitrogênio e de fósforo, além da fonte de carbono. Os autores obtiveram uma atividade enzimática 2,8 vezes maior que a obtida inicialmente após o uso de planejamento experimental, corroborando a importância desta ferramenta para a otimização das condições de cultivo visando a produção de enzimas.

CONCLUSÕES

A casca de cupuaçu se mostrou um resíduo com bom potencial para produção de poligalacturonase, sendo as variáveis mais significantes para o bioprocessamento a concentração de fósforo, o tempo de cultivo e a concentração de nitrogênio, sendo então necessária a otimização das condições dessas variáveis para uma maior produção de poligalacturonase.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, FAPEAM e UEA.

REFERÊNCIAS

ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, v. 7, p. 163-173, 2014.

ARAÚJO, D. J. C.; MACHADO, A. V.; VILARINHO, M. C. L. G. Availability and suitability of agroindustrial residues as feedstock for cellulose-based materials: Brazil case study. *Waste and Biomass Valorization*, v. 10, p. 2863-2878, 2019.

BARMAN, S.; SIT, N.; BADWAIK, L.S.; DEKA, S.C. Pectinase production by *Aspergillus niger* using banana (*Musa balbisiana*) peel as substrate and its effect on clarification of banana juice. *J Food Sci Technol*, v. 52, n. 6, p. 3579-3589, 2015.

EL ENSHASY, H. A.; ELSAYED, E. A.; SUHAIMI, N.; MALEK, R. A.; ESAWY, M. Bioprocess optimization for pectinase production using *Aspergillus niger* in a submerged cultivation system. *BMC Biotechnology*, p. 18-71, 2018.

GUPTA, V. K.; KUBICEK, C. P.; BERRIN, J. G.; WILSON, D. W.; COUTURIER, M.; BERLIN, A.; FILHO, E. X. F.; EZEJI, T. Fungal Enzymes for Bio-Products from Sustainable and Waste Biomass. *Trends in Biochemical Sciences*, v. 41, p. 631-645. 2016.

HANSEN, G. H.; LÜBECK, M.; FRISVAD, J. C.; LÜBECK. Production of cellulolytic enzymes from ascomycetes: Comparison of solid state and submerged fermentation. *Process Biochemistry*, v. 50, p.1327-1341, 2015.

KAMALAMBIGSWARI, R.; YADAV, S. A.; SIVASWAMY, N.; USHANI, U. Isolation, identification and optimization of pectinase producing soil fungi (*Aspergillus brasiliensis*). *International Journal of Research in Pharmaceutical Sciences*, v. 9, n. 3, p. 762-768, 2018.

KHATRI, B. P.; BHATTARAI, T.; SHRESTHA, S.; MAHARJAN, J. Alkaline thermostable pectinase enzyme from *Aspergillus niger* strain MCAS2 isolated from Manaslu Conservation Area, Gorkha, Nepal. *SpringerPlus*, v. 4, p.488-496, 2015.

KETIPALLY, R.; RAM, M. R. Optimization of Pectinase Production by *Aspergillus Oryzae* RR 103. *Current Agriculture Research Journal*, v. 6, n. 1, p. 37-44, 2018.

MANAN, M. A.; WEBB, C. Modern microbial solid state fermentation technology for future biorefineries for the production of added-value products. *Biofuel Research Journal*, v. 16, p. 730-740, 2017.

MAURYA, D. P.; SINGH, D.; PRATAP, D.; MAURYA, J. P. Optimization of solid state fermentation conditions for the production of cellulase by *Trichoderma reesei* NCIM 992. *J Environ Biol*, v. 33, p. 3-8, 2012.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicilic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, v. 31, p. 426-428, 1959.

PANDEY, A. Solid-state fermentation. *Biochemistry Engineering Journal*, v. 13, p. 81-84, 2003.

PHUTELA, U.; DHUNA, V.; SANDHU, S.; CHADHA, B. S. Pectinase and polygalacturonase production by a thermophilic *aspergillus fumigatus* isolated from decomposing orange peels. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 36, p. 63-69, 2005.

RAHARDJO, Y. S.; TRAMPER, J.; RINZEMA, A. Modeling conversion and transport phenomena in solid-state fermentation: A review and perspectives. **Biotechnol Adv**, v. 24, n. 2, p. 161-179, 2006.

SINGH, R.; KUMAR, M.; MITTAL, A.; MEHTA, P. K. Microbial enzymes: industrial progress in 21st century. **3 Biotech**, v. 6, n. 174, p. 1-15, 2016.

SOCCOL, C. R.; DA COSTA, E. S. F.; LETTI, L. A. J.; KARP, S. G.; WOICIECHOWSKI, A.L.; VANDENBERGHE, L. P. S. Recent developments and innovations in solid state fermentation. **Biotechnology Research & Innovation**, v. 1, n. 1, p. 52-71, 2017.

PRODUÇÃO DE AMILASE E CELULASE POR *Aspergillus foetidus* UTILIZANDO DOIS BIOPROCESSOS

Martim, S. R.^{*2}, Vasques, A. B. A¹. Pinheiro, D. N¹. Lima, A. C. P¹. Cruz Filho, R. F². Teixeira, M. F. S².

¹Faculdade Estácio do Amazonas, Curso de Farmácia, Av. Constantino Nery, 3693 - Chapada, Manaus - AM, cep. 69025-315.

²Universidade Federal do Amazonas, Coleção de Culturas DPUA, Av. Gen. Rodrigo Octávio, 6200, Coroado I, Manaus-Am, cep. 69080-900.

*salomao.martim@gmail.com

Palavras-chave: fermentação, fungo filamentosos, hidrolases.

RESUMO

O gênero *Aspergillus* é constituído por fungos produtores de enzimas como amilases e celulases, utilizadas em diferentes setores industriais. A demanda crescente por esses biocatalisadores estimula a busca por novas fontes naturais e renováveis. O objetivo deste trabalho foi avaliar a produção de hidrolases por *Aspergillus foetidus* DPUA 1245 utilizando dois processos fermentativos. O fungo foi cultivado em ágar Czapek + Extrato de Levedura (CYA), durante cinco dias, a 25°C. Na fermentação em matriz sólida foram utilizados exocarpo de pupunha (EP), exocarpo de tucumã (ET) e semente de açaí (SA). No processo fermentativo em meio líquido foram utilizados Caldo Sabouraud (CS), solução de Mineral (SM) e Glicose-Extrato de Levedura-Peptona (GYP). Os meios semissólidos e líquidos foram elaborados com e sem a adição de indutores, Amido (AMI) e Carboximetilcelulose (CMC). Os bioprocessos foram conduzidos a 25 °C, por 72 horas, e a biomassa foi separada por filtração sob vácuo. A produção de enzimas foi avaliada pela técnica de difusão em ágar por poço. A produção significativa de amilase foi observada em ET (20 mm) e SM+AMI (18,66 mm). Para celulase a síntese expressiva foi verificada em SA (28,33 mm), GYP+CMC (27,66 mm) e ET+CMC (27,33 mm). Os resultados obtidos indicam que *A. foetidus* constitui uma alternativa natural e renovável de amilase e celulase com potencial para utilização em diversos setores industriais.

1 INTRODUÇÃO

As amilases ou enzimas amilolíticas atuam especificamente na clivagem das ligações glicosídicas α 1-4 da cadeia de amido. Estes biocatalisadores são utilizados na indústria alimentícia para a produção de glicose, xarope de frutose, fabricação de cerveja e na fabricação de detergentes para remoção de manchas (WANG et al., 2018).

Celulases são enzimas que hidrolisam as ligações β -1,4 em cadeias de celulose. O complexo celulolítico é formado por pelo menos 3 grupos de enzimas, a endo-(1,4)- β -D-glucanase (EC 3.2.1.4), a exo-(1,4)- β -D-glucanase (EC 3.2.1.91) e a β -glucosidases (EC 3.2.1.21). As enzimas celulolíticas são utilizadas na produção de alimentos, detergentes, papel, celulose e em processos de biorremediação (KUHAD et al., 2011).

A produção de amilases e celulasas a nível industrial é realizada principalmente por micro-organismos. Nos últimos anos os fungos têm se destacado como fonte de enzimas hidrolíticas de interesse comercial. Para obtenção de hidrolases são utilizadas as tecnologias de fermentação em meio sólido e em meio líquido ou submersa (PIROTA et al., 2016).

A fermentação em estado sólido (FES) é um bioprocessamento que utiliza substratos sólidos que simulam o ambiente natural de crescimento de micro-organismos. Neste processo fermentativo os substratos contêm quantitativo reduzido de água (SANTHI, 2014). A FES apresenta como vantagens o baixo risco de contaminação, elevados rendimentos, baixo custo porque podem ser utilizados resíduos agroindustriais, além disso, o bioprocessamento requer reduzida quantidade de água e energia (GURUMALLESH et al., 2019).

Na fermentação submersa são utilizados meios de cultivo líquidos contendo nutrientes solúveis. Este processo fermentativo tem sido considerado vantajoso devido à homogeneidade, controle dos parâmetros físico-químicos (pH, agitação, aeração) do meio, facilidade para produção e recuperação de biocatalisadores extracelulares (SOUZA et al., 2015).

Entre os fungos produtores de hidrolases, espécies pertencentes ao gênero *Aspergillus* têm se destacado como produtoras de amilases (WANG et al., 2018) e celulasas (ISAAC; ABU-TAHON, 2015). A produção mundial de enzimas não atende à demanda atual e neste sentido há a necessidade de novas fontes que sintetizem biocatalisadores em diferentes condições bioprocessamento e com amplas aplicações industriais para utilização em tecnologias competitivas, inovadoras e economicamente viáveis (ADRIO; DEMAIN, 2014). O objetivo deste trabalho foi avaliar a produção de hidrolases por *Aspergillus foetidus* DPUA 1245 utilizado as tecnologias da fermentação em estado sólido e em meio líquido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MICRO-ORGANISMOS E CONDIÇÕES DE CULTIVO

Nesta pesquisa foi utilizado *Aspergillus foetidus* DPUA 1245 cedido pela Coleção de Culturas do Departamento de Parasitologia, da Universidade Federal do Amazonas – UFAM. A linhagem do fungo foi cultivada em ágar Czapek + Extrato de Levedura (CYA), durante cinco dias, a 25°C, na ausência de luz (KLICH; PITT, 1988).

2.2 PRODUÇÃO E EXTRAÇÃO DE HIDROLASES PRODUZIDAS EM MATRIZ SÓLIDA

Para avaliar a produção de amilase e celulase foram utilizados meios de cultura sem e com substratos indutores. Nos meios de cultivo sem indutores, foram utilizados em cada frasco Erlenmeyer, um quantitativo de 100 g dos seguintes resíduos lignocelulósicos: Exocarpo de Pupunha (EP) (*Bactris gasipaes* Kunth), Exocarpo de Tucumã (ET) (*Astrocaryum aculeatum*) e Semente de açaí (SA) (*Euterpe oleracea*),

obtidos na Feira Coronel Jorge Teixeira, localizada na zona centro-sul da cidade de Manaus-Am.

Como substâncias indutoras foram utilizados amido (AMI) e Carboximetilcelulose (CMC). Os meios de cultivo com substratos indutores foram elaborados na proporção de 99:1 (resíduo lignocelulósico:substrato indutor, g/g) e denominados EP+AMI, EP+CMC, ET+AMI, ET+CMC, SA+AMI e SA+CMC. O pH dos meios de cultivo foi ajustado para 5,5 e a umidade corrigida para 60%. Em seguida, os meios foram acondicionados em frascos Erlenmeyer de 1000 mL, esterilizados a 121 °C, por 60 minutos, durante dois dias consecutivos. Após resfriamento foram adicionados três discos miceliais (8 mm) e o bioprocessamento conduzido por três a 25 °C, na ausência de luz. As enzimas foram extraídas a 30 °C, em água destilada esterilizada na razão 1: 5 (substrato:água, p/v), a 180 rpm. Após 30 minutos o extrato bruto foi recuperado por filtração sob vácuo em papel de filtro Whatman N°1, seguindo as filtrações em membranas de éster de celulose (0,45 µm) e polietersulfônica (0,22 µm), respectivamente.

2.3 PRODUÇÃO DE ENZIMAS EM MEIO LÍQUIDO

Na produção de amilase e celulase foram utilizados os seguintes meios de cultivo (g/L): Caldo Sabouraud (CS): [peptona (10) e dextrose (10)]; Solução Mineral (SM): [fosfato de potássio (2), sulfato de amônio (1), sulfato de magnésio (0,1), fosfato de sódio dibásico (0,9) e extrato de levedura (1)]; Meio Glicose-Extrato de levedura-Peptona (GYP): [glicose (20), extrato de levedura (5), peptona (15)]. Também foram elaborados meios de cultivo adicionados de substratos indutores na proporção de 1% (p/V). Estes meios foram denominados CS+AMI, CS+CMC, SM+AMI, SM+CMC, GYP+AMI e GYP+CMC. Em Erlenmeyer de 125 mL, foram adicionados 50 mL de cada meio de cultivo, pH 5,5, esterilizados a 121 °C, por 15 minutos. Após resfriamento dos meios foram adicionados três discos miceliais e a fermentação será realizada a 25 °C, 150 rpm. Após três dias, o extrato bruto foi recuperado conforme descrito no item 2.2.

2.4 DETERMINAÇÃO DAS ATIVIDADES ENZIMÁTICAS

A determinação das atividades enzimáticas foi realizada em meio sólido utilizando a técnica de difusão em ágar por poço (TEIXEIRA et al., 2011). Uma alíquota de 100 µL de cada extrato recuperado foi adicionada em poços de 8 mm, em diferentes placas de Petri contendo ágar amido ou ágar celulose, para a determinação das atividades de amilase e celulase, respectivamente. Em seguida, as placas foram mantidas a 37 °C, por 18 h. A ação hidrolítica das enzimas foi verificada pela formação de halo translúcido ao redor de cada poço. A atividade amilásica foi evidenciada utilizando iodo sublimado como revelador. Para avaliar a ação celulásica foram utilizadas soluções aquosas de vermelho do Congo 0,1% (p/v) e Cloreto de sódio 1M, respectivamente. Para avaliar a atividade enzimática, os halos formados foram medidos com auxílio de um paquímetro.

2.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

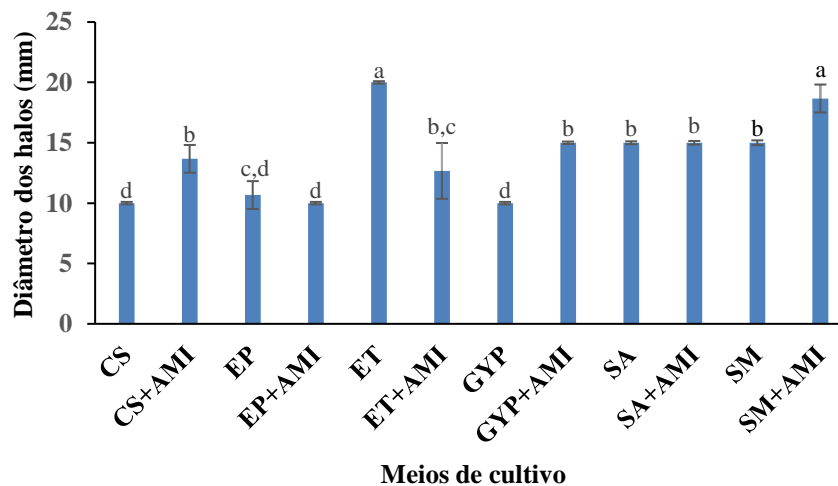
Em todos os experimentos, os dados foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey (P <0,05) utilizando programa Minitab, versão 18.0 (MINITAB, 2018). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas condições avaliadas, *A. foetidus* DPUA 1245 produziu e excretou hidrolases em todos os processos fermentativos avaliados, independente da presença ou ausência de substratos indutores. Estes resultados indicam que este fungo anamórfico tem potencial como fonte de enzimas hidrolíticas de interesse industrial.

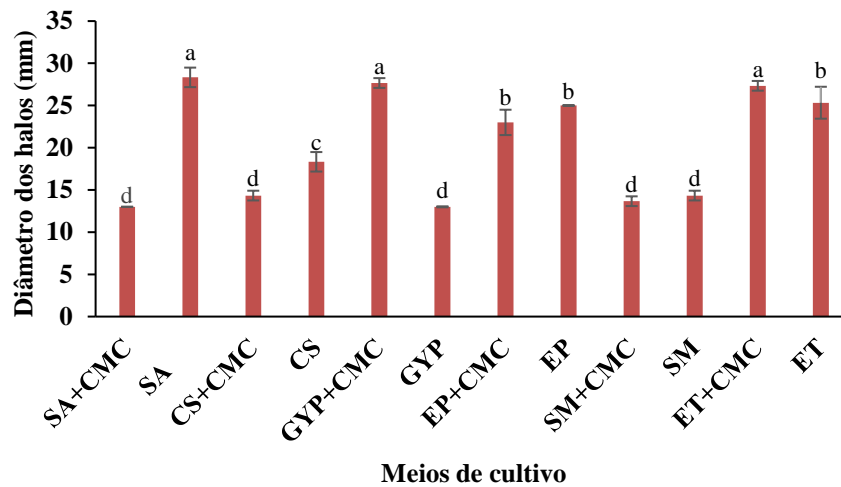
Os resultados da síntese de amilase por *A. foetidus* estão demonstrados na figura 1. A produção significativa de enzimas amilolíticas foi verificada nos cultivos em ET e SM+AMI, com halos de degradação de 20 mm e 18,66 mm, respectivamente. EP+AMI, GYP e CS promoveram os menores halos de atividade amilolítica. Pasha et al. (2013) relataram que *A. foetidus*, cultivado em meio líquido, apresentou halos de degradação de 12 mm. Ogbonna et al. (2015) observaram que *A. niger* e *A. terreus*, demonstraram halos de 55 mm e 43 mm, respectivamente em meio sólido. Singh et al. (2014) relaram que *A. fumigatus* excretou amilases quando cultivado em casca de romã e farelo de trigo.

Figura 1 – Produção de amilase por *A. foetidus* em meio líquido e em matriz sólida.



A figura 2 mostra a produção de celulase por *A. foetidus* em matriz sólida e em meio líquido. Nos cultivos SA, GYP+CMC e ET+CMC foram verificados valores significativos de atividade celulásica, com formação de halos com 28,33 mm, 27,66 mm e 27,33mm, respectivamente. Utharalakshmi et al. (2014) constataram que *A. flavus* produz máxima atividade celulásica (17 mm), quando cultivado em farelo de arroz, resultados inferiores aos reportados no presente estudo. Kale e Zanwar (2016) observaram que a palha de sorgo estimulou a produção de celulases por *A. niger*, *A. fumigatus* e *A. flavus*, com halos de degradação de 1,5 mm, 1,2 mm e 0,5 mm, respectivamente. Reddy et al. (2015) e El-Nahrawy et al. (2017) verificaram que farelo arroz estimulou a produção de enzimas celulolíticas por *A. tubingensis* e *A. niger*, respectivamente.

Figura 2 – Produção de celulase por *A. foetidus* em meio líquido e em matriz sólida.



CONCLUSÕES

Aspergillus foetidus DPUA 1245 sintetiza amilase e celulase tanto em meio líquido como em matriz sólida, característica biotecnológica que evidencia o potencial deste fungo anamórfico como produtor de hidrolases de interesse industrial.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Amazonas, em especial à Coleção de Culturas DPUA.

REFERÊNCIAS

ADRIO, J. L.; DEMAIN A. L. Microbial enzymes: tools for biotechnological process. **Biomolecules**, 4, p. 117-139, 2014.

EL-NAHRAWY, S.; METWALLY, M.; EL-KODOOS, A.; EL-SAYED B. B.; SHABANA, S. A.; EL-REFAI, I. M. Optimization of culture conditions for production of cellulose by *Aspergillus tubingensis* KY615746. **Environment, Biodiversity and Soil Security**, 1, p. 177-189, 2017.

GURUMALLESH, P.; ALAGU, K.; RAMAKRISHNAN, B.; MUTHUSAMY, S. A systematic reconsideration on proteases. **International Journal of Biological Macromolecules**, 128, p. 254-267, 2019.

ISAAC, G. S.; ABU-TAHON, M. A. Enhanced alkaline cellulase production by the thermohalophilic *Aspergillus terreus* AUMC 10138 mutated by physical and chemical mutagens using corn stover as substrate. **Brazilian Journal of Microbiology**, 46, p. 1269-1277, 2015.

KALE, R. A.; ZANWAR, P. H. Isolation and screening of cellulolytic fungi. **Journal of Biotechnology and Biochemistry**, 2, p. 57-61, 2016.

KLICH, M. A., PITT, J. I. **A laboratory guide to the common *Aspergillus* species and their teleomorphs**: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Food Processing 1988, 116p.

MINITAB (2018). **Minitab statistical software**. LEAD Technologies, Inc. Version 18.0, 2017.

OGBONNA, A. I.; ONYIMBA, I. A.; CHUKU, A.; NWADIARO, P. O.; OGBONNA, C. I. C.; ONWULIRI, F. C. Growth assessment and amylase production by *Aspergillus niger* and *A. terreus* isolated from soils of *Artemisia annua* I. Plantation. **European Journal of Biotechnology and Bioscience**, 3, p. 10-16, 2015.

PASHA, K. M.; ANURADHA, P.; RAO, D. S. Screening of a pectinolytic fungal strain; *Aspergillus foetidus* MTCC 10367 for the production of multiple enzymes of industrial importance. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, 4, p. 1205-1209, 2013.

PIROTA, R. D. P. B.; TONELOTTO, M.; DELABONA, P. S.; FONSECA, R. F.; PAIXAO, D. A. A.; BALEEIRO, F. C. F.; BERTUCCI NETO, V.; FARINAS, C. S. Bioprocess developments for cellulase production by *Aspergillus oryzae* cultivated under solid-state fermentation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 33, p. 21-31, 2016.

RAZZAQ, A.; SHAMSI, S.; ALI, A.; ALI, Q.; SAJJAD, M.; MALIK, A.; ASHRAF, M. Microbial Proteases **Applications**. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, 7, p. 1-20, 2019.

REDDY, G. P. K.; NARASIMHA, G.; KUMAR, K. D.; RAMANJANEYULU, G.; RAMYA, A.; KUMARIA, B. S. S.; REDDY, B. R. Cellulase production by *Aspergillus niger* on different natural lignocellulosic substrates. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, 4, p. 835-845, 2015.

SANTHI, R. Extracellular protease production by solid-state fermentation using *Punica granatum* peel waste. **Indo American Journal of Pharmaceutical Research**, 4, p. 2231-6876, 2014.

SINGH, S.; SINGH, S.; BALI, V.; SHARMA, L.; MANGLA, J. Production of fungal amylases using cheap, readily available agriresidues, for potential application in textile industry. **BioMed Research International**, 2014, p. 1-9, 2014.

SOUZA, T. C.; ARAÚJO, C. P. M.; RODRIGUES, J. C.; CRUZ FILHO, R. F.; FERNANDES, O. C. C. Análise quantitativa da produção de proteases por *Aspergillus* spp e *Penicillium* spp da Coleção de Fungos da Amazônia – CFAM/FIOCRUZ- AM em diferentes condições de cultivo. **Scientia Amazonia**, 4, p. 107-113, 2015.

TEIXEIRA, M. F. S.; SILVA, T. A.; PALHETA, R. A.; CARNEIRO, A. L. B.; ATAYDE, H. M. **Fungos da Amazônia: Uma riqueza inexplorada**, Manaus: Edua 2011, 255p.

UTHARALAKSHMI, N.; KUMAR, A. G.; NARENDRAKUMAR, G. Optimization of cellulose producing *Aspergillus flavus* SB4 by solid-state fermentation using rice bran. **Journal of pure & applied Microbiology**, 8, p. 713-719, 2014.

WANG, J.; LI, Y.; LU, F. Molecular cloning and biochemical characterization of an α -amylase family from *Aspergillus niger*. **Electronic Journal of Biotechnology**, 32, p. 55-62, 2018.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS COMO SUBSTRATOS PARA OBTENÇÃO DE CELULASE FÚNGICA

Brasil, G. B.*¹, Santiago, I. L.¹, Falcão, L. S.^{1,2}, Albuquerque, P. M.^{1,2}

¹Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia

²Universidade Federal do Amazonas, Escola Superior de Saúde

* *gbb.geq18@uea.edu.br*

Palavras-chave: celulases, bioprocessos, resíduos agroindustriais.

RESUMO

Resíduos agroindustriais são fontes de biomassa com baixo ou nenhum valor agregado, em contrapartida suas aplicações em bioprocessos levam a obtenção de produtos de alto valor agregado, como as enzimas. Este trabalho é realizado buscando reduzir o volume de resíduos dispostos no meio ambiente através de aplicação em bioprocessos em fase sólida para a obtenção de celulase fúngica. Cascas de manga, cupuaçu, abacaxi e castanha-do-Brasil foram utilizadas como substratos mistos para o cultivo do microrganismo, após serem secos e triturados. Foram utilizados indivíduos da espécie *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404, o fungo foi mantido em meio BDA, e repicado periodicamente. O inóculo foi preparado realizando-se a suspensão de esporos padronizando-se a concentração em 1×10^7 esporos/mL. O fungo foi cultivado em erlenmeyers de 250 mL contendo uma combinação de 3,5 g de dois resíduos, acrescida de uma solução contendo NH_4NO_3 a 1,5% e KH_2PO_4 a 3% com água deionizada até atingir 70% de umidade. Os testes de atividade enzimática foram realizados em espectrofotômetro com absorção em 540 nm, como substrato foi utilizada uma solução contendo 1% de CMC. A análise dos resultados apontou que a combinação mais promissora foi a de castanha e abacaxi. Repetiu-se o cultivo para essa combinação, variando as concentrações relativas de cada resíduo. Por fim, concentrações equivalentes dos dois resíduos mostraram atividades mais elevadas.

1 INTRODUÇÃO

O alto custo produtivo de enzimas de origem fúngica aplicadas na indústria está relacionado principalmente com os meios de cultura empregados na fermentação, por vezes sintéticos. O aproveitamento de resíduos agroindustriais, que seriam de outro modo descartados no meio ambiente contribui para o desenvolvimento de um modelo alternativo para a produção de substâncias de elevado interesse industrial com maior viabilidade econômica e contribuição para a preservação do meio ambiente, sendo, portanto, mais adequado ao conceito de sustentabilidade.

Os bioprocessos em fase sólida apresentam certas vantagens em relação aos demais por similar o ambiente natural dos indivíduos cultivados e principalmente pelo consumo e descarte reduzido de solvente. Os microrganismos mais utilizados para os bioprocessos em fase sólida são os fungos filamentosos, ideais para o processo, especialmente por sua forma de crescimento, com hifas que penetram no substrato,

umentando o acesso aos nutrientes (RAIMBAULT, 1998). O crescimento sobre um substrato sólido simula o habitat natural dos fungos e por isso esses micro-organismos são preferidos nesse tipo de cultivo (SUBRAMANIYAM e VIMALA, 2012).

Os resíduos do processamento das frutas *Mangifera indica* (manga), *Theobroma grandiflorum* (cupuaçu), *Bertholletia excelsa* (castanha-do-Brasil) e *Ananas comosus* (abacaxi) apresentam potencial para utilização como substratos em bioprocessos em fase sólida. Estas espécies são consumidas de diferentes formas no Brasil e geram grandes quantidades de resíduos durante seu processamento. Portanto, a busca de novas formas de utilização desses resíduos torna-se ambientalmente e economicamente relevante (VIEIRA et al., 2009; SANTOS et al., 2004; GUTIERREZ et al., 1997; CARDOSO et al., 2011).

Alguns trabalhos vêm relatando as vantagens do uso de substratos mistos, ou seja, preparados a partir de mais de um tipo de resíduo agroindustrial. Os cultivos em meios mistos resultam em uma produção enzimática mais elevada do que culturas puras, uma vez que um resíduo pode complementar as carências nutricionais dos outros (DHILLON et al., 2011; GUIMARAES et al., 2013). Sendo assim este projeto tem como objetivo avaliar o uso das cascas de manga, cupuaçu, abacaxi e castanha-do-brasil como substratos mistos em bioprocessos em fase sólida, para a produção de celulase fúngica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 RESÍDUO SÓLIDO

Para este trabalho foram utilizadas cascas de *Mangifera indica* (manga), de *Theobroma grandiflorum* (cupuaçu), de *Ananas comosus* (abacaxi) e de *Bertholletia excelsa* (castanha-do-Brasil). Os frutos foram obtidos em feiras e mercados da cidade de Manaus e suas cascas foram secas em estufa com circulação de ar forçada e posteriormente trituradas em moinho de facas com tela de 3 mm.

2.2 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

A determinação da umidade dos resíduos foi feita através do método da dessecação, de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985). São pesados 3g dos resíduos que são secos até que o peso se torne constante.

2.3 MICRORGANISMO

Utilizou-se a espécie *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404. O fungo foi mantido em meio batata-ágar-dextrose e reativado periodicamente, sendo incubado em estufa BOD por 7 dias a 28°C.

2.4 PREPARO DO INÓCULO

A partir das placas cultivadas, prepara-se a suspensão de esporos com a adição de 3 mL de solução Tween 80, raspagem sutil dos esporos na placa e retirada de 1 mL de

amostra para quantificação em câmara de Neubauer e padronização da solução em 1×10^7 esporos/mL.

2.5 CULTIVO EM MEIO SÓLIDO

O fungo foi cultivado em erlenmeyers de 250 mL e o meio de cultura utilizado foi uma combinação de dois dos resíduos sólidos previamente secos e triturados totalizando 7 g, acrescido de uma solução de nutrientes contendo NH_4NO_3 a 1,5% e KH_2PO_4 a 3% dissolvidos em água deionizada suficiente para atingir-se umidade relativa equivalente a 70% da massa do meio sólido. O meio é posteriormente esterilizado em autoclave, é feito o inóculo de 50 μL da solução de esporos e por fim é feita a incubação em estufa BOD por 7 dias a 28°C.

Inicialmente utilizou-se 3,5 g de cada resíduo nas combinações, depois de avaliar os resultados de atividade enzimática elegeu-se a combinação mais favorável à produção e fez-se um estudo da variação da proporção de cada resíduo, sendo 1,75 g de um tipo de resíduo e 5,25 g do outro, fazendo-se também o estudo sobre a relação inversa, cada cultivo é realizado em triplicata.

2.6 EXTRAÇÃO DAS ENZIMAS

Após o crescimento fúngico, são adicionados 20 mL de água deionizada ao meio cultivado e ele é agitado por 2 minutos em banho com ultrassom e por 10 minutos em agitador *shaker* a temperatura ambiente e 150 rpm. Em seguida é feita a filtração a vácuo em funil de *Büchner* e as amostras de extrato bruto são armazenadas em freezer para posterior avaliação da atividade enzimática (FISCHBORN, 2013).

2.7 ENSAIO DA ATIVIDADE ENZIMÁTICA

A metodologia utilizada para determinação da atividade celulolítica foi a descrita por Silva e Carmona (2008) com adaptações, para determinação da atividade de endoglucanase e caboximetilcelulase (CMCase). As alíquotas são preparadas adicionando-se 50 μL do substrato carboximetilcelulose (CMC) com tampão acetato de sódio pH 5,0 e 50 μL do extrato enzimático, exceto pelo branco que não recebe o extrato nessa etapa. Foi realizado então o aquecimento em termobloco a 50° C por 30 minutos para otimizar a reação, que em seguida foi interrompida pela adição de 100 μL de ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), adiciona-se então 50 μL ao branco e realiza-se um segundo aquecimento para cada alíquota, a 100° C por 5 minutos de forma a degradar as enzimas antes de proceder-se para a leitura em espectrofotômetro. Por fim são adicionados 800 μL de água destilada para adequar o volume da amostra à célula utilizada no instrumento e realiza-se a leitura de absorbância na região dos 540 nm.

É preparado um branco para cada extrato analisado em virtude do alto teor de açúcares reductores natural dos resíduos utilizados para o cultivo. Os testes são realizados em triplicata.

2.8 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ENZIMÁTICA

A atividade enzimática foi determinada pela quantificação de açúcares redutores por meio da metodologia descrita por Miller (1959), utilizando-se uma curva padrão de glicose. A quantificação dos resultados é obtida através da combinação das equações 1 e 2, onde ε representa a absorvidade a 540 nm e equivale ao produto do coeficiente angular da reta padrão pela massa molecular da glicose. U representa a unidade de atividade enzimática (definida como a quantidade de enzimas necessárias para que sejam formados 1 μmol de açúcares redutores por ml de extrato enzimático), t equivale ao tempo de reação em minutos, V_a e V_f correspondem respectivamente ao volume da amostra e o volume final da alíquota.

$$\varepsilon = a * MM \quad (1)$$

$$U = Abs * \frac{1}{t} * 1000 * \frac{1}{\varepsilon} * \frac{1}{V_a} * V_f \quad (2)$$

2.9 AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SUBSTRATO

O programa Statistica 10.0 ($p > 0,05$) foi utilizado para analisar os dados experimentais, determinando assim qual das concentrações combinadas de cada resíduo influenciou o resultado de forma estatisticamente significativa. Foi feita uma análise ANOVA para extrair as devidas conclusões (intervalo de confiança de 95%).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes realizados demonstraram que os maiores valores de atividade celulolítica foram obtidas a partir das cascas de castanha-do-brasil e abacaxi, como é possível observar na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação entre resíduos e atividade enzimática (proporções iguais).

Resíduos (cascas)	AEC (U/ml)	Desvio padrão
Castanha-do-brasil e abacaxi	8,63	3,06
Castanha-do-brasil e cupuaçu	1,93	0,25
Castanha-do-brasil e manga	0	-
Abacaxi e cupuaçu	4,62	0,66
Abacaxi e manga	0	-
Cupuaçu e manga	0	-

AEC = Atividade Enzimática Celulolítica;

Em relação aos estudos de proporção, a maior concentração de castanha não beneficiou a produção enzimática mais do que as proporções equivalentes dos dois resíduos, tampouco a maior concentração das cascas de abacaxi mostrou-se mais benéfica, também não houve evidências de que o fungo tenha se desenvolvido nesse tipo específico de substrato. É possível fazer essa observação comparando os dados acima com os da Tabela 2.

Tabela 2 – Relação entre proporção de resíduos e atividade enzimática.

Casca em maior concentração (75%)	AEC (U/ml)	DP
Castanha-do-Brasil	5,69	0,38
Abacaxi	0	-

AEC= Atividade Enzimática Celulolítica; DP= Desvio Padrão

CONCLUSÕES

É possível concluir então que as cascas de abacaxi e castanha-do-brasil apresentam um efeito sinérgico para o desenvolvimento do microrganismo cultivado, e que dentre as concentrações testadas no presente trabalho, a proporção em concentrações equivalentes se mostra superior, em etapas posteriores, deve-se realizar a otimização do bioprocessamento, visando a obtenção de uma produção mais eficiente.

REFERÊNCIAS

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S.; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237-1247, 2011.

DHILLON, G.S.; OBEROI, H.S.; KAUR, S.; BANSAL, S.; BRAR, S.K. Value-addition of agricultural wastes for augmented cellulase and xylanase production through solid-state tray fermentation employing mixed-culture of fungi. **Industrial Crops and Products**, v. 34, p. 1160-1167, 2011.

FISCHBORN, A. C. **Aproveitamento do resíduo sólido da hidrodestilação de *Aniba parviflora* (Meissn) Mez e *Aniba rosaeodora* Ducke (Lauraceae): obtenção de enzimas fúngicas**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia, Universidade do Estado do Amazonas (UEA), Manaus/AM, 2013.

GUIMARAES, N. C. A.; SORGATTO, M.; PEIXOTO-NOGUEIRA, S. C.; BETINI, J. H. A.; ZANOELO, F. F.; MARQUES, M. R.; POLIZELI, M. L. T. M.; GIANNESI, G. C. Bioprocess and biotechnology: effect of xylanase from *Aspergillus niger* and *Aspergillus flavus* on pulp biobleaching and enzyme production using agroindustrial residues as substrate. **SpringerPlus**, v. 2, p. 380-387, 2013.

GUTIERREZ, E. M. R.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; RAUENMIGUEL, A. M. O. Estabilidade oxidativa do óleo bruto da castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 1, p. 22-27, 1997.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo/SP). **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3. ed. São Paulo: O Instituto, 533p., 1985.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicilic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-428, 1959.

RAIMBAULT, M. General and microbiological aspects of solid substrate fermentation. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 1, n. 3, p. 176-188, 1998.

SANTOS, E. C. S.; SOUZA, R. C. R.; SEYE, O.; LAU, J.; DE FREITAS, K. T. Aproveitamento da casca do cupuaçuzeiro para a produção de energia, **Encontro de energia no meio rural**, 5º, Campinas/SP 2004.

SILVA, L. A. O.; CARMONA, E. C. Production and characterization of cellulase-free xylanase from *Trichoderma inhamatum*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 150, p. 117-125, 2008.

SUBRAMANIYAM, R.; VIMALA, R. Solid state and submerged fermentation for the production of bioactive substances: a comparative study. **International Journal of Science and Nature**, v. 3, n. 3, p. 480-486, 2012.

VIEIRA, P. A. F; QUEIROZ, J. H.; VIEIRA, B. C.; MENDES, F. Q.; BARBOSA, A. A.; MULLER, E. S.; SANT'ANA, R. C. O.; MORAES, G. H. K. Caracterização química do resíduo do Processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica* L.)Var. Ubá. **Alimentos e Nutrição**, v.20, p.617-623, 2009.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA PRODUÇÃO DE ENZIMAS CELULOLÍTICAS POR *Streptomyces capoamus*

**Amaral, T. S.*¹, Falcão, L. S.^{1,2}, Barreto, V. C. S. M.³, Duvoisin Junior, S.¹,
Albuquerque, P. M.^{1,2}, Oliveira, R. L.^{1,3}**

¹Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia

²Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Ciências da Saúde

³Universidade do Estado do Amazonas, Escola Normal Superior

* thais_amaral13@hotmail.com

Palavras-chave: celulases, fermentação, actinobactéria

RESUMO

As celulases são enzimas hidrolíticas que possuem diversas aplicações. No entanto, a produção dessa enzima tem custo elevado, de forma que seu preço acaba sendo um obstáculo na sua aplicabilidade. Nesse sentido se estuda a utilização de resíduos agroindustriais como substratos na produção enzimática, de forma que leve a uma redução do custo da mesma. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo utilizar resíduos de bagaço de malte e cascas de abacaxi como fonte de carbono para a produção de celulases utilizando a actinobactéria *Streptomyces capoamus*. Os resíduos foram obtidos em mercados da cidade de Manaus/AM. Foi feito o pré-inóculo da actinobactéria, em seguida, a solução foi cultivada em Erlenmeyers contendo meio ISP2 modificado, onde as fontes de carbono foram substituídas pelos resíduos agroindustriais. A actinobactéria foi cultivada em shaker e alíquotas diárias do meio de cultivo foram retiradas para análises da quantificação enzimática, seguida da escolha da melhor fonte de carbono. O cultivo utilizando bagaço de malte obteve 2,9 U/mL como sua melhor atividade, no segundo dia de cultivo, já o cultivo utilizando o resíduo de abacaxi apresentou um pico de 8,47 U/mL. Dessa forma, o resíduo de abacaxi foi selecionado como o resíduo que mais favoreceu a produção de celulases por *S. capoamus*. Para o aumento da atividade enzimática deve-se buscar a otimização das condições de cultivo, além da purificação do extrato enzimático.

1 INTRODUÇÃO

Bioprocessos, também conhecidos como processos fermentativos, são utilizados há gerações na humanidade, mesmo que por vezes de forma intuitiva, como, por exemplo, na aplicação de leveduras para produzir bebidas alcólicas fermentadas. Atualmente, é peça central em indústrias de diversos setores, como no setor de produção de energia, farmacêutica, química e alimentícia (SINGH et al., 2016; SINGH et al., 2017). Dentre os bioprocessos, destacam-se dois tipos fundamentais para obtenção de extratos enzimáticos, a fermentação submersa (FS) e a fermentação em estado sólido (FES) (FERNANDES, 2007; ORLANDELLI et al., 2012).

A fermentação submersa (FS) é caracterizada por ter uma maior facilidade quanto ao crescimento dos microrganismos, mediante as condições do meio que são controladas,

sua viabilidade na recuperação enzimática, volumes maiores do meio, a absorção dos nutrientes oferecidos ao microrganismo e a síntese de metabólitos secundários, que são feitos com maior eficácia, ocasionando em um tempo menor empregado no processo, gerando maior rendimento, e conseqüentemente menores custos. Como desvantagem da FS, existe o grande risco de contaminação, facilitada pela grande quantidade de água que é utilizada (AGUIAR; MENEZES, 2000; FERNANDES, 2007; MONTEIRO; SILVA, 2009; ORLANDELLI et al., 2012).

Geralmente, materiais utilizados em tais bioprocessos podem ter um preço elevado, se tornando assim um obstáculo na obtenção de biomoléculas de interesse, surge então a necessidade do estudo de materiais que possam ser utilizados como fontes de carbono para tais bioprocessos, abrindo assim a possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais, que normalmente são biomassas lignocelulósicas ricas em carbono, e que possuem um baixo valor de mercado, substituindo substratos convencionais que possuem maior custo (OLIVEIRA et al., 2013).

Tais bioprocessos possuem uma perspectiva positiva no Brasil, que é um dos países que mais se destaca em relação aos estudos sobre a produção de enzimas utilizando processos fermentativos (dos SANTOS et al., 2018).

Enzimas são proteínas que possuem estruturas capazes de catalisar e acelerar a velocidade de reações químicas específicas, sendo aplicadas em diversos setores da indústria. As enzimas são fundamentais em uma vasta gama de processos biotecnológicos, nos quais estas possuem um papel central e podem ser obtidas tanto de fontes vegetais, animais ou microbianas, estas últimas sendo as mais utilizadas nas indústrias, especialmente aquelas obtidas de bactérias e leveduras (MONTEIRO; SILVA, 2009; dos SANTOS et al., 2013).

Dentre o grande número de enzimas utilizadas industrialmente, tem-se as celulases, que compreendem um importante grupo de enzimas hidrolíticas que são relacionadas à degradação e reciclagem da biomassa na natureza, sendo um processo importante, mediante a quantidade de celulose presente nos materiais vegetais. Este grupo de enzimas são biocatalisadores específicos que atuam na liberação da glicose, a partir do polímero de celulose, tendo assim uma grande aplicabilidade industrial, como por exemplo na conversão de biomassa a etanol (CASTRO; PEREIRA Jr, 2010; SINGHANIA et al., 2010).

Entretanto, o alto custo de uma enzima é um dos principais fatores que determinam a economia desse processo, tornando assim a redução de custos na produção fundamental nas aplicações industriais (PARK et al., 2002; dos SANTOS et al., 2013).

Dessa forma, uma das estratégias para se diminuir o custo de produção destes produtos é a utilização de resíduos agroindustriais de baixo valor econômico como fonte de carbono para processos de produção enzimática (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo a produção de enzimas celulolíticas pela actinobactéria *Streptomyces capoaemus* utilizando resíduo de malte (de indústria cervejeira) e resíduo de abacaxi (*Ananas comosus*).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARO DO PRÉ-INÓCULO

Primeiramente, a cultura contendo a actinobactéria *Streptomyces capoamus* foi reativada em placa de Petri, proveniente da Coleção de Microrganismos do laboratório do Grupo de Pesquisa Química Aplicada a Tecnologia. Foram realizados repetidos inóculos, até a obtenção de uma cultura pura.

Posteriormente, em Erlenmeyer de 125 mL, com meio ISP2 (extrato de levedura, extrato de malte, dextrose e água destilada) foram adicionados discos com aproximadamente 1,0 cm de diâmetro da cultura de *S. capoamus* (esta com 7 dias de crescimento) e incubadas por 48 horas, sob agitação de aproximadamente 180 rpm e temperatura de 37°C. O ensaio do pré-inóculo foi feito em triplicata.

2.2 PREPARO DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Os resíduos de malte e de abacaxi foram colocados em estufa de circulação de ar pelo período de 7 dias, em temperatura de 45°C. Posteriormente, esses resíduos foram triturados em moinho de facas até chegarem a consistência de pó, armazenados em sacos e guardados até sua utilização.

2.3 PREPARO DO INÓCULO E OBTENÇÃO DO EXTRATO CELULOLÍTICO

Um volume de 1,0 mL da solução de cultivo do pré-inóculo foi inoculado em Erlenmeyers de 125 mL, que continham 50 mL de meio líquido ISP2 modificado, contendo apenas água destilada, extrato de levedura e a fonte de carbono que consistia no resíduo agroindustrial escolhido (Resíduo de malte), onde se acrescentou 10% (5 g) deste em cada ensaio.

Os frascos foram incubados em shaker, sob agitação de 150 rpm, por 7 dias, a 37°C, sendo retiradas alíquotas (~2,0 mL) a cada dia para análises de quantificação da atividade enzimática. Os ensaios foram realizados em triplicata.

2.4 QUANTIFICAÇÃO DA ATIVIDADE ENZIMÁTICA

A atividade enzimática foi quantificada de acordo com a metodologia modificada de Silva e Carmona (2008) utilizando o reagente de DNS para determinação de açúcares redutores segundo Miller (1959).

Primeiramente, foram adicionados em microtubos de 2 mL, 50 µL da solução de CMC a 1% em tampão acetato-fosfato, seguido de 50 µL do extrato enzimático e então incubados em Termo shaker a 50°C por 30 minutos. Passado o tempo da reação, foram adicionados 100 µL do reagente DNS (ácido 3,5-dinitrossalicílico) e incubados novamente em Termo shaker por 5 minutos. Após este período de reação, foram adicionados 800 µL de água destilada. Posteriormente, as amostras foram analisadas em espectrofotômetro a 540 nm, verificando-se a absorbância, calibradas com seus padrões

brancos respectivos de cada ensaio. Ao final, os resultados obtidos foram comparados a uma curva padrão de glicose para obtenção da atividade enzimática.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cinética enzimática obtida utilizando o resíduo de malte como fonte de carbono para o cultivo está representado na Figura 1.

Pode-se observar que a maior atividade enzimática obtida foi apresentada no segundo dia de cultivo, onde atingiu-se uma atividade de $4,38 \pm 0,59$ U/mL. Na Figura 2, pode-se observar a cinética enzimática obtida em casca de abacaxi.

A maior atividade enzimática foi obtida no segundo dia de cultivo, com uma atividade de $10,68 \pm 1,18$ U/mL, maior do que aquela atingida em resíduo de malte.

A actinobactéria apresentou a maior atividade enzimática com 2 dias de produção, para ambos os resíduos, resultado semelhante ao de Oliveira e colaboradores (2016) que utilizaram carboximetilcelulose, resíduo de maracujá e espiga de milho como substrato para *S. capoamus*. Os autores verificaram que dentre os três tipos de substratos a maior atividade foi detectada no segundo dia de crescimento, onde atingiu-se $0,139$ U/mL utilizando como fonte de carbono a carboximetilcelulose. Em estudos com *Streptomyces viridobrunneus*, da Vinha e colaboradores (2011) detectaram a maior atividade celulolítica no quinto dia de cultivo em meio complementado com o liquor da maceração do milho e farelo de trigo e obtiveram uma atividade de $2,0$ U/mL. Fica claro assim o potencial destes resíduos agroindustriais, especialmente a casca de abacaxi para a produção de celulase.

Figura 1 – Cinética de produção de celulase pela actinobactéria *Streptomyces capoamus* utilizando resíduo de malte como fonte de carbono.

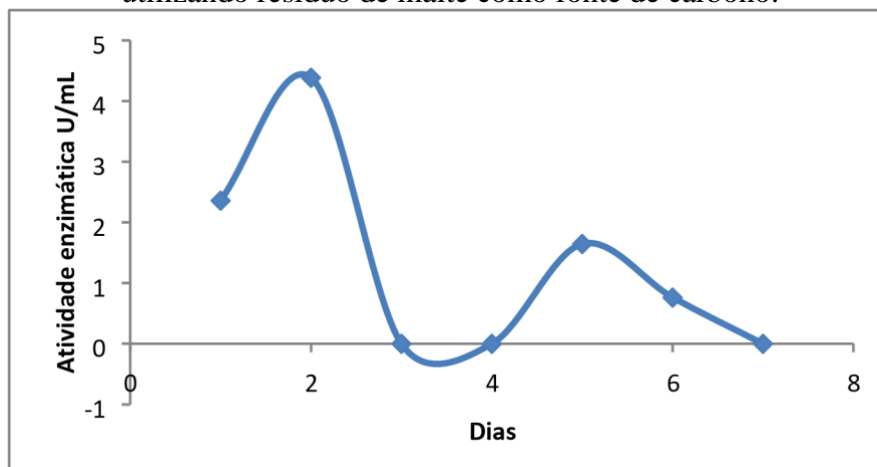
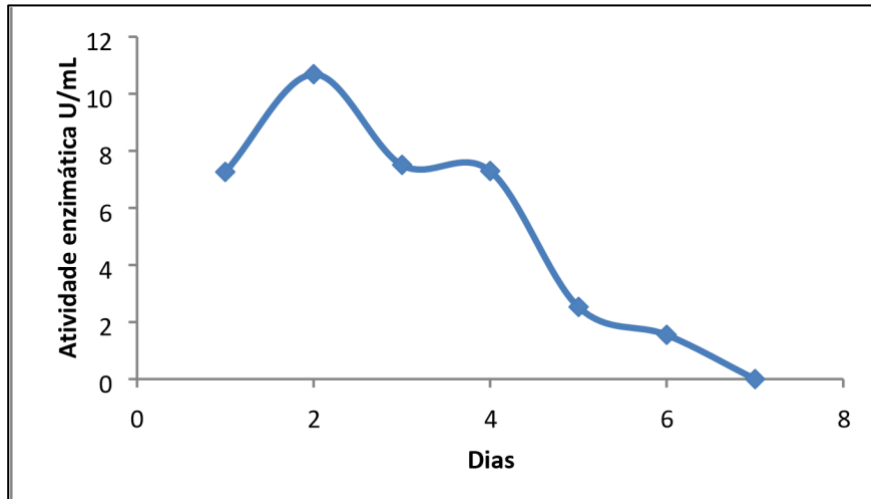


Figura 2 – Cinética de produção de celulase pela actinobactéria *Streptomyces capoamus* utilizando resíduo de abacaxi como fonte de carbono.



Visando o aumento da atividade enzimática obtida neste trabalho, deve-se otimizar a produção por meio do estudo das variáveis de cultivo, como por exemplo a temperatura e o pH. A importância destes fatores pode ser analisada em trabalhos como o de Rathnan e colaboradores (2011) onde após a otimização da produção de celulases utilizando resíduos de frutas como substrato para *Streptomyces sp* atingiu-se uma atividade 20 U/mL no pH 5,00 e se chegou a uma perda de 50% de atividade em outras faixas de pH, atingindo assim, em sua condição ótima, um resultado superior ao relatado no presente trabalho, demonstrando a importância de tais condições ótimas na produção enzimática.

CONCLUSÕES

Os resíduos agroindustriais utilizados nesse estudo se mostraram como potenciais substratos para a produção de celulases utilizando *S. capoamus*, especialmente se tratando do resíduo do abacaxi, que obteve resultados superiores a dados presentes na literatura para o gênero *Streptomyces*. Em fases posteriores do trabalho, deve-se visar a otimização do bioprocesso e a purificação da enzima.

AGRADECIMENTOS

FAPEAM, Universidade do Estado do Amazonas – UEA e ao Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, C. L.; MENEZES, T. J. B. Produção de celulases e xilanase por *Aspergillus niger* IZ-9 usando fermentação submersa sobre bagaço de cana de açúcar. **B. CEPPA**. v.18, n.1, p. 57-70, jan.-jun., Curitiba, 2000

CASTRO, A. M.; PEREIRA JR, N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 181-188, 2010.

DOS SANTOS, P. S.; SOLIDADE, L. S.; SOUZA, J. G. B. LIMA, G. S. JR BRAGA, A. C. R.; DE ASSIS, F. G. V.; LEAL, P. L. Fermentação em estado sólido em resíduos agroindustriais para a produção de enzimas: uma revisão sistemática. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – JCEC**, v. 4, n. 2, 2018.

DOS SANTOS, T.C.; ROCHA, T.J.O.; OLIVEIRA, A.C.; ABREU FILHO, G.; FRANCO, M. *Aspergillus niger* como produtor de enzimas celulolíticas a partir de farelo de cacau (*Theobroma cacao*). **Arquivo Instituto Biologia**, São Paulo, v.80, n1, p.65-71, jan./mar., 2013.

FERNANDES, M. L. M. Produção de lipases por fermentação no estado sólido e sua utilização em biocatálise. 2007. 120 f. **Tese (Doutorado em Química)** – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicilic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-428, 1959.

MONTEIRO, V.N.; SILVA, R.D.N. Aplicações Industriais da Biotecnologia Enzimática. **Revista Processos Químicos**, v.3, p. 9-23, 2009.

OLIVEIRA, A. C. D.; VARGAS, J. V. C.; RODRIGUES, M. L. F.; MARIANO, A. B. Utilização de resíduos da agroindústria para a produção de enzimas lipolíticas por fermentação submersa. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. v.15, n.1, p.19-26, Campina Grande, 2013.

OLIVEIRA, R. L.; BORBA, C. B. A.; JUNIOR, S. D.; ALBUQUERQUE, P. M.; GUSMÃO, N. B.; SILVA, L. A. O. Production and characterization of endoglucanase secreted by *Streptomyces capoamus* isolated from Caatinga. **African Journal of Biotechnology**, v.15, n. 42, p. 2394-2401, outubro, 2016.

ORLANDELLI, R. C.; SPECIAN, V.; FELBER, A. C.; PAMPHILE, J. A. Enzimas de interesse industrial: Produção por fungos e aplicações. **SaBios: Revista de Saúde e Biologia**. V.7, n.3, p.97-109, set.-dez., 2012.

PARK, Y.; KANG, S.; LEE, J.; HONG, S.; KIM, S. *Xylanase production in solid state fermentation by Aspergillus niger mutant using statistical experimental designs*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.58, n.6, p.761-766, 2002.

RATHNAN, R. K.; AMBILI, M. Cellulase enzyme production by *Streptomyces* Sp using fruit waste as substrate. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, p. 11141118, 2011.

SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. **Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica**, v.2. São Paulo: Blucher, 2001.

SILVA, L. A. O.; CARMONA, E. C. Production and characterization of cellulasefree xylanase from *Trichoderma inhamatum*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.150, p. 117-125, 2008.

SINGH, R.; KUMAR, M.; MITTAL, A.; MEHTA, P. K. Microbial enzymes: industrial progress in 21st century. 3 **Biotech**, 2016.

SINGH, V.; HAQUE, S.; NIWAS, R. SRIVASTAVA, A.; PASUPULETI, M.; TRIPATHI, C. K. M. Strategies for Fermentation Medium Optimization: Na In-Depth Review. **Frontiers in Microbiology**. v.7, 2017.

SINGHANIA, R.R.; SUKUMARAN, R.K.; PATEL, A.K.; LARREOCHE, C.; PANDEY, A. Advancement and comparative profiles in the production technologies using solid-state and submerged fermentation for microbial cellulases. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 46, p.541-549, 2010.

VINHA, F. N. M.; GRAVINA-OLIVEIRA, M. P.; FRANCO, M. N.; MACRAE, A.; BOM, E. P. S.; NASCIMENTO, R. P.; COELHO, R. R. R. Cellulase production by *Streptomyces viridobrunneus* SCPE-09 using lignocellulosic biomass as inducer substrate. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, p. 256-267, 2011.

INFLUÊNCIA DO PH E DA TEMPERATURA NA ATIVIDADE DE PROTEASES SINTETIZADAS POR *Aspergillus flavo furcatis*

Prado, F. B.*¹, Batista, S. C. P.¹, Silva, I. G.¹, Martim, S. R.¹, Costa, S. C. F. C.² e
Teixeira, M. F. S.¹

¹Universidade do Federal do Amazonas, Coleção de Culturas DPUA, Av. Gen. Rodrigo Otávio, 6200,
Coroado I, Manaus/AM, CEP 69080-900.

²Universidade do Federal do Amazonas, Faculdade de Ciências Agrárias, Av. Gen. Rodrigo Otávio,
6200, Coroado I, Manaus/AM, CEP 69080-900.

* fabiano.prado7@gmail.com

Palavras-chave: caracterização, enzima proteolítica, fungo.

RESUMO

As proteases são enzimas multifuncionais com ampla aplicação industrial. A demanda por enzimas proteolíticas é crescente, condição que incentiva a busca por novas fontes enzimáticas. Espécies de *Aspergillus* vem se destacando como produtores de proteases ativas em diferentes faixas de pH e temperatura. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do pH e da temperatura nas proteases produzidas por *A. flavo furcatis* DPUA 1463. A linhagem do fungo foi cultivada em ágar CYA (Ágar Czapek + Extrato de levedura 0,5%, p/v), em tubos de ensaio, por sete dias, a 25 °C. O bioprocessamento em estado sólido foi realizado em uma mistura de exocarpo de cupuaçu triturado e farelo de arroz (90:10, p/p), esterilizada a 121 °C durante 1h. Em seguida, foram inoculados 200 µL de suspensão celular. A fermentação foi conduzida a 30 °C, em 150 rpm por 72 h. As proteases foram extraídas em água destilada esterilizada, a 180 rpm, 30° C. A biomassa foi separada por filtração a vácuo e o extrato recuperado centrifugado a 10000 x g por 5 minutos. O efeito do pH e da temperatura na atividade proteolítica do extrato bruto foi avaliado utilizando solução de azocaseína (1%, p/v) como substrato. As proteases de *A. flavo furcatis* sofrem influência do pH e da temperatura, são ativas em pH 6,0 a 60 °C. *A. flavo furcatis* é uma fonte promissora de proteases com potencial uso no setor alimentício.

1 INTRODUÇÃO

As proteases catalisam a clivagem de ligações peptídicas em cadeias proteicas. Estes biocatalisadores são aplicados na produção de alimentos, medicamentos, detergentes, em processos de biorremediação e no beneficiamento do couro. A multifuncionalidade das proteases, implica na demanda cada vez maior por essas enzimas que atualmente representam 60% do mercado mundial de catalisadores biológicos (AHMED et al., 2018). Entre as fontes naturais de proteases, os microrganismos são considerados a melhor fonte enzimática, devido às suas propriedades bioquímicas e seu elevado rendimento, além de produzirem enzimas extracelulares importantes para a degradação e transporte de nutrientes para a célula (FURHAN; SHARMA, 2014).

Os fungos são produtores eficientes de enzimas proteolíticas, com destaque para linhagens de *Aspergillus* (KUMAR et al., 2016). Este gênero possui aproximadamente 180 espécies reconhecidas e faz parte de um grupo de fungos anamorfos cuja maioria produz enzimas que catalisam a hidrólise de proteínas (ALECRIM et al., 2012).

A fermentação em estado sólido (FES) têm sido amplamente utilizada para a produção de enzimas proteolíticas. A FES simula o ambiente natural do crescimento de fungos, condição que favorece a produção de proteases. Outras vantagens são a baixa produção de efluentes e o uso de resíduos agroindústrias que representam uma alternativa de baixo custo (BOUKHALFA-LEZZAR et al., 2014). Na região amazônica, resíduos lignocelulósicos como exocarpo de cupuaçu e semente de açaí têm sido utilizados para a produção de enzimas proteolíticas (FONSECA et al., 2014).

A atividade catalítica das proteases é influenciada por fatores como íons metálicos, o pH e temperatura do processamento industrial. Enzimas proteolíticas com estabilidade em diferentes condições ambientais estão sempre em demanda (SHARMA et al., 2017). Estudos relacionados com a avaliação da estabilidade enzimática são necessários para indicar a aplicação biotecnológica das proteases (TAVANO et al., 2018).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do pH e da temperatura na atividade de proteases produzidas por *Aspergillus flavo furcatis* DPUA 1463.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MICRORGANISMO E CONDIÇÕES DE CULTIVO

Neste estudo foi utilizada *Aspergillus flavo furcatis* DPUA 1463, proveniente da Coleção de Culturas DPUA, do Departamento de Parasitologia da Universidade Federal do Amazonas - UFAM. A espécie foi cultivada em ágar CYA (Ágar Czapek + Extrato de levedura 0,5%, p/v), em tubos de ensaio. A cultura foi incubada a 25 °C durante sete dias na ausência de luz (KLICH; PITT, 1988).

2.2 FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

No bioprocessamento em matriz sólida, como substrato foram utilizados exocarpo de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Willd ex-Spreng Schum) e farelo de arroz (*Oryza sativa*), obtidos na feira Coronel Jorge Teixeira localizada na zona centro-sul da cidade de Manaus-AM. Uma mistura constituída por 9 g de exocarpo de cupuaçu e 1 g de farelo de arroz foi adicionada em frascos Erlenmeyer de 250 mL, esterilizada a 121 °C durante 1h, por dois dias consecutivos. Como inóculo foi retirado 200 µL da suspensão celular e transferido para cada Erlenmeyer. O bioprocessamento foi conduzido, a 30 °C, a 150 rpm por 72 h, em três réplicas. Após este período, as proteases foram extraídas em água destilada esterilizada na proporção de 1:5 (substrato: água, p/v), a 180 rpm, 30 °C. Em seguida, a biomassa foi separada por filtração a vácuo e o extrato recuperado foi centrifugado a 10000 x g por 5 minutos.

2.3 ATIVIDADE PROTEOLÍTICA

A atividade proteolítica foi determinada segundo Leighton et al., (1973). Como substrato foi utilizado 250 μL de azocaseína 1% (p/v), em tampão Tris-HCl a 150 μL do extrato enzimático bruto. A mistura-reação mantida durante 60 minutos a 25 °C e a reação interrompida pela adição de 1,2 mL de ácido tricloroacético 10% (p/v), procedendo-se a centrifugação a 4 °C (8.000 x g/5 minutos). Do sobrenadante recuperado foi retirado 1,2 mL para homogeneização com 1,4 mL de NaOH 1M. O branco foi preparado mantendo-se nas mesmas condições da amostra. Uma unidade de atividade de proteases foi definida como a quantidade de enzima necessária para produzir variação de absorbância igual a 0,1 em 60 minutos. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

2.4 EFEITO DO pH E DA TEMPERATURA ATIVIDADE PROTEOLÍTICA

Para avaliar o efeito do pH na atividade enzimática, a azocaseína foi dissolvida nos seguintes tampões: tampão acetato (pH 5,0 e 6,0), Tris-HCl (pH 7,0 e 8,0) e Glicina-NaOH (pH 9,0 e 10), o ensaio foi feito em temperatura de 25 °C. A temperatura ótima foi determinada incubando o extrato bruto nas temperaturas de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C durante 1 hora, o ensaio foi feito no pH ótimo. A atividade enzimática foi expressa em atividade relativa. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 EFEITO DO pH E DA TEMPERATURA NA ATIVIDADE DE ENZIMAS PROTEOLÍTICAS

As proteases possuem diferentes aplicações de acordo com as suas características bioquímicas, principalmente, suas características de pH e temperatura ótima de atividade enzimática (AZEVEDO, 2018). Nas condições avaliadas, atividade significativa foi observada em pH 6,0. Com aumento nos valores do pH houve decréscimo de ação catalítica (Figura 1). Castro e Sato (2014) e Souza et al (2017) relataram que as enzimas proteolíticas de *A. oryzae* e *A. foetidus* são significativamente ativas em pH 5,0. Alecrim et al. (2015) verificaram que as proteases de *A. flavo furcatis* DPUA 1608 apresentaram atividade expressiva em pH 7,0. Proteases com atividade ótima na faixa de pH 2,0-6,0, são classificadas como ácidas e têm ampla aplicação na indústria de alimentos, como na produção de cerveja, pães, queijo e processamento de cereais (SOUZA et al., 2015).

A figura 2 demonstra o efeito da temperatura na atividade proteolítica de *A. flavo furcatis*. Máxima atividade catalítica foi verificada em 60 °C, resultado similar ao observado para as proteases de *A. oryzae* (CASTRO; SATO, 2014). As enzimas proteolíticas de *A. flavo furcatis* e *A. foetidus* foram ativas em 40 °C e 55 °C, conforme reportado por Alecrim et al. (2015) e Souza et al. (2017), respectivamente.

Figura 1 – Efeito do pH na atividade proteolítica do extrato bruto de *Aspergillus flavo furcatis*.

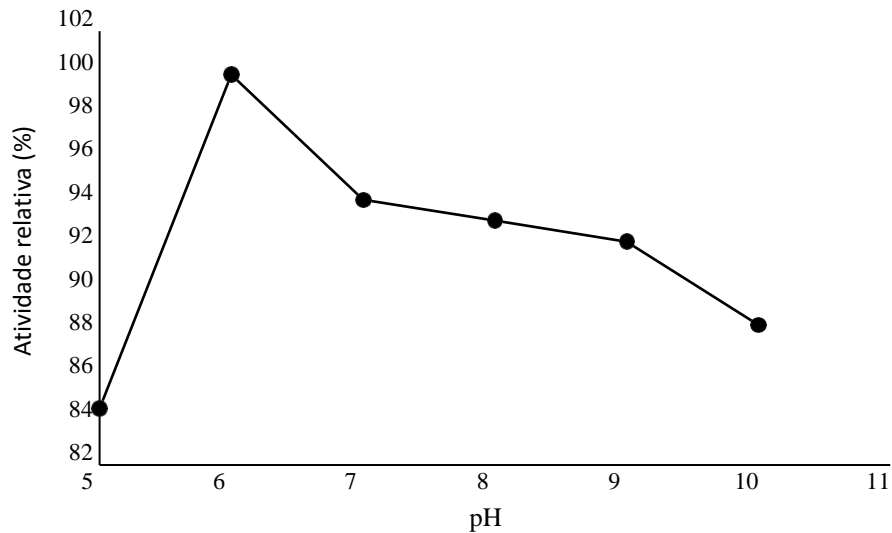
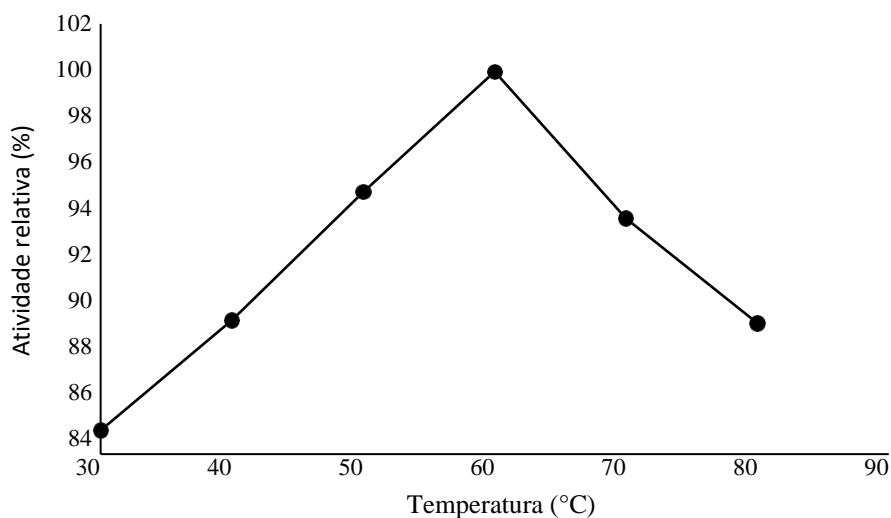


Figura 2 – Efeito da temperatura na atividade proteolítica do extrato bruto de *Aspergillus flavo furcatis*.



CONCLUSÃO

A atividade catalítica das proteases sintetizadas por *A. flavo furcatis* DPUA 1463 sofrem influência do pH e da temperatura. As enzimas proteolíticas são ativas em pH 6,0 a 60 °C. *A. flavo furcatis* é uma fonte natural e renovável de proteases com potencial aplicação na indústria de alimentos.

REFERÊNCIAS

ALECRIM, M. M.; LIMA, H.C.R.; SILVA, T. A.; TEIXEIRA, M.F.S. ; OLIVEIRA, I. M. A. . Proteases de *Aspergillus flavo-furcatis* obtidas por fermentação submersa em meio

sintético e natural. In: 64^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 2012, São Luís- Maranhão. 64^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 2012.

AZEVEDO, T. O. M. Produção e caracterização de proteases de fungos isolados de amostras de solo da região amazônica. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2018.

BOUKHALFA-LEZZA, H.; LEGHLIMI, H.; COPINET, E.; DUCHIRON, F.; MECHAKRA-MAZA, A. Utilization of tomato pomace as a substrate for neutral protease production by *Aspergillus oryzae* 2220 on solid-state fermentation. **International Journal of Advanced Research**, 2, 11, 338-346. 2014.

CASTRO R. J. S. e SATO H. H. Protease from *Aspergillus oryzae*: Biochemical Characterization and Application as a Potential Biocatalyst for Production of Protein Hydrolysates with Antioxidant Activities. **Journal of Food Processing**. 2014.

FURHAN, J.; SHARMA, S. Microbial alkaline proteases: Findings and applications. International Journal of Inventions in Pharmaceutical Sciences **International Journal of Inventions in Pharmaceutical Sciences**, 2(4); 823-834. 2014.

KARTHIC, J. SAROJ, Y. NAVEEN, M.; PRAMOD, T. Characterization of *Aspergillus oryzae* protease through submerged fermentation. **International Journal of Current Microbiological and Applied Sciences** 3(5): 1023-1028. 2014.

LEIGHTON, T. J.; DOI, R. H.; WARREN, R. A. J. KELLN, R. A. The Relationship of Serine Protease Activity to RN Polymerase Modification and Sporulation in *Bacillus subtilis*. **Journal of Molecular Biology** 76, 103. 1973.

MARQUART, M. M.; PAVAN, V.; GERMANI, J.C. Estudos de obtenção de proteases por *Bacillus cereus* em meio de proteína de soja. In: **Seminário Brasileiro de Biotecnologia Enzimática**, 5, Brasília Resumos, 2002.

S. KUMAR, N.; P.S. SREEJA D.; NAIR, A. S. A review on microbial proteases. International **Journal of Advanced Research**, Volume 4, Issue 7, 2048-2053. 2016.

SANDHYA, C.; SUMANTHA, A.; SZAKACS, G.; PANDEY, A. Comparative evaluation of neutral protease production by *Aspergillus oryzae* in submerged and solid-state fermentation. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 2689– 2694, 2005.

SHARMA, K. M.; KUMAR, R.; PANWAR, S.; KUMAR, A. Microbial alkaline proteases: Optimization of production parameters and their properties. **Journal of Genetic Engineering and Biotechnology Volume 15, Issue 1, Pages 115-126. 2017.**

SILVA, G. A. B.; ALMEIDA, W. E. S.; CORTES, M. S; MARTINS E. S. Produção e caracterização de protease obtida por *Gliocladium verticilloides* através da fermentação em estado sólido de subprodutos agroindustriais. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 3, p. 28-41, 2009.

SILVA, O. S. D.; LAURENTINO, T. N. S.; OLIVEIRA, R. L. DE ; PORTO, T. S. Caracterização parcial de proteases por *Aspergillus tamaritii* URM4634 por fermentação em estado sólido (FES). In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. São Paulo: Editora Edgard Blücher. v. 1. p. 1093-1099. 2015.

SOUZA, P. M.; BITTENCOURT, M. L. A.; CAPRARA, C. C.; FREITAS, M.; ALMEIDA, R. P. C.; SILVEIRA, D., FONSECA, Y. M.; FILHO, E. X. F.; JUNIOR, A. P.; MAGALHÃES, P. O. A biotechnology perspective of fungal proteases. **Brazilian Journal of Microbiology** 46, 2, 337-346. 2015.

TAVANO, O. L.; BERENQUER-MURCIA A.; SECUNDO, F.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Biotechnological Applications of Proteases in **Food Technology. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety** Vol.17. Volume, Article ID 372352, 11 pages. 2018.

ÁREA TEMÁTICA 2

Química Fina

Fitocosméticos e Fitofármacos

Recursos Naturais (fruticultura, hídricos e biodiversidade)

Meio Ambiente

EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DA FOLHA DE EUCALIPTO-COMUM (*Eucalyptus globulus*) POR HIDRODESTILAÇÃO PARA USO EM LOÇÃO HIDRATANTE FACIAL

Reis, B. R. O.*¹, Oliveira, L. G. S.*²

¹Universidade Luterana do Brasil-CEULM-ULBRA, Curso de Engenharia Química
* quimicobruno@hotmail.com

²Universidade Luterana do Brasil-CEULM-ULBRA, Curso de Engenharia Química

* lilium_gso@yahoo.com.br

Palavras-chave: óleo essencial, loção facial e eucalipto.

RESUMO

Com a crescente demanda no mercado da cosmetologia e do desenvolvimento de formulações cosméticas, elaborou-se uma formulação que contém óleo essencial (OE) de eucalipto-comum (*Eucalyptus globulus*), com ativos anti-inflamatórios e descongestionantes naturais, muitas vezes conferem resultados cosméticos eficazes e até mesmo terapêuticos ao usuário. Neste trabalho foi desenvolvido uma loção hidratante facial, no laboratório do CEULM-ULBRA no município de Manaus, confeccionada com base para hidratante, ureia e aditivos estabilizantes tais como glicerina e óleo de eucalipto. O procedimento experimental consiste na extração do óleo essencial das folhas de eucalipto-comum, que possui em seus componentes principais o 1,8-cineol, industrialmente conhecido como eucaliptol, que é uma substância de coloração amarela e com odor característico, é muito eficaz no descongestionamento e no tratamento de inflamações das vias respiratórias. A obtenção do óleo essencial se deu pelo método de hidrodestilação na qual utilizou-se a biomassa da árvore de eucalipto-comum (folhas in natura) que foram selecionadas, higienizadas e trituradas, em seguida imersas em água destilada por 24 horas e posteriormente foi realizada a extração do OE. Após a extração calculou-se o rendimento do óleo. Isso foi incorporado a loção hidratante facial, e submetido a análises físico-químicas tais como: teste de temperatura, centrifugação, determinação de pH e análise de FTIR. A loção não apresentou mudanças de fase, formação de bolhas e cremeação nos ensaios em que foi submetida, a variação do pH encontra-se similar ao pH da pele reduzindo a possibilidade de rejeição.

1 INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais (OE), são componentes aromáticos extraídos de plantas através de técnicas como arraste a vapor e hidrodestilação ou pela prensagem de frutos cítricos. Esses óleos podem ser extraídos das folhas, flores, frutos e cascas (VITTI, 2003).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2004), define cosméticos como substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano pele, sistema capilar, órgãos genitais externos, dentes e membrana mucosas da cavidade oral), com o objetivo exclusivo de mantê-los em bom estado.

A composição dos óleos essenciais de eucalipto pode ser separada em três grupos, de acordo com os componentes químicos e aplicação. Óleos de perfumaria exigem como base o citronelal em teor mínimo de 70%; Óleos essenciais industriais, ricos em felandrenos ou piperitona; Óleos medicinais, exigem que pelo menos 70% da sua composição seja constituído de cineol ou eucaliptol, que são usados como fármacos na produção de inalantes, estimulantes de secreção nasal, produtos de higiene bucal ou simplesmente como aromatizantes de medicamentos e óleos essenciais industriais, ricos em felandrenos ou piperitona (MAFEIS et al., 2000).

Segundo Vitti (2003), a extração do óleo essencial de *Eucalyptus globulus* é utilizada para fins medicinais (havendo também algumas referências de extração a partir da espécie *Eucalyptus smitii*), devido o mesmo ser um ótimo anti-inflamatório e antisséptico natural. A árvore de eucalipto, que é de origem australiana, foi introduzida no Brasil para fins industriais, na produção de celulose e madeira, porém em algumas regiões do Brasil como na Amazônia, essa árvore tem um grande valor medicinal.

Segundo Barros et al. (2018), por se tratar de um grupo economicamente importante os óleos essenciais e seus componentes vegetais que são extremamente voláteis vem ganhando destaque cada dia mais na indústria cosmética e farmacêutica. Possuem odor intenso, atuam na proteção contra protozoários e possuem características anti-inflamatórias das vias respiratórias.

Com a extração indevida de árvores de eucalipto das mais diversas espécies para a produção de celulose ou simplesmente para o uso da madeira na construção de móveis, há um grande desperdício de folhas e cascas desse vegetal, gerando uma série de transtornos ambientais. Porém a maior problemática está na produção de OE, por se tratar de um processo de extração com alto custo para a indústria (VITTI, 2003).

Este trabalho tem por objetivo extrair óleo essencial a partir da folha de eucalipto-comum (*Eucalyptus globulus*) através do processo de hidrodestilação e incorporá-lo a uma loção hidratante de uso facial, uma vez que o óleo essencial dessa substância possui propriedades anti-Inflamatórias que podem ser usadas no tratamento de doenças respiratórias.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

Trata-se de uma pesquisa experimental quantitativa e qualitativa de óleos essenciais. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia Química do Centro Universitário Luterano de Manaus, situado no bairro do Japiim, usando o método de Santos et al. (2004).

2.2 OBTENÇÃO DA FOLHA

A coleta das folhas de *Eucalyptus globulus*, foi realizada no período de junho, julho e agosto de 2018 na comunidade Puraquequara no município de Manaus.

2.3 PROCESSAMENTO DA FOLHA

Após a triagem, as folhas escolhidas foram cortadas com a ajuda de uma tesoura esterilizada com álcool etílico, as folhas selecionadas foram trituradas no aparelho de liquidificador. As folhas trituradas foram colocadas em imersão por 24 horas, sendo que foi adicionado 30 g de folhas de eucalipto globulus para 300 mL de água destilada, em um béquer de 500 mL, após a imersão, o extrato foi colocado em um balão volumétrico de 500 mL, e assim iniciando o processo de hidrodestilação.

2.4 MÉTODO DE EXTRAÇÃO POR HIDRODESTILAÇÃO

A montagem do equipamento de hidrodestilação foi feita conforme Santos *et al.*, (2004), pois se trata de um circuito fechado de modo que seja mantido o equilíbrio do sistema durante o período de extração. A solução de folhas trituradas e imersas em água destilada foi colocada no sistema, iniciando assim o processo de extração do óleo por frações voláteis que evaporam na medida em que a água atinge seu ponto de ebulição (100 °C), medidos com o auxílio de um termômetro. A extração durou 3 horas.

2.5 ANÁLISE DE RENDIMENTO DO ÓLEO

O cálculo do rendimento foi realizado conforme Mesquita *et al.*, (2016), que relaciona a massa do óleo extraído com a massa das folhas segundo a Equação 01.

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa do óleo}}{\text{Massa da folha}} \times 100\% \quad (01)$$

2.6 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO E TRANSFORMADA DE FOURIER

Utilizou-se a técnica de FTIR para caracterizar o óleo essencial de eucalipto-comum, para isso foi utilizada a resolução espectral correspondente a 4 cm⁻¹ com 32 varreduras na região de número de onda de 600 cm⁻¹ a 3200 cm⁻¹. Para isso foi empregado o modelo de espectrômetro da marca IRAffinity-1 da SHIMADZU, e para geração do gráfico pelo software IRsolution, de acordo com Pereira (2010).

2.7 ELABORAÇÃO DA LOÇÃO FACIAL

Pesou-se 10 g de base creme hidratante a quente e 2 g de uréia, ambas foram colocadas em um Becker de 300 mL com 70mL de água destilada e dissolvidas em banho-maria a temperatura de 70°C. Conforme a metodologia de Gomes (2011), acrescentou-se no mesmo recipiente 3,0 mL de propilenoglicol (C₃H₈O₂) e 5,0 mL de miristato de isopropila (C₃H₇Cl) e 3,0 mL de glicerina (C₃H₈O₃), homogeneizou-se e aguardou-se a fusão da base. Após total resfriamento da solução de base hidratante (40 minutos), adicionou-se 2,0 mL de extrato natural de camomila e 2,0 mL de extrato natural de alecrim e 3,0 mL de óleo essencial de eucalipto-comum, homogeneizando a substância até a total agregação dos componentes.

2.8 TESTES PRELIMINARES DE ESTABILIDADE

2.8.1 Teste de Temperatura

Conforme a metodologia de Brasil (2004), as amostras da loção hidratante foram condicionadas em três placas de Petri com 5 g de amostra em cada placa, e submetida respectivamente a três níveis de temperaturas diferentes. A primeira amostra foi colocada em um freezer a uma temperatura que varia entre -5 a -10 °C, a segunda em uma estufa com temperatura que varia entre 40 °C e 50 °C, e a terceira e última amostra a temperatura ambiente, com o objetivo de observar os sinais de mudança de fases (ANVISA, 2004).

2.8.2 TESTE DE CENTRIFUGAÇÃO

Conforme Book et al. (2006), foram pesados 5,0 g de solução hidratante e acondicionadas em tubos de ensaios, em seguida as amostras foram centrifugadas, em ciclos de quinze minutos em velocidades de 1000, 2500 e 3500 rpm que correspondem a 70, 440 e 863 vezes a gravidade, respectivamente.

2.8.3 DETERMINAÇÃO DO pH DA LOÇÃO HIDRATANTE

A amostra foi homogeneizada em um tubo de ensaio, usou-se 9,0 g de emulsão em água destilada, então o valor do pH foi determinado com o auxílio de um medidor de pH digital (modelo PHTEK, PHS-3E) em temperatura ambiente (25 °C).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE DE RENDIMENTO DO ÓLEO

Após a extração observou-se um baixo rendimento, devido a quantidade de óleo extraído ser obtida em pequenas frações. A fim de aumentar o rendimento foi necessário fazer várias extrações de OE, que duravam em torno de 2 horas, até chegar em uma quantidade satisfatória capaz de ser usada. O processo foi bastante demorado, mas satisfatório alcançando uma quantidade equivalente a 30 mL de óleo, suficiente para ser usada na confecção da loção hidratante. Seu rendimento comparado ao de Vitti (2003), foi positivo uma vez aquela indica variação 1,4 a 5,6% de óleo extraído das folhas de eucalipto-comum, segundo o autor, sendo que no referente trabalho o rendimento variou de 3,55 a 4,68%.

3.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO E TRANSFORMADA DE FOURIER

O ensaio de IFIR, mostra o espectro de óleo essencial de eucalipto-comum onde é caracterizado o seu componente majoritário o 1,8-cineol (1,2,2-trimetil-2-oxabicyclo(2.2.2) octano, que é um éter cíclico, onde as funções orgânicas desta substância são representadas por picos tais como na frequência 920 cm^{-1} indicando a presença de OH com deformação angular, 1275 a 1020 cm^{-1} para a função éter, 1470 a

1430 cm^{-1} referindo-se a CH_2 , 1390 a 1370 cm^{-1} constatando o aparecimento de dimetil, 1675 a 1645 cm^{-1} reforçando a presença de ligações duplas usualmente em intensidade fraca a média, e 3200 a 2900 cm^{-1} espectro esse característico de hidroxila livre. De acordo com Pereira (2010), as frequências registradas caracterizam a presença do óleo essencial de *Eucalyptus globulus*.

3.3 ELABORAÇÃO DA LOÇÃO FACIAL

Ao ser realizada a manipulação da loção de óleo essencial da folha de eucalipto-comum para hidratação da pele na região facial e no combate e prevenção de doenças respiratórias que congestionam as vias, obteve-se um produto de coloração branca e com odor agradável. Na composição não foi utilizado nenhum tipo de aromatizante, corante e produtos artificiais, somente extratos naturais tais como: os extratos de camomila (anti-inflamatório, calmante e refrescante) e alecrim (estimula a circulação local e alivia as dores) afim de potencializar os efeitos positivos da loção, e por fim a adição de óleo essencial de eucalipto-comum que possui propriedades anti-inflamatórias e um cheiro bastante característico, os produtos naturais foram utilizados tendo em vista que o cosmético se destina a pele da face, conforme Vitti (2003).

3.4 TESTE DE TEMPERATURA

Após 24 horas após a formulação da loção hidratante, pesou-se 10g da mesma respectivamente em três placas de Petri e submeteu-se a três temperaturas diferentes a fim de verificar a sua estabilidade a bruscas mudanças de temperatura. A primeira em temperatura ambiente de $\pm 25^\circ\text{C}$, a segunda em baixa temperatura dentro de um freezer a -3°C e a terceira em temperaturas elevadas dentro da estufa de secagem a 45°C . Após 1 semana retirou-se as amostras da estufa e do freezer e notou-se que a substância que estava na estufa a 45°C , não apresentou separação de fases, sem alteração no brilho, estando homogênea, porém com presenças de uma pequena quantidade de bolhas consideradas normais nesse tipo de ensaio, ANVISA (2004).

3.5 TESTE DE CENTRIFUGAÇÃO

As substâncias foram colocadas em três coletores e condicionadas na centrífuga para serem submetidas a três velocidades diferentes com o ciclo de 15 minutos para cada uma, primeiramente iniciou-se com a velocidade de 1000 rpm (v1) e respectivamente as demais 2500 (v2) e 3500 rpm (v3). Após cada ciclo, os coletores passavam por avaliação visual, onde analisou-se que não houve separação de fase da loção hidratante assim como a presença de qualquer alteração da mesma, pois a loção está livre de bolhas e grumos, sem alteração no brilho, ou seja, substância normal sem quaisquer alteração. De acordo com Spellmeier (2005), o teste de centrifugação possui a finalidade de acelerar a floculação da fase interna, podendo ser possível a verificação dos fenômenos de cremação, sedimentação ou coalescência.

3.6 DETERMINAÇÃO DO pH DA LOÇÃO HIDRATANTE

A verificação do pH foi iniciada a 24 horas depois do preparo da formulação, sendo que após esse período a verificação do pH foi realizada diariamente no período de

10 dias, afim de acompanhar as variações da solução hidratante. A medida que a solução é envelhecida nota-se há queda do valor de seu pH, fato esse que está relacionado a oxidação da fase oleosa com formação de cadeias oxiladas, hidrólises de triglicerídeos manifestada pela formação de ácidos graxos livres, processos fotoquímicos, destruição microbiana de componentes da emulsão, eletrólitos, calor e frio. O pH variou entre 5,5 a 6,4 e está conforme o esperado para o produto (5,0 a 6,5) além disso esse pH fica entre o pH fisiológico da pele (4,0 a 6,5), conforme RASCHE (2014).

CONCLUSÕES

Portanto após análises físico-químicas, a loção hidratante facial, apresentou de forma geral aspectos satisfatórios, pois o pH da loção é muito próximo ao pH fisiológico da pele, o que significa que a rejeição do produto pela mesma é mínima, assim como a condutividade elétrica que é baixa e está coerente aos padrões impostos pela ANVISA, garantindo a integridade do produto sem possíveis mudanças de fases e presença de cremeação. Uma vez que a densidade do produto reforça essa garantia, esta por sua vez também apresenta resultados positivos impostos ao produto pela Agência de Vigilância Sanitária, impossibilitando instabilidades físico-químicas da solução, tornando-a pré-aprovada para uma possível comercialização, desde que atenda os padrões sanitários do órgão regulador, fazendo-se necessário mais análises laboratoriais que requerem mais tempo de estudo, conforme o Guia de Estabilidade de Cosméticos – ANVISA e assim estipular a validade e a qualidade da loção.

REFERÊNCIAS

ANVISA. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. Brasília: núcleo de Assessoramento em Comunicação Social e Institucional, 2004.

BARROS.D.B.S. **Tempo de extração para óleo essencial de cróton spp.(euphorbiaceae)**. Revista Brasileira de Meio Ambiente, v.3, Recife, 2018.

BRASIL. *Ministério de saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de estabilidade de produtos cosméticos*. Brasília: ANVISA, (séries temáticas, v. 1), 2004.

BOOCK, K.P; SANTOS, O.D.H; TAKEMOTO,S.A;ROCHA-FILHO,P.A. **Desenvolvimento de emulsões com cristais líquidos e ativos hidratantes e estudo da eficácia hidratante “in vivo”**. São Paulo, 2006.

GOMES, J.G.C.C. **Estudos de pré-formulações e desenvolvimento de preparações cosméticas**. Araraquara, 2011.

MAFFEIS, R.R; SILVEIRA, R.L.V. de A; BRITO, J.O. **Reflexos das deficiências de macronutrientes e boro o crescimento de plantas, produção e qualidade de óleo essencial em *eucalyptuscitriodora***. Scientiaforestalis, Piracicaba, n.57, 2000.

MESQUITA.T.J.B;B.A.D.RIBAS. **Influência da temperatura e tempo de secagem na obtenção de óleo essencial de citronela (*cymbopogon winterianus*)**. Fortaleza, 2016.

MENOITA, Elsa; SANTOS, Victor; SANTOS, Ana Sofia. **A pele na pessoa idosa.** Amigos da grande idade, 2013.

PEREIRA, J.L. **Composição química dos óleos essenciais de espécies de Eucalyptus.** Universidade Federal de Viçosa, 2010.

RASCHER, W.D. **Formulação e análise de gel-creme hidratante facial.** Lajeado, 2014.

SANTOS, A.S. et al. **Descrição de Sistemas e de Métodos de Extração de Óleos Essenciais e Determinação de Umidade de Biomassa em Laboratório.** Belém, 2004.

SPELLMEIER, Fernanda. **Estudo comparativo entre dois métodos de produção de bases emulsionadas através da estabilidade acelerada.** 2005. 98 f. Monografia (Graduação) – Curso de Farmácia, Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, nov. 2005.

VITTI, A.M.S., BRITO, J.O. **Óleo essencial de Eucalipto.** IPEF, Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Documentos Florestais 17: 2–25. 2003.

DESEMPENHO DO CONJUNTO AERADOR, FILTRO E DESINFECÇÃO PARA REMOÇÃO DE FERRO E POTABILIZAÇÃO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM SANTARÉM – PARÁ

Galvão, J. K. L.*¹, Santos, G. M.¹, Azevedo, G. A.², e Farias, A. A. S², Reis, A. L. V. dos.²

¹Universidade do Estado do Amazonas, Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

²Universidade Luterana do Brasil, Departamento de Engenharia, Curso de Engenharia Civil

* galvaojaine@ufam.edu.br

Palavras-chave: estação de tratamento de água, desferrização, coliformes totais.

RESUMO

O objetivo desse trabalho é desenvolver e avaliar o desempenho do conjunto aerador de bandeja e filtro rápido para remoção de ferro da água de captação subterrânea. Os testes foram realizados na escola municipal Francisca das Chagas, devido estudos mostrarem à presença excessiva de ferro na água. O protótipo da ETA foi construído sobre estrutura de madeira, com filtro composto em camadas de areia fina, média, grossa, quebradinho, seixo médio e graúdo, enquanto o aerador de bandeja foi feito de fibra de vidro, conteve camadas de argila expandida. Foi testado 3 arranjos diferentes, no qual monitorou-se o ferro total, coliformes totais, coliformes termotolerantes, cloro, turbidez, pH, dureza, cor, gosto, odor, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, nitrato, nitrito e amônia. Houve eficiência de até 48,05% na remoção dos ferros totais e a cloração eliminou os coliformes totais. Contudo, verificou-se nas análises 3 e 4, as concentrações de cloro total de 12,2 e 13,00 mg/L; acima do limite de 5,00 mg/L da Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde.

1 INTRODUÇÃO

Nosso planeta é conhecido, além de outras formas, como “planeta azul”. Contudo, nem toda água está em boas condições de consumo. Cerca de 3% de toda água existente no planeta é doce, destes 77% encontra-se em geleiras e o restante está em lençóis subterrâneos e fontes superficiais (MIDÕES et al, 2011). Grande percentual está em condições indesejáveis para o consumo, devido principalmente a ação antrópica.

A água também se apresenta imprópria naturalmente para o consumo humano quando contém algumas substâncias acima dos limites estabelecidos pela legislação vigente. Essas normas estabelecem os níveis permitidos de certas substâncias para águas de abastecimento público. No Brasil a Portaria do Ministério da Saúde 2914 de 2011 determina o padrão de potabilidade para águas de abastecimento público, nesta recomenda-se que a concentrações de ferro seja inferior a 0,3 mg/L.

E de acordo com SAMPAIO (1995) muitas pequenas comunidades do país não possuem nenhum tipo de tratamento na água consumida, possibilitando que a população esteja sujeita a diversos incômodos, tais como mancham em utensílios, sabor “metálico”

da água que prejudica a preparação de refeições, interferem em processos industriais, podem causar problemas na canalização e possibilitam o aparecimento de bactérias ferruginosas nocivas (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 1991).

A presença de ferro na água não apresentar diretamente danos a saúde, mas contribui para a formação de compostos que agregaram e fortalecem bactérias prejudiciais, tais como os coliformes totais, grupo de bactérias na “forma de bastonetes gram-negativos, não esporogênicos, aeróbios ou anaeróbios facultativos” (CARDOSO et al, 2011), o índice usado para avaliar as condições higiênicas da água, recomenda-se pela legislação que seja ausente em 100 ml de água.

Segundo Lima (2006) para a remoção de ferro das águas normalmente utilizam-se sistemas de desferrização, que consistem na oxidação das formas solúveis de sais ferrosos Fe^{+2} , que são invisíveis na água, para as formas insolúveis de sais férricos Fe^{+3} que podem ser precipitadas (MORUZZ e REALI, 2012). Normalmente o tratamento utilizado é a aeração seguida ou não do leito de contato com posterior retenção desse material particulado ou ainda o de ciclo completo (coagulação-floculação-sedimentação-filtração).

Peleja (2014) realizou uma pesquisa de verificação da qualidade da água em diversos pontos de captação subterrânea no município de Santarém, localizado no oeste do Pará, com população de cerca de 294.580 mil habitantes (IBGE, 2010). O autor verificou que a água extraída do manancial subterrâneo de 42 metros de profundidade da Escola Municipal de Ensino Fundamental Francisca das Chagas apresentou concentração de ferro total de 0,81 mg/L, sendo muito superior ao limite estabelecido pelo Ministério da Saúde.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver e avaliar o desempenho do conjunto aerador de bandeja e filtro rápido para remoção de ferro da água de captação subterrânea na escola citada, a fim de contribuir para melhoramento das condições da água consumida pelos usuários da mesma, para isso foi realizado um levantamento das substâncias presentes na água, desenvolvido um sistema de tratamento da mesma para remoção do ferro e verificação da eficiência deste.

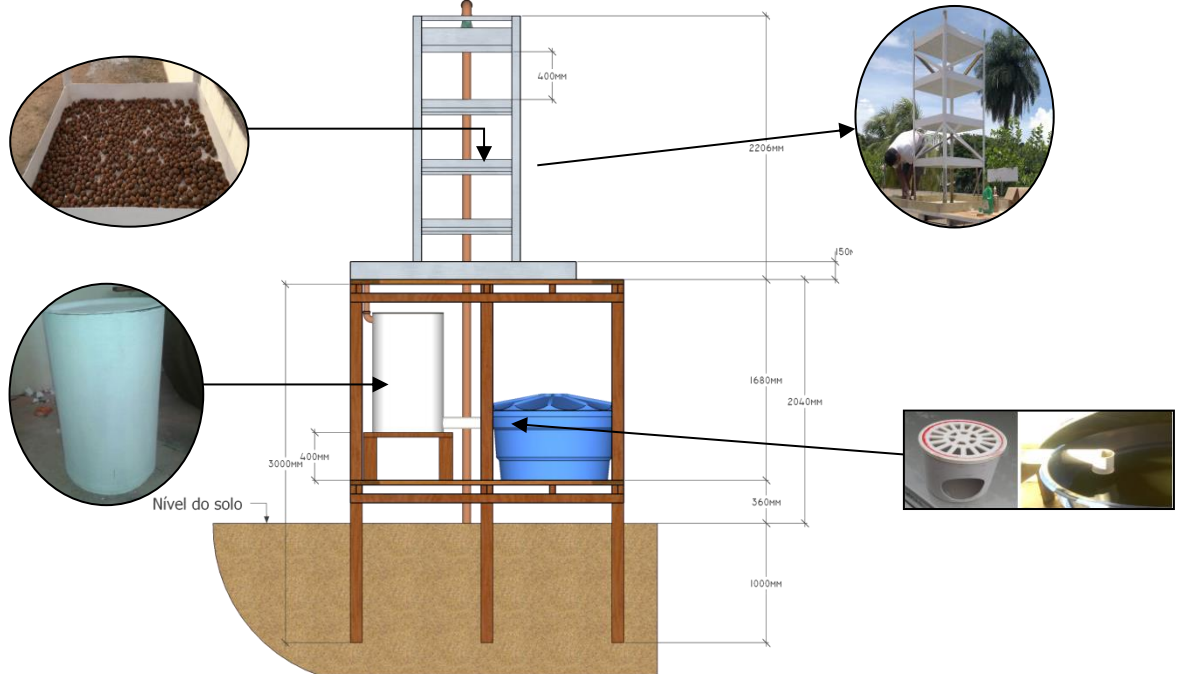
2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ESTRUTURA DO PROTÓTIPO DA ETA

Foi projetada uma estrutura em madeira (Figura 1) para sustentação do aerador acima do filtro e do reservatório para coleta da água tratada.

As dimensões do aeradores são conforme as especificações de Richter e Azevedo Netto (1995) para capacidade de 30 l/s, sendo necessário bandejas de 1,80x1,80x0,10 cm, espaçadas em 40 cm. Os autores propõem a utilização de pedras ou coque como material granular nas bandejas de aeração, neste estudo utilizou-se material granular da argila expandida, conhecido como Cinasita.

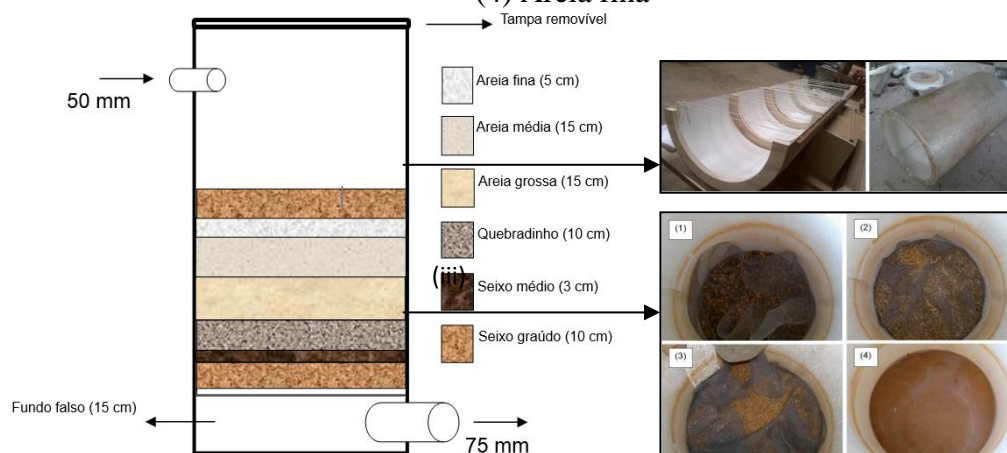
Figura 2 - Dimensões do conjunto proposto (vista frontal).



2.2 ESTRUTURA DO FILTRO

O filtro de seção circular foi fabricado com diâmetro interno de 60 cm e 1m de altura, em Plástico Reforçado com Fibra de vidro (PRFV). O material filtrante é constituído por diferentes materiais granulares, conforme Figura 2:

Figura 3 – (i) Confeção da estrutura do filtro. (ii) Projeto granulométrico do filtro e (ii) Disposição de materiais filtrantes: (1) Seixo graúdo; (2) Seixo médio; (3) Areia grossa e (4) Areia fina



2.3 ARRANJOS

No Arranjo I, o filtro é locado no mesmo nível do reservatório de coleta da água e com tubulação de saída de PVC 50 mm. Observou-se que a vazão de água que entrava no filtro era muito maior que a sua saída, transbordando o filtro e inviabilizando o sistema. Além disso, detectou-se que certa quantidade de areia junto à água filtrada, este problema foi atribuído à falta de uma camada intermediária de areia grossa entre a areia fina e o quebradinho.

Com base nas problemáticas verificadas no Arranjo I, fez-se um segundo arranjo para o sistema; com a elevação do filtro em 40 cm, aumento do diâmetro do tubo de saída para 100 mm, inclusão de uma camada de areia grossa de 15 cm e uma camada de 10 cm de seixo graúdo para diminuir a turbulência da água.

Com base nas problemáticas verificadas na Proposta II, fez-se um terceiro arranjo com a inclusão de uma camada de areia fina de 5 cm sobre a camada de areia já existente.

Analizou-se o sistema de cloração e foi detectado que a aplicação de cloro deixava a água com aspecto enverdejado, no entanto, diminuía o odor.

2.4 ANÁLISES QUÍMICAS

Conforme o trabalho de Peleja (2014), as análises laboratoriais seguiram os métodos analíticos para a determinação de todos os parâmetros, conforme preconizado por APHA Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater considerando que antes da coleta das amostras de água, a tubulação e os recipientes de coleta foram esterilizados.

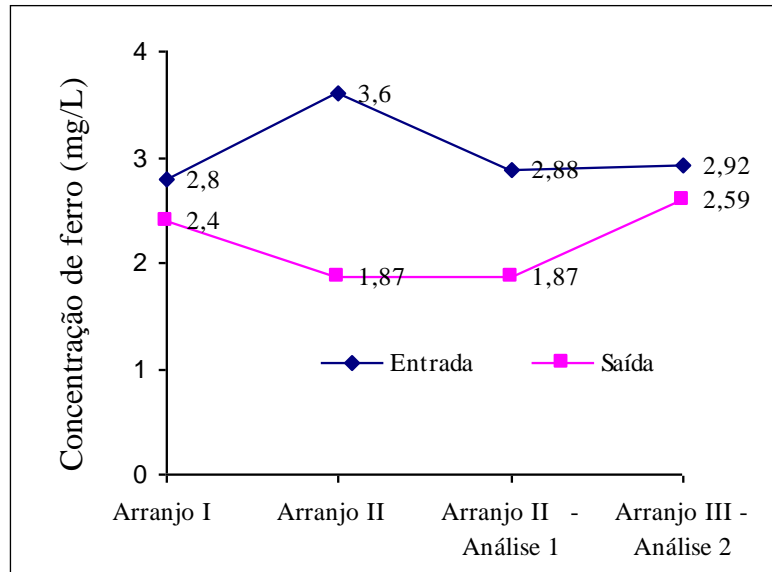
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados referentes à concentração de ferro na entrada e saída do sistema de tratamento em quatro momentos diferentes análises em estão apresentados na Figura 3.

Percebe-se na figura 3 que todas as medidas de concentração de ferro após o tratamento apresentaram resultados inferiores. Os arranjos II e III que contém valores mais expressivos, isso devido apresentar duas camadas de filtragem a mais que no arranjo I. Houve aumento na concentração de ferro do período de levantamento de dados de Paleja (2014) para o período de controle dessa pesquisa 2/2016, o autor documentou a existência de 0,8 mg/L de ferro na água subterrânea da escola, enquanto a primeira análise da água não tratada apontou a existência de 2,8 mg/L da substância, representando um aumento de 250%.

A portaria 2914/2011 determina Valor Máximo Permitido (VMP) de ferro é de 0,3 Mg/L, como observado na figura acima, os valores alcançados após o tratamento estão acima da determinação, devido a grande quantidade de ferro encontrada.

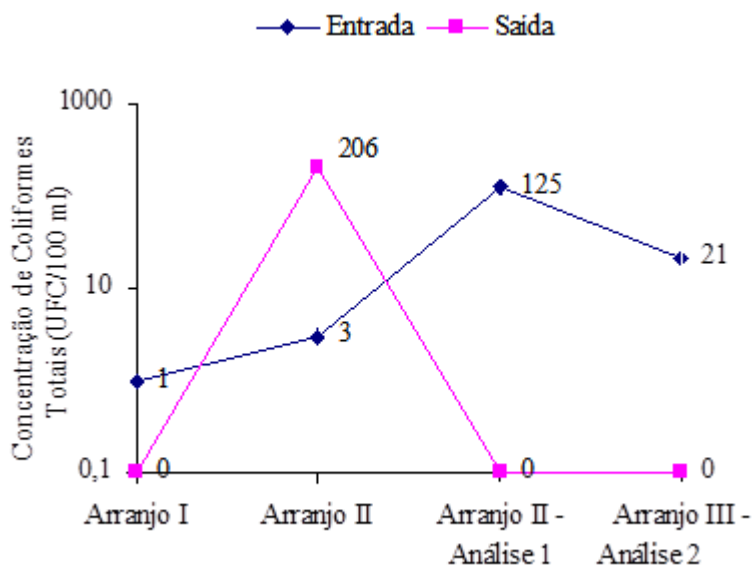
Figura 3 – Gráfico da concentração de ferro



A Figura 4 expõe os resultados das quatro análises feitas para verificação dos Coliformes Totais da água na entrada e na saída do protótipo.

Nela é visto a total eficiência do sistema (ETA) na remoção dos coliformes totais, em três análises, exceto na segunda análise, na qual apresentou valor de 206 UFC/100 ml de Coliformes Totais na saída, sendo maior que o valor encontrado na entrada do sistema de 3 UFC/100 ml. Atribui-se este dado a alguma contaminação no momento da coleta da amostra, pois é incomum ter um valor para a saída do sistema (pós-tratamento) superior ao da entrada, na qual a água apresenta todo seu potencial contaminante.

Figura 4 – Gráfico da concentração de coliformes totais



Outros resultados adquiridos nesta pesquisa sobre as condições e transformação da água pelo sistema de filtração confeccionado são dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados dos demais parâmetros

Parâmetro	Unidade	Amostras		Decreto 2914/2011
		Entrada	Saída	VMP
pH – Potencial Hidrogeniônico	--	5,56	6,1	6,0 a 9,5
Dureza Total	mg/L	4,0	1,0	500
Cor Aparente	uH ¹	70	30	15
Turbidez	UT ²	1,30	1,38	5
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	10,9	77,2	1000
Nitrito (como N)	mg/L	0,0	0,012	1
Nitrato (como N)	mg/L	0,41	0,38	10
Amônia (como NH ₃)	mg/L	0,124	0,077	1,5

(1) Unidade Hazen (mg Pt–Co/L); (2) Unidade de turbidez

Os parâmetros apresentados na Tabela 2 estão diretamente relacionados com o ferro, que quando medido em concentração, se apresenta como parâmetro químico, mas que interfere diretamente em outros parâmetros como a turbidez, pH, dureza, cor, sabor e odor e sólidos totais dissolvidos, alguns destes se enquadram de forma natural na legislação e com o tratamento da ETA houve adequação do PH e melhoramento na cor aparente da água..

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que:

- O protótipo apresentou uma eficiência máxima de 48,05% na remoção do ferro, sendo um bom resultado, considerando que não se utilizou outra fonte de energia, senão a gravitacional. Contudo, mesmo considerando o menor resultado verificado após o tratamento, que foi de 1,87 mg/L, esta concentração de ferro não atendeu o VMP da Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011 de 0,3 mg/L;
- A cloração foi suficiente para tornar ausentes os coliformes. Contudo, verificou-se que as concentrações de cloro total de 12,2 e 10,20 mg/L estão acima do limite de 5 mg/L. Esses valores podem ser controlados no protótipo, considerando que o tratamento é administrado de maneira manual.
- A água antes do tratamento apresentava uma coloração enverdejada marcante, com o tratamento houve diminuição de 57% na cor aparente da água, deixando a substância mais transparente, no entanto, ainda se faz necessário diminuição de 15 uH para enquadramento nos padrões de potabilidade.
- O pH da água após o tratamento está de acordo com os valores mínimos da legislação.

Recomenda-se a inclusão de outras etapas de tratamento pré-filtragem, como a coagulação química, sedimentação, floculação, alcalinização, leitos de contato ou tratamento com cal e oxigênio.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12216 – Projeto de Estação de Tratamento de Água para Abastecimento Público. Rio de Janeiro, 1992. 16 p.

CARDOSO, A. L. S. P. et al. *Pesquisa de coliformes totais e coliformes fecais analisados em ovos comerciais no laboratório de patologia avícola de descavado*. Arquivos do Instituto Biológico, v. 68, n. 1, p. 19-22, 2011.

EATON, Andrew D. et al. *APHA: standard methods for the examination of water and wastewater. Centennial Edition.*, APHA, AWWA, WEF, Washington, DC, 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Censo Demográfico. 2010

LIMA, R.F de. *Influência do Leito de Contato na Eficiência de Remoção de Ferro de Águas Subterrâneas*. 2006.

MIDÕES, Carla; FERNANDES, Judite; COSTA, Cristina Gomes da. *Água subterrânea: conhecer para proteger e preservar*. Publicação sob o projecto N° P-IV-1052, do Programa Ciência Viva, 2011.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*. Portaria MS N° 2914 de 12 de dezembro de 2011.

MORUZZI, Rodrigo Braga; REALI, Marco Antonio Penalva. *Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial: uma abordagem geral*. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, p. 29-43, 2012.

PELEJA; J. R. P. *Qualidade da água subterrânea de poços tubulares urbanos e periurbanos do município de Santarém-Pará*. Santarém, 2014.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO; J. M. de. *Tratamento de água: tecnologia atualizada*. São Paulo: Edgard Blucher. 2003.332p.

SAMPAIO, C.A. do A. *Remoção de ferro e manganês pelo pré-tratamento de águas de abastecimento com permanganato de potássio*. 1995. Campinas.

SABONETE ARTESANAL A BASE DE ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ. PARTE I (RESULTADOS PRELIMINARES)

Silva, M. N.*¹, Oliveira, L. G. S². e Silva, H. A².

¹*Centro Universitário Luterano de Manaus, Universidade Luterana do Brasil, Curso de Engenharia Química*

²*Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Química*

* *mayaranormando2015@hotmail.com*

Palavras-chave: sabonete, óleo de borra de café, cosmético.

RESUMO

Dentre os diversos produtos cosméticos mais consumidos no mundo, destacam-se os sabonetes. A incorporação de ativos a esses produtos confere maior refinamento à formulação. O óleo de borra de café representa uma matéria-prima potencial para produção de cosméticos pelas propriedades químicas relacionadas à composição rica em ácidos graxos semelhantes aos existentes na epiderme. O presente trabalho consistiu na realização e avaliação das propriedades organolépticas e físico-químicas de sabonetes formulados com adição do óleo extraído da borra de café. A extração do óleo da borra de café foi realizada via extração por Soxhlet apresentando um rendimento de $15,14\% \pm 0,01\%$. Com relação às características organolépticas, as amostras foram avaliadas quanto ao aspecto, cor, odor. Quanto às propriedades físico-químicas, foram realizados ensaios de teor de umidade, pH, absorção de água e perda de massa por amolecimento. Os sabonetes obtidos se apresentaram dentro dos critérios de qualidade estabelecidos para o produto, entretanto com umidade superior a 10%. O sabonete com a incorporação de 3% (m/m) de óleo foi o que apresentou menor absorção de água, ou seja, maior durabilidade. Este estudo demonstrou que foi possível utilizar óleo de borra de café na criação e produção de sabonetes, contribuindo com a ideia de reaproveitamento deste resíduo sólido para aplicações na indústria cosmética na formulação de produtos e ampliando a possibilidade do emprego de matérias-primas oriundas de recursos vegetais.

1 INTRODUÇÃO

A borra de café contém grandes quantidades de compostos orgânicos, tais como ácidos graxos, lignina, celulose, hemicelulose, lipídios, proteínas, polissacarídeos e polifenóis que justificam a sua valorização e, portanto, podem ser processados para agregar valor a esse resíduo (CAMPOS-VEGA et al., 2015). Óleos vegetais que tenham sua composição rica em ácidos graxos se assemelham bastante à pele humana e contribuem à melhoria da aparência e saúde desta (WAGEMAKER, 2013).

O objetivo deste estudo foi realizar a produção de sabonete em barra, de base glicerínada, incorporando em sua formulação o óleo extraído da borra de café. Para a realização deste trabalho foi necessário coletar a borra de café, proceder com o processo de pré-tratamento das amostras, extrair o óleo vegetal desta matéria-prima, calcular o seu respectivo rendimento, desenvolver formulações de sabonete glicerínado com diferentes

concentrações do óleo da borra de café e por fim, realizar ensaios analíticos para controle de qualidade dos produtos obtidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 COLETA DAS AMOSTRAS

A borra de café foi coletada e cedida por uma concessionária, localizada na cidade de Manaus/Amazonas, pelo período de uma semana. O café utilizado nesta empresa é torrado em grãos do tipo *Coffea arabica*. As amostras foram transportadas para o Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA e em seguida, homogeneizada com uma espátula de silicone para se obter uma amostra uniforme. Após esta etapa, a matéria-prima foi separada em pequenas porções e acondicionada em embalagens plásticas à vácuo, sendo posteriormente armazenada em um *freezer* doméstico a $5\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ até o momento da secagem, de forma a minimizar os processos de oxidação ao ar e contaminação por fungos.

2.2 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras foram transferidas para uma fôrma de alumínio e pesadas em balança semi-analítica (METTLER modelo PN1210). Após isso, foram submetidas à secagem em estufa com circulação de ar a 45 °C por uma semana. De 24 em 24 horas, foi realizada outra pesagem destas amostras para verificar se a massa permaneceu constante. A borra de café, já seca, foi embalada sob vácuo em sacos plásticos e armazenada em local seco e fresco a temperatura ambiente ($25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$).

2.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ

A extração do óleo da borra de café foi realizada via Soxhlet utilizando álcool etílico P. A. como solvente, devido sua posterior aplicação em formulações cosméticas, com duração de 6 horas e refluxo total de doze vezes. Para extração, 90 g da amostra foram acondicionadas em um cartucho de celulose e inserido no interior do extrator. Foram utilizados 400 mL de solvente, onde este foi colocado no balão com pedras de ebulição e aquecido até a sua respectiva temperatura de ebulição ($PE \approx 78,4\text{ °C}$), por meio de uma manta de aquecimento.

2.4 OBTENÇÃO DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ

Após a etapa de extração, a mistura óleo/solvente foi transferida para um rotaevaporador (FISATOM modelo 801) a uma temperatura de 10 °C até a secura. O óleo foi retirado do balão e armazenado em frascos âmbar devidamente rotulados, deixando-os em banho de areia, para que a pequena quantidade de etanol ainda restante evaporasse. Por fim, os frascos âmbar foram colocados em *freezer* doméstico a $5\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ até sua utilização, para que o produto não sofresse decomposição por presença de luz.

2.5 CÁLCULO DE RENDIMENTO

Os experimentos de extração foram realizados em triplicata, sendo o resultado do rendimento destas extrações expresso pela média \pm desvio padrão. A porcentagem de lipídios totais presente nas amostras foi calculada segundo a Equação (01):

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de óleo (g)}}{\text{massa de borra utilizada (g)}} \times 100 \quad (01)$$

2.6 DESENVOLVIMENTO DAS FORMULAÇÕES

As substâncias utilizadas na elaboração dos sabonetes glicerizados foram escolhidas com base nos trabalhos de Bighetti et al. (2008) e Escobar et al. (2016). A formulação neste estudo foi composta de 90,0% de base glicerizada transparente; 0,1% de metilparabeno; 0,1% de propilparabeno; 5,0% de glicerina; 2,0% de essência de canela e óleo de borra de café nas diferentes concentrações: 0,0%; 1,0%; 3,0% e 5,0% (m/m), sendo quatro formulações no total.

2.7 PRODUÇÃO DOS SABONETES

Os sabonetes glicerizados foram produzidos artesanalmente, através do aquecimento da base glicerizada transparente finamente cortada em banho-maria, com controle de temperatura (até 60 °C). Após completa dissolução da base glicerizada e diminuição da temperatura para 50 °C, foram acrescentados o metilparabeno e o propilparabeno, homogeneizando-se toda a solução com uma espátula de silicone através de uma agitação suave. Em seguida, foi incorporado o óleo extraído da borra de café, previamente dissolvido em glicerina. Acrescentou-se a essência de canela. Logo depois, verteu-se o conteúdo para um molde de silicone previamente higienizado com álcool 70% (v/v), que posteriormente foi solidificado em temperatura ambiente (25 °C \pm 2 °C) (BIGHETTI et al., 2008).

2.8 ENSAIOS ANALÍTICOS DE CONTROLE DE QUALIDADE

Todos os ensaios analíticos empregados na avaliação dos sabonetes foram conduzidos no Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA.

Os ensaios organolépticos, teor de umidade e pH foram realizados conforme descritos pelo Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos (ANVISA, 2008). Os ensaios de absorção de água e perda de massa por amolecimento foram adaptados a partir dos testes propostos por Diez e Carvalho (2000).

Nos ensaios organolépticos, foram avaliadas as características ou estado dos sabonetes formulados com adição do óleo da borra de café, detectáveis pelos órgãos dos sentidos: aspecto, cor e odor, por meio de análises comparativas com a amostra base ou padrão – sem óleo, com o objetivo de verificar alterações e assim, possibilitar o reconhecimento primário do produto.

Para determinação do teor de umidade, pesou-se cerca de 5 g de cada amostra em placa de Petri, levando-se à estufa com circulação de ar a 105 °C, durante duas horas. Após o procedimento, retiraram-se as amostras da estufa, sendo pesadas imediatamente para não ter risco de absorver umidade do ambiente.

Para determinação do pH, preparou-se uma solução a 10% (m/v) de cada formulação, pesando 2 g de aparas do sabonete e dissolvendo com 20 mL de água destilada. O potencial hidrogeniônico (pH) foi determinado por potenciometria com o auxílio de um pHmetro (ORION STAR modelo A211).

Para medir a água absorvida (resistência à água), uma barra de cada sabonete formulado foi pesada (m_1) e imersa em um recipiente contendo 250 mL de água deionizada, sendo este mantido em repouso por um período de 24 horas sob temperatura ambiente (25 °C ± 2 °C). Em seguida, as barras foram retiradas e pesadas novamente (m_2). A porcentagem de água absorvida foi calculada conforme a Equação (02):

$$\text{Água Absorvida (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (02)$$

Para medir a taxa de desgaste (perda de massa), após a pesagem das barras úmidas (m_2), estas foram colocadas sobre papel toalha por 2 horas e posteriormente retiradas as partes amolecidas até que se verificasse a área sólida, sendo a barra resultante de cada sabonete pesada novamente (m_3). A porcentagem de perda de massa em função do amolecimento foi calculada conforme a Equação (03):

$$\text{Perda de Massa (\%)} = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 100 \quad (03)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BORRA DE CAFÉ

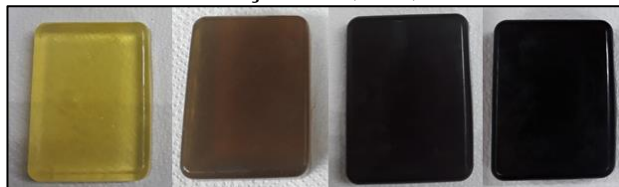
O rendimento de extração médio dos lipídios da borra de café foi de 15,14% ± 0,01%. Segundo Magalhães (2014), o óleo de café corresponde a aproximadamente 15% (m/m) da composição do resíduo de café utilizando o método de Soxhlet. Matos et al. (2010) ratifica também que a borra de café é rica em óleos graxos, sendo que a variedade arábica contém de 12 a 18% e a variedade robusta de 9 a 14%. Considerando que neste trabalho foi utilizada borra de café da espécie arábica, o resultado do rendimento obtido com extração por Soxhlet manteve-se dentro dos padrões estabelecidos.

3.2 ENSAIOS ANALÍTICOS DE CONTROLE DE QUALIDADE

Quanto aos ensaios organolépticos, as barras produzidas com adição do óleo da borra de café quando comparadas à formulação padrão – sem óleo, como mostra a Figura 4, apresentaram as seguintes características: coloração variando de marrom claro para preto, com alguns pontos de coloração mais intensa; superfície homogênea, com

consistência dura e poucas descamações laterais; odor característico e agradável de acordo com as propriedades da essência utilizada e textura macia.

Figura 4 – Sabonetes glicerizados com diferentes concentrações do óleo de borra de café em sua formulação: 0%, 1%, 3% e 5%.



Em relação ao teor de umidade, os resultados obtidos neste ensaio se mostraram elevados e fora dos padrões estabelecidos pela legislação vigente. Segundo Anvisa (2008), o percentual de umidade em sabonetes deve situar-se entre 4% e 6% e não exceder o percentual de 10%. Sugere-se que a glicerina presente na composição da base glicerizada e ainda, a adição de mais glicerina nas formulações, tiveram grande influência no alto teor de umidade. De acordo com Silva e Puget (2010), a glicerina, que é muito utilizada como aditivo em cosméticos, é um bom umectante, ou seja, altamente higroscópica (absorve água do ar).

Ainda com respeito ao ensaio de teor de umidade, foi possível verificar uma redução na massa das amostras de sabonete. Sugere-se que isso ocorreu devido à adição do óleo da borra de café. Carneiro (2015) afirma que produtos que apresentam alto teor de lipídios, aliado à presença de ácidos graxos insaturados (como é o caso do óleo da borra de café), quando submetidos a elevadas temperaturas podem sofrer decomposição lipídica, ocorrendo uma eliminação excessiva das substâncias voláteis.

Quanto às medidas de pH, os valores obtidos encontraram-se dentro dos parâmetros estabelecidos. Segundo Anvisa (2008), o pH dos sabonetes deve estar em torno de 10,4 (excetuando-se os casos de sabonetes líquidos neutros).

Os resultados obtidos em relação à água absorvida e à perda de massa (desgaste) em função do amolecimento estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados dos ensaios de absorção de água e perda de massa/amolecimento.

Amostras testadas	Peso da massa (g)			Água absorvida (%)	Perda de massa (%)
	Inicial	Úmida	Final		
Formulação 1	33,6376	43,8614	32,9559	30,39	2,03
Formulação 2	39,5150	50,5860	38,3390	28,02	2,98
Formulação 3	35,0391	43,0720	33,7989	22,92	3,54
Formulação 4	35,3141	44,8169	30,5290	26,91	13,55

Quanto aos dados de água absorvida, verificou-se que os sabonetes formulados com adição do óleo da borra de café apresentaram menor absorção de água quando

comparados à formulação base – sem óleo, podendo afirmar que o óleo tornou a formulação mais hidrofóbica, ou seja, diminuiu a sua capacidade de interagir com a água. A concentração do óleo da borra de café que absorveu a menor quantidade de água foi a de 3% (m/m). Isto significa que possui uma maior resistência à água e consequentemente, maior durabilidade.

A perda de massa ocorre em função da quantidade de óleo vegetal usada na produção dos sabonetes, o que confere maior emoliência ao produto e maior probabilidade de desgaste durante o uso (BARBIZAN; FERREIRA e DIAS, 2013). Com isso, pode-se constatar que quanto maior a concentração de óleo na formulação do sabonete, maior a perda de massa por amolecimento.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que a borra de café oriunda do processamento do café, pode ser reaproveitada e sua composição lipídica incorporada na produção de sabonete. Os resultados dos ensaios de qualidade mostraram-se satisfatórios, porém alguns testes devem ser feitos adicionalmente, por exemplo, estabilidade à longo prazo, irritação dérmica, avaliação microbiológica, análise sensorial e de custo/benefício, para que o produto esteja apto a produção.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Liliam Gleicy de Souza Oliveira e ao Dr. Henrique Alves da Silva pelo apoio e à toda equipe do Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA por possibilitar o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ANVISA. **Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos: Uma Abordagem sobre os Ensaio Físicos e Químicos**. 1. ed. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2008. 120p.

BARBIZAN, F.; FERREIRA, E. C.; DIAS, I. L. T. Sabonete em barra produzido com de óleo de oliva (*Olea Europaea L.*) como proposta para o desenvolvimento de cosméticos verdes. **Revista de Biologia e Farmácia**, v. 9, n. 1, p. 116–127, 2013.

BIGHETTI, A. É.; DIAS, I. L. T.; FREITAS, G. F.; FRAZÃO, P. C. Desenvolvimento de sabonete em barra com óleo de buriti (*Mauritia flexuosa L.*). **Infarma – Ciências Farmacêuticas**, v. 20, n. 5–6, p. 10–16, 2008.

CAMPOS-VEGA, R.; LOARCA-PIÑA, G.; VERGARA-CASTAÑEDA, H. A.; OOMAH, B. D. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, n. 1, p. 24–36, 2015.

CARNEIRO, J. S. **Validade de métodos para determinação de umidade da castanha-do-Brasil**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Federal de Mato Grosso, Sinop, 2015.

DIEZ, M. A.; CARVALHO, G. S. C. **Aditivos para sabonetes em barra** | 2000. Oxiteno S/A Indústria e Comércio. São Paulo. Disponível em: <https://docgo.net/detail-doc.html?utm_source=aditivos-para-sabonetes>. Acesso em: 02 abr. 2019.

ESCOBAR, J. L.; ANDRIGHETTI, C. R.; RIBEIRO, E. B.; VALLADÃO, D. M. S. Desenvolvimento de sabonetes em barra contendo óleo de pequi (*Caryocar brasiliense Camb.*). **Scientific Electronic Archives**, v. 9, n. 2, p. 73–79, 2016.

MAGALHÃES, R. M. C. Reaproveitamento do resíduo de café por extração de compostos de interesse. Dissertação (Doutorado em Bioquímica Alimentar) – Universidade de Aveiro, Portugal, 2014.

MATOS, L. J. B. L.; COSTA, E.; LIMA, L. P.; FERNANDES, F. A. N. **Estudo comparativo da extração do óleo da borra de café**. In: Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, Maceió, p. 1–6, 2010.

SILVA, B. G.; PUGET, F. P. Sabão de sódio glicerinado: Produção com óleo residual de fritura. **Enciclopédia Biosfera**, v. 6, n. 11, p. 1–15, 2010.

WAGEMAKER, T. A. L. **Aplicação do óleo de café em formulações cosméticas: Avaliação da estabilidade e da eficácia fotoprotetora**. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ATIVIDADE BIOLÓGICA DO EXTRATO METANÓLICO DO EPICARPO DE *Theobroma grandiflorum*.

Pinheiro, W. ^{*1}, Mendonça, R. M². Guimarães, T. X³. e Nunez, C. V³.

¹Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Bacharelado em Química

²Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia de Materiais

³Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Laboratório de Bioprospecção e Biotecnologia

* williampinheiro1992@gmail.com

Palavras-chave: *Theobroma grandiflorum*, estudo fitoquímico, atividade biológica.

RESUMO

Neste trabalho foi dada continuidade à tese de Mendonça (2018), cujo trabalho desenvolvido foi para aplicação de extrato metanólico do epicarpo de *Theobroma grandiflorum* (Malvaceae) na dinâmica de cura de um polímero sintético. No presente trabalho foi realizado um estudo fitoquímico e avaliações das fases de *T. grandiflorum* quanto às atividades químicas e biológicas, tais como antioxidante, citotoxicidade e antimicrobiana. Foi realizado um levantamento bibliográfico da composição química de indivíduos do mesmo gênero do material vegetal em questão. O extrato hidrometanólico do material vegetal foi dividido em quatro fases: hexano (TgFHex), diclorometano (TgFDCM), acetato de etila (TgFACOEt) e Hidrometanólico (TgFHidro). A partir do fracionamento por coluna cromatográfica e análises por Cromatografia em Camada Delgada com aplicação de reveladores físicos e químicos da TgFACOEt do extrato hidrometanólico do epicarpo de *T. Grandiflorum*, obteve-se frações ricas em substâncias fenólicas, como as da classe dos flavonóides, mas não foi possível isolar os compostos para realizar a identificação estrutural. Nenhuma fase apresentou potencial antioxidante contra o radical livre DPPH, porém a fase TgFACOEt apresentou atividade moderada para o método Fe³⁺. A fase TgFDCM apresentou alto potencial citotóxico frente à *Artemia salina*. A fase hidrometanólica apresentou atividade contra os microrganismos *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Nocardia brasiliensis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Serratia marcescens* e *Pseudomonas fluorescens*. As fases TgFDCM, TgFACOEt e TgFHex apresentaram atividade apenas contra *Bacillus cereus*, *Klebsiella pneumoniae* e *Pseudomonas fluorescens*. Muitas das fases obtidas do extrato hidrometanólico do epicarpo de *T. grandiflorum* demonstraram atividades biológicas, o que aponta para importância do fracionamento do extrato biologicamente ativo, bem como daqueles quimicamente interessantes.

1 INTRODUÇÃO

Entre os vários gêneros vegetais dentro da biodiversidade de plantas existentes no Brasil, destaca-se aqui o gênero *Theobroma* pertencente à família Malvaceae com diversas espécies químicas oriundas do seu metabolismo secundário que podem ser obtidas através técnicas de extração. Dentro da família Malvaceae, as duas espécies que mais se destacam são o *Theobroma grandiflorum* e o *Theobroma cacao*, onde a espécie

T. grandiflorum, conhecida popularmente como cupuaçu, é amplamente apreciada e consumida deixando como resíduo uma grande quantidade de material vegetal proveniente de seu epicarpo (CAMPOS-VEGA et al., 2018; MATOS, 2009).

1.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO GÊNERO *Theobroma*

O *T. cacao* sem dúvida é a espécie mais estudada deste gênero. Campos-Vega et al. (2018) descreve a composição dos aminoácidos, açúcares, ácidos fenólicos, alguns flavonoides e diversas substâncias voláteis, como aldeídos, hidrocarbonetos, ésteres, cetonas e álcoois presentes no epicarpo. Silva et al. (2016) relatam a presença de cafeína, teobromina e teofilina extraídas de sementes de *T. cacao*. Cárdiz-Gurrea et al. (2014) relata a presença de procianidinas e proantocianidinas, enquanto Quijano e Pino (2007) relata a presença de acetatos, etanol, propanol, anisaldeído entre outras substâncias na polpa de *T. grandiflorum*.

Conhecendo a composição química do gênero *Theobroma*, espera-se encontrar no epicarpo de *T. grandiflorum* substâncias com potencial atividade biológica. Portanto, o presente trabalho buscou realizar a triagem fitoquímica e executar os testes de atividade biológica além de tentar identificar as estruturas isoladas do extrato metanólico do epicarpo de *T. grandiflorum*.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para Realização deste trabalho foram utilizados Moinho de facas, banho Maria, banho de ultrassom e estufas da marca Tecnal®, rota-evaporador (Fisatom®), destilador de água (Elga®), concentrador de amostra e liofilizador (Christ®) para preparar os extratos vegetais. Para o fracionamento e caracterização foram utilizados colunas e demais vidrarias, placas cromatográficas e reveladores químicos e físicos, reagentes adquiridos de diferentes marcas, Cromatógrafo líquido de alta eficiência – Shimadzu®; Espectrômetro de Massas, da marca Bruker Daltonics. Para os ensaios biológicos e químicos foram utilizados pipetas automáticas, vidrarias e reagentes de diversas marcas, leitor de Elisa (Thermo®), espectrofotômetro (Femto®), lupa (Olympus®), fluxo laminar (Pachane®), BOD e *shakers* (Tecnal®).

2.1 COLETA, OBTENÇÃO DOS E FRACIONAMENTO DOS EXTRATOS

O material vegetal (epicarpo do *T. grandiflorum*) foi cedido pela empresa Cupuama Ltda, do município de Careiro da várzea – AM. Isso foi higienizado e moído em moinho de bolas.

O material vegetal moído (2 kg) foi extraído com água/metanol em banho ultrassônico por 20 minutos sob a frequência de 40 KHz e temperatura ambiente por Mendonça (2018). Logo após a solução foi filtrada e concentrada em rotaevaporador à 40 °C e 65 rpm. O extrato bruto foi particionado com solventes em ordem crescente de polaridade, originando 4 fases codificadas como: Tgfhexano, TgfDCM, TgfAcOEt, Tgfhidro.

A fase AcOEt foi submetida a sucessivos fracionamentos em coluna aberta com diversas fases estacionárias, bem como reuniões de frações semelhantes, até se obter as frações de interesse para testes de atividade biológicas e caracterização.

2.2 ATIVIDADES BIOLÓGICAS E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Para os ensaios antibacterianos foram utilizadas tanto bactérias de interesse clínico ou do agro-negócio: *Bacillus cereus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Nocardia brasiliensis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Staphylococcus aureus* e *Serratia marcescens*. Os testes antibacterianos foram realizados segundo as metodologias de difusão em ágar. Considerou-se atividade baixa para halos < 6 mm, média para halos de inibição de 7 a 13 mm, e alta para halos de inibição > 13 mm (SILVEIRA et al., 2009).

O ensaio frente a *Artemia salina* foi realizado segundo a metodologia de Meyer (1982), com cistos previamente preparados segundo a metodologia de Melino et al. (2015).

Os procedimentos e leituras da atividade antioxidante foi realizada com DPPH e Fe⁺ conforme o método descrito por (MARTINS et al., 2014).

A caracterização da substância foi realizada com Espectrômetro de Massas, da marca Bruker Daltonics, modelos Amazon Speed com analisador “iontrap” e microTOF QII com analisador “Time-of-Flight” de alta resolução, ambos com fontes de ionização ESI e APCI. Para o processamento dos dados foram utilizados os softwares *ACD Labs*, *Chemdraw*, e as bancos de dados *Pubchem*, *ISI web of knowledge*, *Science Direct*, *Scifinder*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 FRACIONAMENTOS E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Os sucessivos fracionamentos resultaram nas seguintes frações (figura 1).

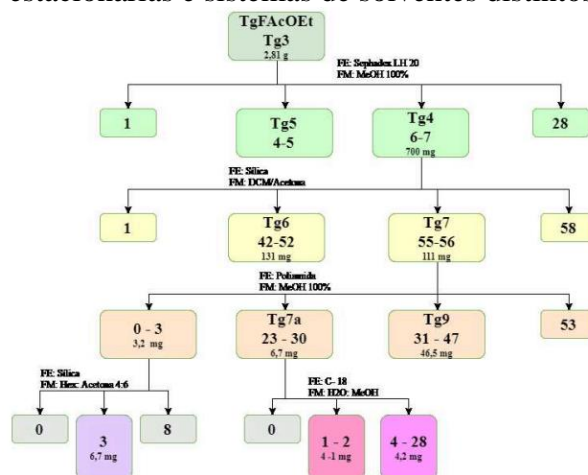
Dessas frações obtiveram-se as frações com maior grau de pureza denominadas Tg7a.1-2 com fluorescência azul brilhante em CCD revelada com NP/Peg e UV 365nm que pode ser indício de estruturas típicas em flavonoides. Em CCD revelada com FeCl₃ a luz visível ocorreu mancha com coloração marrom, podendo ser indício de Substâncias fenílicas (WAGNER; BLAT, 1996).

A análise por LC/MS mostrou um íon-molecular com m/z de 301.1416 na forma de [M+H]⁺ com T_r 9,2 minutos.

Através da técnica de ESI-MS modo positivo [M+H]⁺ foi determinado que a fragmentação do pico de interesse apresenta os seguintes fragmentos: 579, 515, 437, 395, 367, 314, 301, 279, 165 e 149, sendo que o íon m/z 301 é aduto do íon-molecular 279 gerando a perda de 22 uma.

Destaca-se aqui a presença do íon m/z 579.2941, o qual é amplamente associado na literatura aos dímeros de proantocianidina do tipo B na forma de $[M+H]^+$, a qual também é relatada no extrato da polpa *T. grandiflorum* por Córdiz-Guerra et al. (2014).

Figura 1 – Fracionamento sucessivo da fase TgFAcOet em diversas fases estacionárias e sistemas de solventes distintos.



Observa-se, no entanto, que não há a presença dos fragmentos de m/z 427, 371, 291 e 298, característicos da fragmentação para esta classe. De acordo com ROHR et al, 2000a, rotas alternativas de clivagem ocorrem devida às diferenças nas técnicas e equipamentos utilizados. O dímero proantocianidina B2 é relatado por Alcantara (2016) dentro da família Malvaceae, no extrato metanólico da casca de *Luehea ochrophylla*, fortalecendo o indício da presença dessa espécie química no epicarpo de cupuaçu, pertencente à mesma família. Dentro do Gênero *Theobroma*, Souza et al. (2015) relata a presença de proantocianidina B2 no extrato hidrometanólico das amêndoas de cacão, e na própria espécie *T. Grandiflorum*, Pugliese (2010) relata a presença da mesma substância no extrato hidrometanólico da polpa e das sementes liofilizadas.

A fração tg7a.4-28foi analisada por LC-MS, e foi constatado a presença de 5 picos. Entre os picos resultantes, destaca-se o pico 1 com tempo de retenção em 9,2 min, que apresenta abundância de fragmentos m/z 149, um indicador bastante conhecido de ftalatos mostrando também uma abundância relativa dos fragmentos m/z 279 e 205 de dibutilo ou octilo protonado de ésteres de ftalatos (GUO et al., 2016).

3.2 ESTUDO DAS ATIVIDADES BIOLÓGICAS

Estes resultados foram previamente publicados na tese de doutorado de Mendonça (2018), e os resultados são apresentados no presente trabalho.

Para a atividade antioxidante as fases TgFHex, TgFDCM e TgFHidro apresentaram equivalências de 43,66/11,36/18,86 respectivamente no método utilizando DPPH e 28,40/4,98/8,44 respectivamente no método usando Fe^{3+} /fenantrolina. Estes resultados mostram baixa atividade antioxidante destas fases, de acordo com resultados

de Martins et al. (2014). Por outro lado, a fase TgFACOEt apresentou o melhor resultado de atividade antioxidante no ensaio com Fe_{3+} /fenantrolina, com equivalência de 3,05.

Apesar da vasta riqueza de substâncias fenólicas descrita na literatura para *T. grandiflorum*, TgFACOEt e de vários dados obtidos anteriormente pelo LABB/INPA, o resultado mostrou-se inesperado. Devido ao alto teor de açúcares formadores de pectinas relatado por Campos-Vega (2018), entre outras substâncias com função de proteção física, o efeito sinérgico entre as moléculas com potencial antioxidante e as que não apresentam essa função resulta na variação da capacidade de captura do radical DPPH e de redução do íon Fe^{3+} apresentados nos resultados supracitados (CASANOVA; COSTA, 2017).

Para atividade antimicrobiana observa-se ao analisarmos os resultados dos halos de inibição que para *B. cereus*, *K. pneumoniae* e *P. fluorescens* todas as fases apresentaram atividade média entre 0,7 e 1,2, enquanto para o restante dos microrganismos apenas a fase TgFHidro apresentou essa faixa de atividade. A atividade antimicrobiana dos óleos essenciais está associada à presença de compostos fenólicos que interfere na permeabilidade e integridade da membrana celular das bactérias. O extrato do epicarpo do *T. grandiflorum* mostra atividade menor devido à menor quantidade de óleos essenciais obtida dessa parte do fruto e a maior quantidade de óleos essenciais livres de outras substâncias que se pode extrair da polpa (SANTUARIO et al., 2011).

Finalmente, para o teste de toxicidade frente a observa-se que a fase TgFHidro mostra-se sem toxicidade.

Devido à falta de massa das outras fases, apenas as fases TgFDCM e TgFHidro foram avaliados quanto à sua toxicidade sobre larvas do crustáceo *A. salina*.

Organismos marinhos como *A. salina* são influenciados por fatores abióticos podendo ser facilmente morta por alterações do ambiente, tais como variação de temperatura, luminosidade, concentração de oxigênio pH do meio, etc. o que pode interferir nos resultados do teste. Com intuito de se verificar a influência das fases na mortalidade dos organismos, foi realizado um tratamento estatístico ANOVA de fator único, onde pode-se afirmar que a concentração de extrato é responsável por 82,3% dos resultados de mortalidade, enquanto outros fatores como luminosidade, temperatura, oxigenação do meio, etc, contribuíram 17,7% para a mortalidade das lavas de *A. salina* (SOUZA; SIMIÃO-FERREIRA, 2015).

CONCLUSÕES

O estudo fitoquímico de *T. grandiflorum* indicou a presença do fragmento de m/z 579 amplamente associado à proantocianidina B2 utilizando a técnica ESI+MD no modo (M+H). A fase acetato mostrou atividade antioxidante moderada pelo método Fe_{3+} , indicando a presença de substância com potencial de redução de íons de ferro. A fase Hidrometanólica apresentou CL_{50} a 125 $\mu\text{g/mL}$, mostrando-se sem toxicidade. Todas as fases apresentaram atividade média frente às bactérias a *Bacillus cereus*, *Klebsiella pneumoniae* e *Pseudomonas fluorescens*. Estes resultados corroboram o potencial do epicarpo de *T. grandiflorum*, mostrando a necessidade de reaproveitá-lo e

usá-lo como matéria-prima para fins como aplicações na indústria de cosméticos, produtos farmacêuticos, de novos materiais, entre outras aplicações.

REFERÊNCIAS

ALCANTARA, A. F. C. *Estudos fitoquímicos, biológicos e dos efeitos da radiação gama na descontaminação microbiana e na integridade dos princípios ativos das cascas do caule de Luehea Ochrophylla Mart.* Tese (doutorado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais-Instituto de Ciências Exatas. Belo Horizonte. Minas Gerais. 2016.

CADIZ-GUERRA, M. L.; LOZANO-SANCHEZ, J.; COTRETERAS-GAMEZ, M.; LEGEAI-MALLET, L.; FERNANDEZ-ARROYO, S.; SEGURA-CARRETERO, A. Isolation, comprehensive characterization and antioxidant activities of Theobroma cacao extract. *Journal of Functional Foods*, v. 10, p. 485-498, 2014.

CAMPOS-VEGA, R.; NIETO-FIGUEROA, K. H.; OOMAH, B. D.; Cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk : Renew able source of bioactive compounds. *Trends in Food Science & Tecnology*. v. 81, p. 172 – 184, 2018.

CASANOVA, L. M.; COSTA, S. S. Interações Sinérgicas em Produtos Naturais: Potencial Terapêutico e Desafios. *Revista Virtual de Química*. V.9, n.2, p.575-595, 2017.

GOOS, P.; MEINTRUP, D. *Statistics With JMP Graphs, descriptive Statistics and Probability*. Chennai: John Wiley & Sons, 2015.

MARTINS, D.; FACHIN-ESPINAR, M. T.; OLIVEIRA, T. A.; LIMA, K. C. S.; CAVALCANTI, R. M.; TELES, B. r.; NUNEZ, C. V.; Tamizaje fitoquímico y evaluación de las actividades biológicas de Duroia macrophylla (Rubiaceae). *Journal of Pharmacy & Pharmacognosy Research*, v.2, p.158 – 171, 2014.

MENDONÇA, R. M. *Efeito da Adição de Pericarpo do Cupuaçu (Theobroma Grandiflorum) na Cinética de Cura de Resina Poliéster.* Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. p.49–55. Natal. Rio Grande do Norte. 2018.

MERINO, F.J.Z.1; OLIVEIRA, V.B.1; PAULA, C.S.2; CANSIAN, F.C.2; SOUZA, A.M.2; ZUCHETTO, M.2; HIROTA, B.C.K.2; DUARTE, A.F.S.1; KULIK, J.D.1; MIGUEL, M.D.2; MIGUEL, O.G.1. Análise fitoquímica, potencial antioxidante e toxicidade do extrato bruto etanólico e das frações da espécie Senecio westermanii Dusén frente à Artemia salina. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*. v.17, n.4, p.1031-1040, 2015.

MEYER, B. N. FERRIGNI, N. R.; PUTMAN, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NISHOLS D. E.; MACLAUGHLIN, J. L.; Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. *Journal of Medicinal Plant Research*. V.45, p. 31–34, 1982.

PUGLIESE, A. G. *Compostos fenólicos do cupuaçu (Theoboma grandiflorum) e do cupulate: composição e possíveis benefícios.* Dissertação (mestrado em Bromatologia).

Faculdade de ciências Farmacêuticas. Universidade de São Paulo. São Paulo. São Paulo. 2010.

QUIJANO, C. E.; PINO, J. A. Volatile compounds of copoazú (*Theobroma grandiflorum* Schumann) fruit. *Food Chemistry*, 104, p. 1123–1126, 2007.

ROHR, G.; MEIER, B.; STICHER, O. Evaluation of Different Detection Modes for the Analysis of Procyanidins in Leaves and Flowers of *Crataegus* spp. Part I. Diode Array and Electrochemical Detection. *Phytochemical Analysis*. v.11, p.113-120, 2000a.

ROHR, G.; RIGGIO, G.; MEIER, B.; STICHER, O. Evaluation of Different Detection Modes for the Analysis of Procyanidins in Leaves and Flowers of *Crataegus* spp. Part II. Liquid Chromatography–Mass Spectrometry. *Phytochemical Analysis*. v.11, p.113-120, 2000b.

SANTUARIO, D. F.; COSTA, M. M.; MABONI, G.; CAVALHEIRO, C. P.; SÁ, M. F.; POZZO, M. D.; ALVES, S. H.; FRIES, L. L. M.; Atividade antimicrobiana de óleos essenciais de condimentos frente a amostras de *Escherichia coli* isoladas de aves e bovinos. *Ciência Rural*. v.41, n.6, p.1051-1056, 2011.

SILVA, S. W.M.; SOUSA, R. S. R.; DIAS, W. A.; COSTA, E. L. N.; SOUZA, E. G.; ROGERS, H.; SOUZA, J. N. S.; *Avaliação De Alcaloides, Compostos Fenólicos E Capacidade Antioxidante Durante O Pré-Processamento de Cacau Amazônico (Theobroma cacao L. Var. Forasteiro) Proveniente de Três Mesorregiões do Estado do Pará*. 56º Congresso Brasileiro de Química. Belém, 2016.

SILVEIRA, L. M. S.; OLEA, R. S. G.; MESQUITA, J. S.; CRUZ, A. L. N.; MENDES, J. C. Metodologias de atividade antimicrobiana aplicadas a extratos de plantas: comparação entre duas técnicas de ágar difusão. *Revista Brasileira de Farmácia*. v.90, n.2, p.124-128, 2009.

SOUZA, M. C.; SIMIÃO-FERREIRA, J. INFLUÊNCIA DE FATORES AMBIENTAIS SOBRE AS COMUNIDADES DE MACROINVERTEBRADOS AQUÁTICOS EM LAGOAS DE INUNDAÇÃO DO RIO ARAGUAIA. *2º Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG*. Pirenópolis/Goiás 2015.

SOUZA, M. C.; SIMIÃO-FERREIRA, J. INFLUÊNCIA DE FATORES AMBIENTAIS SOBRE AS COMUNIDADES DE MACROINVERTEBRADOS AQUÁTICOS EM LAGOAS DE INUNDAÇÃO DO RIO ARAGUAIA. *2º Congresso de Ensino, Pesquisa e Extensão da UEG*. Pirenópolis/Goiás 2015.

WAGNER, H.; BLADT, S.; *Drug Analysis: A thin Layer Chromatography Atlas*. 2. ed. Munich: Springer, 1996.

ESTUDO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO IGARAPÉ DO MINDU - MANAUS/AM

Silva, T. A¹, Souza, J.V.B.², Monteiro, J.M.F³, Souza, É. S.¹

¹Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia Química.

²Laboratório de Micologia do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia

³Laboratório de Limnologia e Química da água do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia

**tads.eng16@uea.edu.br*

Palavras-chave: análise físico-química da água, qualidade da água, igarapé de Manaus.

RESUMO

O igarapé do Mindu possui cerca de 17 km de extensão em área urbana na cidade de Manaus (AM), tornando-se suscetível a contaminação por efluentes domésticos e industriais. O presente estudo teve como objetivo avaliar a contaminação do Igarapé do Mindu (localizado na cidade de Manaus – Amazonas) por efluentes. Foram realizadas análises físico-químicas de diferentes parâmetros de qualidade das águas previstos na Resolução nº 357/2005 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Foram feitas coletas em 3 pontos ao longo da extensão do igarapé e em 2 pontos dentro do Rio Negro. Todas as amostradas coletadas foram analisadas no local de coleta com uma sonda multiparamétrica (pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido). Em seguida, essas mesmas amostras foram levadas ao laboratório de Micologia do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA) para análise de DQO e nitrogênio por meio de kits comerciais. Observou-se que os parâmetros avaliados nas amostras de água do igarapé encontram-se em desacordo com o previsto na resolução CONAMA 357, pois os resultados apresentaram valores acima do permitido para: pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, nitrogênio e demanda química de oxigênio. Os parâmetros temperatura e turbidez apresentaram-se dentro dos valores estabelecidos.

1 INTRODUÇÃO

O igarapé do Mindu é caracterizado por solos arenosos e argilosos e pobres em nutrientes e é um dos principais cursos de água da cidade de Manaus (FILHO E WALKER, 2001). Sua nascente está situada na zona leste do município, cujas coordenadas são: 03°01'07.31"S 59°55'.84"W, no bairro Jorge Teixeira, fazendo fronteira com os bairros Cidade de Deus, Tancredo Neves e com a Reserva Florestal Adolpho Ducke. Seu curso é constituído por vários corpos d'água, por exemplo: Goiabinha, Geladinho e Aleixo (SEMMA, 2008). Segue por aproximadamente 17 km, percorrendo e delimitando diversos bairros, até chegar à sua foz, na confluência com o Igarapé Cachoeira Grande, que após aproximadamente 2 km, recebe o nome de Igarapé do São Raimundo, cuja foz é no Rio Negro; a coordenada geográfica da foz é: 3°07'44.74"S 60°02'05.04"W.

Até a década de 60, este igarapé era utilizado pela população para atividades recreativas e domésticas além de ser fonte natural para consumo. No entanto, a partir da

década de 70, o estado do Amazonas engajou-se na proposta do modelo de desenvolvimento da Zona Franca de Manaus (ZFM). A partir de então Manaus, sofreu com uma infraestrutura urbana deficiente: no que se refere ao esgotamento sanitário, apenas 11,20% é coletado e cerca de 4% do esgoto sanitário é tratado (IBGE, 2011). Como consequência, os igarapés que cortam a cidade recebem um grande volume de esgoto doméstico lançados nas suas águas, práticas predatórias decorrentes da falta de educação da população, orientadas pelo interesse econômico ou desinteresse político (MACHADO, 2012).

Para a caracterização da qualidade das águas de um curso d'água, são estabelecidos diversos parâmetros. Esses parâmetros são indicadores da qualidade da água e constituem impurezas quando alcançam valores superiores aos estabelecidos para determinado uso. Os principais indicadores da qualidade da água são os aspectos físicos como: a temperatura, que é a medida do grau de agitação das moléculas, a turbidez que é a medida da matéria em suspensão na água e a condutividade elétrica que mede a capacidade da água em conduzir corrente elétrica. Os aspectos químicos como: pH (Potencial hidrogeniônico) que varia de 7 a 14; indica se uma água é ácida (pH inferior a 7), neutra (pH igual a 7) ou alcalina (pH maior do que 7). Assim como o Nitrogênio, que pode estar presente na água sob várias formas como amônia, nitrito ou nitrato; é um elemento indispensável ao crescimento de algas, mas, em excesso, pode ocasionar um exagerado desenvolvimento desses organismos, fenômeno chamado de eutrofização. O oxigênio dissolvido (OD) é indispensável aos organismos aeróbios, águas com baixos teores de oxigênio dissolvido indicam alto grau de matéria orgânica. E a Demanda Química de oxigênio (DQO) que é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica.

A relevância deste trabalho está em mostrar a atual situação da qualidade das águas do igarapé do Mindu, através de suas características físico-químicas, analisando parâmetros como: pH, temperatura, condutividade elétrica, turbidez, Oxigênio Dissolvido, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Compostos Nitrogenados.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

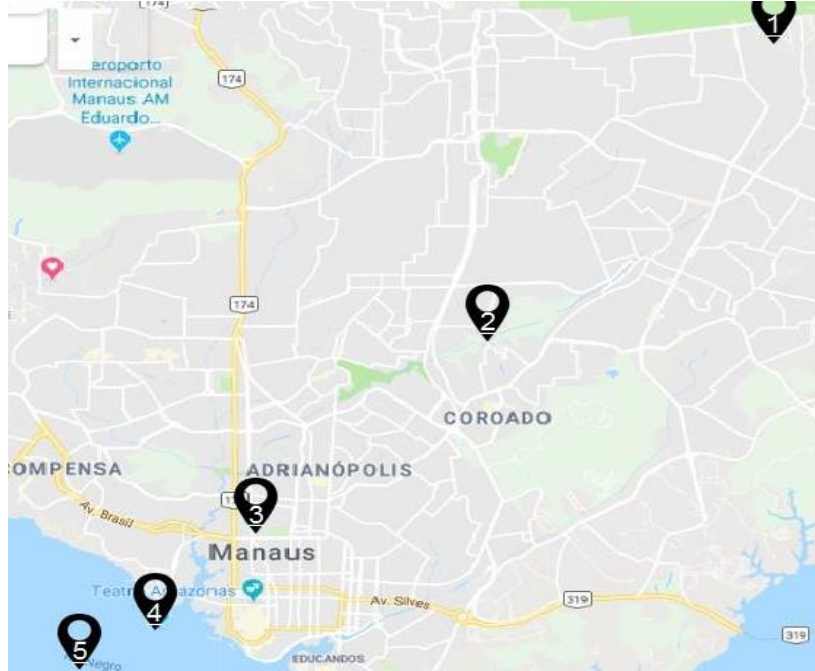
As coletas foram feitas em três pontos por toda a extensão do Igarapé e dois pontos dentro do Rio Negro. Sendo o 1º, 2º e 3º dentro da cidade de Manaus, o 4º a 200m da foz e o 5º a 2000m da foz, como demonstrado na Figura 1:

Os pontos escolhidos e suas coordenadas foram:

1. R. São Cristovão - Jorge Teixeira (°01'27.8"S 59°55'54.3"W);
2. R. Waldemar Jardim Maués, 2-490 – Aleixo (3°04'28.4"S 59°58'57.7"W);
3. Av. Alvaro Maia, 40 - Santo Antônio (3°06'58.4"S 60°02'01.5"W);
4. Rio Negro- aprox. 200m da margem (3°08'09.4"S 60°02'23.7"W);
5. Rio Negro- aprox. 2000m da margem (3°08'36.0"S 60°03'11.4"W).

A escolha dos pontos de coleta de material para análise foi realizada de modo a observar independência em suas características.

Figura 1 – Pontos de coleta das amostras de água do Igarapé do Mindu



Fonte: Google Maps (2019)

2.1 PERÍODO DE COLETA

A coleta foi realizada no dia 24 de abril de 2019. Nesse período, o Rio Negro encontrava-se no período de “cheia” com uma cota de 27,6m de profundidade.

2.2 COLETAS DAS AMOSTRAS

As amostras de água utilizadas para as análises físico-químicas de cada ponto foram coletadas em frascos de polietileno com capacidade de 1000 mL, previamente limpos e esterilizados, devidamente identificados e acondicionados em uma caixa térmica.

2.3 ANÁLISES EM CAMPO

Com uma sonda multiparamétrica (Sonda Multi-Sensor.Hanna) foram feitas as análises de alguns parâmetros imediatos em campo como: pH, temperatura, condutividade e concentração de oxigênio. Já as análises de turbidez foram realizadas com auxílio de um Turbidímetro de modelo Orbeco Hellige. Utilizou-se como base a NBR 9898 para coletas em campo. No ponto um, onde o ambiente apresentava águas superficiais, a amostragem foi realizada manualmente no córrego, utilizando luvas, o frasco de polietileno e a sonda. Já em lugares mais profundos, como os pontos dois, três, quatro e cinco, foi-se necessário utilizar um Amostrador de Kemmerer. Em seguida, foram transferidas as amostras para os frascos e feitas as leituras com a sonda multiparamétrica.

2.4 ANÁLISES EM LABORATÓRIO

As análises de Demanda Química de Oxigênio e Nitrogênio total foram realizadas com Kits comerciais (Alfakit) espectrofotométricos, seguindo as orientações e metodologias do fabricante. Conforme especificado, o método para determinação de demanda química de oxigênio foi por oxidação com dicromato e para a determinação de Nitrogênio foi pelo método de digestão por persulfato.

2.4.1 Curvas de Calibração de DQO E Nitrogênio Total

Plotou-se, com auxílio do programa Microsoft Excel, uma curva de calibração de soluções padrão conhecidos previamente preparadas *versus* absorbâncias dessas soluções lidas em um espectrofotômetro (700 plus- FEMTO) tanto para Demanda Química de oxigênio, quanto para Nitrogênio total. Dessa forma, obteve-se uma equação de reta, e a partir delas foi possível encontrar uma relação para determinar qualquer concentração de DQO e Nitrogênio total.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises feitas em campo encontram-se descritos na Tabela 1:

Tabela 1 – Resultados de PH, T (°C), OD (mg/L), C.E (uS/cm) e Turb. (NTU) das amostras de água coletadas nos cinco pontos do Igarapé do Mindu.

Parâmetros	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
PH	6,44	7,07	6,16	4,91	4,81
T (°C)	27	27	28	29	29,6
OD (mg/L)	3,2	0	0	6,5	6,6
C.E (uS/cm)	106,8	330	47,2	12,1	12,2
Turb. (NTU)	9,7	3,54	3,9	3,11	3,5

Os resultados das análises feitas em laboratório encontram-se descritos na Tabela 2.

O parâmetro de temperatura apresentou-se dentro das especificações da Resolução 357 CONAMA. Os valores de pH das amostras analisadas foram: 6,44; 7,07; 6,16; 4,91; 4,81. Esses resultados demonstram conformidade com a resolução 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2005) para águas doces, classe II, que preconiza valores de pH entre 6,00 e 9,00. Contudo, as águas naturais da região de Manaus são águas pretas, devido às suas características, com valores de pH de 3,00 a 5,00 (CLETO F; WALKER 2001 APUD

SANTANA G.P; BARRONCAS, 2007) com isso, o resultado encontrado nos pontos dentro de Manaus (1,2 e 3) estão fora das especificações.

Tabela 2 – Resultados de DQO (mg/L) e Nitrogênio total (NO₃) (mg/L) das amostras de água coletadas nos cinco pontos do Igarapé do Mindu.

Parâmetros	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
DQO (mg/L)	147,9±58	321,2±107	402,37±15 1	207,87±55	396,8±91
Nitrogênio total (NO ₃) (mg/L)	0,54±0,4	1,06±0,2	0,11±0,08	0,22±0,06	0,14±0,03

Os valores das condutividades elétricas encontrados foram: 106,8; 330; 47,2; 12,1; 12,2. De acordo com a classificação de (BRINGEL, 1986) a faixa de condutividade (C.E. µS/cm) encontrada nas águas do igarapé do Mindu variam entre 11,0 e 90,0. Dessa forma, pelo menos em dois pontos dentro da cidade de Manaus, o resultado encontrado está muito elevado, o que indica alta concentração de contaminantes de despejos ao longo do igarapé.

Os valores de oxigênio dissolvido, em mg/L, encontrados foram: 3,2; 0; 0; 6,5; 6,6. Segundo (BRINGEL, 1986), o OD no Mindu varia de 2,00 mg/L a 6,00 mg/L. Dessa forma, dentro da Cidade, apenas a nascente encontra-se dentro do padrão regular, assim como os pontos 5 e 6 localizados dentro do Rio Negro. No entanto, o ponto localizado na nascente está abaixo do que estabelece a Resolução CONAMA 357/2005 para águas doces classe II (≥ 5 mg/L). Logo, indica entrada elevada de matéria orgânica desde o início do igarapé.

Os valores de turbidez encontrados em NTU foram: 9,7; 3,54; 3,9; 3,11; 3,5. De acordo com a Resolução 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2005) para águas doces classe II, a turbidez deve estar em até 100 NTU, este parâmetro revela maior ou menor presença de sólidos em suspensão. Os resultados encontraram-se dentro das especificações.

Quanto ao Nitrogênio total (NO₃), os resultados em mg/L encontrados foram: 0,54±0,4; 1,06±0,2; 0,11±0,08; 0,22±0,06; 0,14±0,03. De acordo com a resolução, o valor máximo permitido é de 0,70 mg/L, dessa forma, o igarapé encontra-se, em alguns pontos, fora das especificações, o que pode acarretar segundo (MACHADO, 2012), eutrofização e diminuição do oxigênio dissolvido nos corpos hídricos.

Os valores de demanda química de oxigênio encontrados foram: 147,9±58; 321,2±107; 402,37±151; 207,87±55; 396,8±91. A legislação não possui parâmetros de comparação para a demanda química de oxigênio. Porém, os dados demonstram elevado consumo de oxigênio para degradar a matéria orgânica presente no meio aquático.

Os resultados dos parâmetros analisados demonstraram que a forte influência das atividades antrópicas derivadas da ocupação desordenada das margens do igarapé do

Mindu e a consequente geração de efluentes industriais e domésticos sem tratamento lançados nas águas do igarapé, estão influenciando na qualidade de suas águas. No entanto, foi observado também que, mesmo com toda a influência antropológica, o Rio Negro ainda não está sendo consideravelmente impactado.

CONCLUSÕES

Após as análises dos parâmetros físico-químicos das amostras de água do Igarapé do Mindu e comparação com as especificações vigentes, pode-se concluir que os valores de pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido (OD), demanda química de oxigênio (DQO) e Nitrogênio total (NO₃) apresentam não conformidade com as normas estabelecidas. Apenas temperatura e turbidez demonstraram valores dentro das especificações.

AGRADECIMENTOS

Gratidões eternas à Deus, à minha família, aos meus orientadores queridos que tanto me ensinaram e me ajudaram nessa trajetória. Aos ICs, técnicos, mestrandos e doutorandos do Laboratório de Micologia e Laboratório de Limnologia e Química da água do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA). Por último, e não menos importante, à UEA e FAPEAM pela disponibilidade da bolsa e por incentivar jovens universitários a seguir esse mundo incrível da pesquisa.

REFERÊNCIAS

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005.

BRINGEL, Sérgio Roberto Bulcão. Estudo do nível de poluição nos igarapés do Quarenta e do Parque Dez de Novembro. Manaus. **Relatório técnico**. UTAM, 1986.

CLETO FILHO, S.E.N.; WALKER, I. **Efeitos da ocupação urbana sobre a macrofauna de invertebrados aquáticos de um igarapé da cidade de Manaus /AM - Amazônia Central**. Acta Amazonica, 31 (1); 69:89. 2001; **Atlas de Saneamento 2011**. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

MACHADO, Ana Lúcia Soares. **A Educação Ambiental para Gestão Sustentável da Água: Estudo de Caso do Igarapé do Mindu - Manaus, AM**. Tese (Doutorado em Desenvolvimento Sustentável). Universidade de Brasília, 2012;

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS - MMA/SRH. **Caderno Regional Região Hidrográfica Amazônica**, Relatório Único. BRA/OEA/01/002 – SRH/MMA, 2006;

SDS - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável (SDS) por meio do Centro Estadual de Unidades de Conservação (Ceuc). **Unidades de Conservação no Amazonas: estratégia para a conservação da biodiversidade e**

Modelo de Desenvolvimento Sustentavel. 11/mai/2011. Disponível em <
<http://www.sds.am.gov.br>>. Acesso em out. 2019;

SEMMA – Secretaria Municipal Meio Ambiente. CAPR – **Coordenação de Áreas Protegidas. Plano de Manejo do Parque Municipal do Mindu**, Relatório Final. Manaus, 2008.

PRODUÇÃO DE BIOFLOCULANTE A PARTIR DA CASCA DO FRUTO DO INGA-CIPÓ (*Inga Edulis Martius*) PARA O CONTROLE DO ÍNDICE DE TURBIDEZ EM TRATAMENTO DE ÁGUA

Silva, M. D. C ^{*1}, Silva, O C ². e Velasco, M. F ³

^{1,2} *Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química*

³ *Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Biológicas, Pós-Graduação em Biotecnologia.*

* *michael.douglas-@live.com*

Palavras-chave: Ingá-cipó, floculante, taninos.

RESUMO

O fruto *Inga edulis* Martius, conhecido popularmente como ingá-cipó, tipicamente amazônico, possuindo frutos longos e sabor adocicado muito apreciado por animais silvestres e populações locais. Devido às características intrínsecas presentes na casca, caroço e polpa, diversos estudos têm sido desenvolvidos no sentido de aprimorar o processamento do mesmo e catalisar o seu promissor uso industrial. Dentre inúmeras aplicações, o uso de insumos naturais no tratamento de efluentes tem sido muito visado, por permitir o aproveitamento da biodiversidade local, enquanto propõe novas soluções para o desenvolvimento socioeconômico da região. Neste sentido, o desenvolvimento de novos floculantes derivados de matérias primas naturais vem crescendo gradativamente, sendo que muitos deles baseiam-se em materiais derivados de resíduos de frutas regionais. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo produzir um biofloculante a partir do extrato aquoso de taninos retirados da casca do fruto do ingá-cipó. O processo de extração por infusão permitiu a obtenção de 47% de rendimento final do extrato aquoso. Testes qualitativos indicaram a presença de taninos do tipo condensado, evidenciados pela mudança da coloração de marrom para verde do extrato em contato com o reagente Cloreto Férrico. O extrato apresentou um percentual de 32,63% de taninos para cada 100 mL de extrato. O biofloculante produzido apresentou uma remoção de turbidez eficiente nas dosagens analisadas removendo 95% de turbidez nas amostras analisadas.

1 INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de se desenvolver novas tecnologias apropriadas à remoção de poluentes oriundos de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, gerados pela ação do homem, tem impulsionado a pesquisa científica no sentido de minimizar os danos causados ao meio ambiente (MANGRICH et al., 2013).

Neste cenário, a contaminação química da água a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos, ânions, entre outros, desencadeou o desenvolvimento de métodos eficientes e econômicos no intuito de remover esses poluentes. Por causa disto, o desenvolvimento de novos coagulantes e floculantes naturais, biodegradáveis, vêm ganhando cada vez mais espaços nos centros

de pesquisas, como uma tecnologia ambiental, que segue o conceito de materiais *eco friendly*, que são projetados para causar o menor dano ambiental possível; e estão alinhados aos princípios da química verde propostos na década de 90 (LIMA, 2018). Portanto, muitos deles, inclusive, baseiam-se em materiais derivados de resíduos de frutas e subprodutos da indústria alimentícia.

Neste contexto de busca por produtos para tratamento de água que sejam menos danosos ao meio ambiente, surgiram os coagulantes naturais, obtidos a partir de taninos, que tem adquirido destaque na sua aplicação como coagulante natural para tratamento de efluentes líquidos. Os taninos são compostos fenólicos presentes na maioria das plantas, que podem ter sua concentração variando de acordo com os tecidos vegetais, bem como em função da idade e tamanho da planta, da parte coletada, da época ou, ainda, do local de coleta (MONTEIRO et al., 2005).

No setor de saneamento básico, os taninos são aproveitados como constituintes de coagulantes e floculantes poliméricos catiônicos, utilizados na clarificação de águas para consumo e no tratamento de efluentes industriais. Esta aplicação é devida a sua capacidade de neutralizar cargas superficiais de partículas coloidais em suspensão, promovendo sua aglomeração e a sedimentação (LIMA, 2018).

Assim, a utilização de matérias primas ricas em taninos vegetais pode constituir uma alternativa para tratamento de água, capaz de alcançar eficiência melhor ou igual àquela proporcionada pelos coagulantes químicos. E, por se tratar de um material orgânico, os impactos negativos podem ser minimizados quando comparados aos coagulantes químicos. Entretanto, ainda são poucos os estudos nesse sentido, e menos ainda utilizando as cascas de frutos amazônicos (VELASCO, 2017).

O Ingá-cipó é uma leguminosa arbórea da subfamília Mimosoideae, nativa da América Tropical, e amplamente cultivada pela população local por fornecer fruto comestível, madeira boa para lenha, como árvore de sombra, e mais recentemente como componente agroflorestal. A casca é rica em tanino e serve para curtume (PRANCE e SILVA, 1975). Falcão e Clement, (2000) afirmam que o fruto é constituído por 53% de casca, 24% de sementes e 22±4% de polpa.

Este trabalho versa sobre a importância de sintetizar e caracterizar um biofloculante a partir da casca do fruto do ingá-cipó (*Inga edulis* Martius), visando uma solução alternativa para o tratamento de água, no controle de turbidez. O objetivo desta pesquisa foi produzir e avaliar a eficiência de um biofloculante, a partir dos taninos extraídos da casca do fruto do Ingá-cipó (*Inga edulis* Martius).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Controle de Qualidade da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas – LCQ/FT/UFAM.

As amostras utilizadas foram obtidas na Feira da Manaus Moderna, localizada no centro da cidade de Manaus-AM. Foram utilizados frutos de Ingá-cipó (*Inga edulis* Martius) com o mesmo grau de amadurecimento, assim como tamanho e forma similares.

As amostras foram submetidas a pré-tratamento, onde foram selecionadas as cascas mais maduras, que passaram por um processo de raspagem manual, lavadas em água corrente e colocadas para secagem durante 30 dias corridos, In natura, ao ar livre no laboratório a temperatura ambiente de 24°C até que toda a sua casca ficasse marrom escura. Por fim, tiveram o seu tamanho reduzido em pedaços menores para, na etapa seguinte, aumentar sua superfície de contato com o solvente. O extrato foi obtido por infusão utilizando-se como solvente água destilada. As análises qualitativa e quantitativa sobre a presença de taninos no extrato foram realizadas seguindo a metodologia disposta pela sociedade brasileira de farmacognosia – SBFgonosia.

Para a análise qualitativa utilizou-se o método colorimétrico com o reagente Cloreto Férrico. Para tanto, em um tubo de ensaio adicionou-se 2 mL do extrato aquoso diluído em 10 mL de água destilada e adicionou-se 4 gotas da solução de Cloreto Férrico, onde observou-se a mudança de coloração. A cor azul para taninos hidrolisáveis ou gálico e a cor verde para taninos condensados ou catéquicos. Para a análise quantitativa utilizou-se a metodologia adaptada descrita por Velasco (2017). Construiu-se uma curva padrão variando a concentração de Ácido Tânico entre 0,01 mg/mL a 0,09 mg/mL. Para a leitura da absorvância utilizou-se espectrofotômetro digital 35/D Coleman e cubeta de quartzo, em um comprimento de onda –760 nm.

Os dados da curva foram submetidos à análise de regressão linear, sendo calculada a equação da reta (Equação 1) com $R^2 = 0,9833$.

$$y = 20,545x - 0,0085 \quad (1)$$

Onde,

y – Absorvância;

x - concentração de mgAT/mL.

Para obtenção do biofloculante foi utilizada a reação clássica de Mannich, que consiste em reagir um formaldeído com cloreto de amônia, utilizando-se ácido clorídrico como catalisador e produzindo o cloreto de imínio, conhecido como Base de Mannich, caracterizada pela coloração amarelada. Em seguida, adicionou-se o extrato aquoso de taninos extraídos da casca do ingá-cipó, ocorrendo, portanto, a formação do tanato quaternário de amônio. A reação ocorreu em um sistema fechado, sob constante agitação e temperatura elevada. Após o final da reação o biofloculante foi armazenado sob refrigeração. Para avaliar a qualidade e efetividade do biofloculante obtido, foram coletadas amostras de água bruta proveniente do Igarapé do Mindu, sendo o ponto da coleta situado no parque Ponte dos Bilhares, na cidade de Manaus-AM.

As análises de floculação foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Tecnologia da Universidade Federal do Amazonas – LS/FT/UFAM. Os ensaios foram realizados em equipamento Jar-Test modelo FlocControl IV e marca PoliControl. Para tanto, cinco amostras foram preparadas adicionando-se 800 mL de água bruta, com a seguinte variação de concentração de biofloculante: 0,6 mL; 0,8 mL; 1,0 mL; 1,2 mL; e 1,4 mL. Os ensaios foram realizados sob agitação, com velocidade rápida de 140 RPM, durante 2 min, para que ocorresse a distribuição do biofloculante por toda a amostra. Em seguida, reduziu a velocidade para 40 RPM, permanecendo sob agitação

durante 30 min, para que se obtivesse a agregação dos flocos e, por fim, deixou-se em processo de decantação por 20 min. A eficiência do biofloculante foi avaliada através do parâmetro de Turbidez das amostras (Equação 2).

$$E = \frac{T_i - T_f}{T_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

T_i - Turbidez inicial

T_f - Turbidez final

E - Eficiência.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

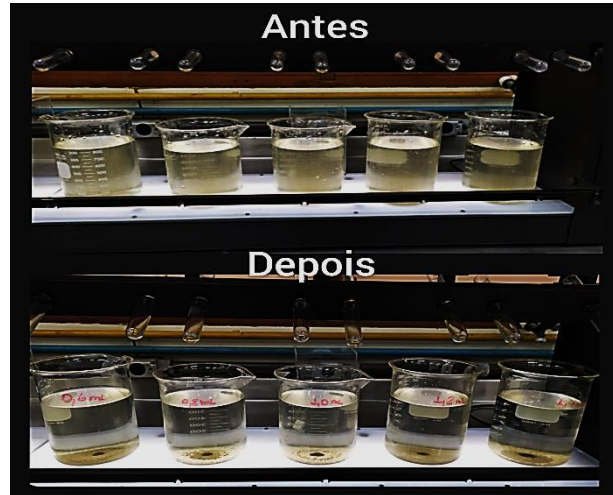
No processo de extração por infusão, o rendimento final do extrato foi baixo, permitindo a obtenção de 47% de rendimento de extrato aquoso. A casca do ingá cipó absorve uma grande quantidade de água. O extrato final obtido, após filtração, apresentou uma cor aparente marrom intensa. O teste qualitativo indicou a presença de taninos do tipo condensado, evidenciado pela mudança da coloração marrom para verde do extrato obtido, quando em contato com o reagente Cloreto Férrico.

A partir da regressão linear da curva de calibração, foi possível obter a equação da reta utilizada para quantificar o teor de taninos expressos em fenóis totais. Após a leitura da absorbância das amostras obteve-se o resultado quantitativo expressos em gramas de Ácido Tânico por mL de extrato. O extrato apresentou um percentual de 32,63% de taninos para cada 100 mL de amostra.

O percentual de taninos encontrado nesta pesquisa permitiu a produção do biofloculantes e, além disso, evidenciou que a quantidade de taninos obtidos apresenta um valor intermediário, quando comparado a resultados provenientes de outros frutos citados na literatura, utilizando-se a água destilada como solvente. Lima et al. (2014), avaliaram o teor de taninos do angico, jurema-preta e jurema vermelha, encontrando os valores de 11,89%, 17,74% e 18,11%, respectivamente. Velasco (2017) avaliou o teor de taninos em caroços de Açaí e encontrou 30,47%, utilizando também a água destilada como solvente.

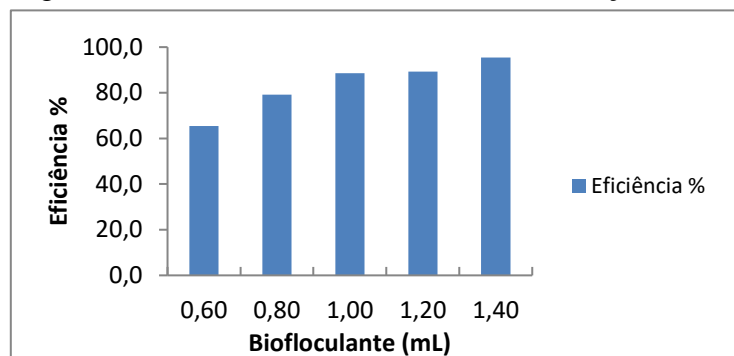
O processo reacional para a obtenção do biofloculante se dá em duas etapas: a primeira é a formação Cloreto de Imínio, ou Base de Mannich, apresentando uma coloração amarelada, indicativa de que todos os reagentes foram consumidos; e a segunda etapa é a adição do extrato aquoso de taninos, que deve permanecer sob constante agitação em um sistema reacional fechado, para evitar a perda de gases no processo (VELASCO, 2017). As amostras de água foram analisadas antes e depois do tratamento com o biofloculante, com o intuito de obter-se uma comparação que permitisse visualizar a redução de Turbidez (Figura 1)

Figura 1- Processo de Floculação antes e depois da dosagem do Biofloculante.



A figura 2 apresenta o percentual de eficiência da ação do biofloculante para reduzir a Turbidez das amostras.

Figura 2 - Eficiência do biofloculante na remoção da Turbidez.



Na figura 2 acima é possível observar que a eficiência da redução da Turbidez da amostra analisada é diretamente proporcional ao aumento da dosagem do biofloculante produzido. A máxima redução de Turbidez apresentou percentual de 95,5%, com a dosagem de 1,4 mL do biofloculante. Contudo, houve uma pequena alteração do pH da amostra inicial, além da formação de flocos menores.

Para as faixas de dosagem entre 0,8 mL e 1,0 mL foram obtidas reduções de Turbidez com percentuais de 88%, sem apresentar alterações significativas do pH e com a formação de flocos maiores, o que viabiliza o uso da dosagem do biofloculante neste tipo de amostragem.

Arantes et al. (2014) avaliaram em sua pesquisa o uso da Moringa oleífera como alternativa natural para a remoção de turbidez obtendo uma eficiência de remoção de 96% a 99%. Sánchez-Martín et al. (2009) utilizaram o tanino industrial (TANFLOC) como

floculante para água superficial de rio, com turbidez na faixa de 20 a 120 NTU e conseguiram uma remoção de turbidez de 99%.

Diaz et al. (1999) pesquisaram sobre o uso de duas plantas indígenas como possíveis coagulantes naturais para águas de abastecimento resultando em eficiências de remoção de turbidez de 95% para *Cactus latifaria* e aproximadamente 85% para Algaroba (*Prosopis juliflora* (Swartz) DC).

Zhang et al. (2006) avaliaram o figo da Índia (*Opuntia ficus indica* (L.) Mill) quanto à capacidade de redução de turbidez de amostras de água do mar, de rio e residuais, obtendo-se redução de 94% da turbidez.

Abidin et al. (2013) investigaram a utilização do extrato das sementes de pinhão manso no tratamento de águas sintéticas preparadas e os resultados mostraram que para o biocoagulante avaliado quanto maior a turbidez inicial, maior a eficiência de remoção, podendo alcançar até 99,4% em meios fortemente ácidos.

CONCLUSÕES

O aproveitamento da casca do Ingá-cipó, que se trata da maior parte do fruto, acaba tornando uma fonte alternativa de taninos mesmo que apresentando um percentual inferior a principal fonte de taninos utilizada em escala industrial atualmente.

Pesquisas relacionadas a biofloculantes acabam tornando uma área promissora na indústria por se tratar de uma opção sustentável e tornar possível o reaproveitamento de resíduos.

O biofloculante produzido a partir do extrato aquoso da casca do Ingá-cipó (*Ingá Edulis Martius*), quando aplicado ao tratamento de água bruta, apresentou eficiência na remoção da turbidez e em comparação a outros produtos naturais voltados para o tratamento de água mostrou-se satisfatório. O biofloculante foi capaz de remover 95% da turbidez das amostras analisadas, o que pode viabilizar futuros trabalhos relacionados ao uso deste biofloculante.

REFERÊNCIAS

ABIDIN, Z. Z.; SHAMSUDIN, N. S. M.; MADEHI, N.; SOBRI, S. Optimisation of a method to extract the active coagulant agent from *Jatropha curcas* seeds for use in turbidity removal. **Industrial Crops and Products**, 2013.

ANDRADE, B.G. CARNEIRO, A. de C.O.; VITAL, B.R.; SOUZA, de A. L.; COELHO, D.J. da S. Determinação do potencial tanífero em povoamentos de angico. **Ciência da Madeira (Braz. J. Wood Sci.)**, Pelotas, v.04, n.02, p. 139-151, novembro de 2013.

DIAZ, A.; RINCON, N.; ESCORIHUELA, A.; FERNANDEZ, N.; CHACIN, E.; FORSTER, C. F. A preliminary evaluation of turbidity removal by natural coagulants indigenous to Venezuela. **Process Biochemistry** 1999, 35, 391.

FALCÃO, M.A.; CLEMENT, C.R. Fenologia e produtividade do ingá-cipó (*Ingá edulis*) na Amazônia Central. **Acta amazônica**, v.30, n.2, p.173-180, 2000. Disponível em: <<http://acta.inpa.gov.br/fasciculos/30-2/PDF/v30n2a01.pdf>>. Acesso em: 12 outubro de 2019.

LIMA, R. N. Produtos Naturais utilizados como coagulantes e floculantes para tratamento de águas: uma revisão sobre benefícios e potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, 2018

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; LARAUJO, E.; AMORIM, E. L.C. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892, 2005.

MANGRICH, A. S.; DOUMER, M. E.; MALLMANN, A. S.; WOLF, C. R.; Química Verde no Tratamento de Águas: Uso de Floculante Derivado de Tanino de *Acácia mearnsii* - **Rev. Virtual Química**, 2014, 6 (1), 2-15. Data de publicação na Web: 17 de julho de 2013.

PRANCE, G. T.; SILVA, M. F. Árvores de Manaus. **Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia**. 312 p. 1975.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE FARMACOGNOSIA. - **Apostila de Aula Prática da Farmacognosia UEL**. Disponível em <<http://www.sbfgnosia.org.br/Ensino/taninos.html>>. Acesso em: 22 de out. de 2019.

VELASCO, M.F. Obtenção de um floculante vegetal catiônico a partir de taninos extraídos dos resíduos sólidos da produção de açaí no estado do Pará. **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Meio Ambiente, Belém, 2017.

ZHANG, J.; ZHANG, F.; LUO, Y.; YANG, H. A preliminary study on cactus as coagulant in water treatment. **Process Biochemistry** 2006,

REOLOGIA DO CONCENTRADO DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum schum*)

Marinho, V.M.*¹, Melo, F.S¹, Santos, C.H.B¹, Seixas, G.C¹, Cardoso, D.N.P² e Santos, W. G¹.

¹Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Ciências Agrárias, Curso de Engenharia de Alimentos

²Universidade Federal do Pará, Faculdade de Tecnologia

* vanessadesouzamarinho@gmail.com

Palavras-chave: concentrado de cupuaçu, reologia de alimentos, modelagem reológica

RESUMO

A funcionalidade e a composição de uma variedade de frutas tropicais encontradas na região Amazônica geram grande interesse dos consumidores locais e externos, haja vista que esta localidade possui condições edafoclimáticas diferenciadas, possibilitando a presença e o cultivo de espécies muito apreciadas. Neste trabalho foi realizada a análise do concentrado da polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum schum*), pois os concentrados de frutas, sejam em forma congelada ou líquida, hoje são opções viáveis tanto para o consumidor, quanto para o produtor, pois oferece um acervo de opções onde esses produtos podem ser utilizados como matéria-prima, gerando uma alta demanda, a polpa foi fornecida por uma empresa local, com o objetivo de comparar os resultados obtidos com a literatura relacionada e com os parâmetros estabelecidos pela legislação. Verificaram-se os dados sobre o concentrado de cupuaçu obtido no qual foram ajustados aos modelos reológicos de Bingham, Herschel-Bulkley, Ostwald-de-Waele e Casson. Verificou-se que o modelo de Herschel-Bulkley, adequou-se melhor aos dados experimentais, com resultados que mostraram convergente para o concentrado. Os concentrados de cupuaçu analisados demonstraram características típicas de um fluido pseudoplástico. A partir dos dados obtidos nas análises é possível otimizar o processo de produção e condições de armazenamento para os produtos estudados.

1 INTRODUÇÃO

A funcionalidade e a composição de uma variedade de frutas tropicais encontradas na região Amazônica geram grande interesse dos consumidores locais e externos, haja vista que esta localidade possui condições edafoclimáticas diferenciadas, possibilitando a presença e o cultivo de espécies muito apreciadas.

As espécies como o Açaí (*Euterpe oleracea*), Camu-Camu (*Myrciaria dubia*), Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) e o Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum schum*) são originárias da Amazônia e possuem em sua composição compostos bioativos e nutrientes de alto valor biológico, destacando-os no mercado mundial, sendo amplamente comercializadas e chegando a serem cultivadas em outros continentes, quando encontradas as condições necessárias. O cupuaçu possui ampla empregabilidade na tecnologia de alimentos, podendo ser beneficiadas desde o epicarpo até o endocarpo,

sendo utilizados na produção de polpas congeladas, doces, geleias, bebidas e biocombustível (ALBIS et al., 2014; BRASIL, 2007; CAVALCANTE, 1991)

Os concentrados de frutas, sejam em forma congelada ou líquida, hoje são opções viáveis tanto para o consumidor, quanto para o produtor, pois oferece um acervo de opções onde esses produtos podem ser utilizados como matéria-prima, gerando uma alta demanda segundo Belibağlı e Dalgic (1994). Ademais, os concentrados passam por um processo industrial de diluição até que se atinja o teor de sólidos solúveis desejado, apresentando assim maior estabilidade que os sucos de polpas de fruta integrais, devido a menor atividade de água da mistura e, conjuntamente, facilita o transporte e armazenamento deste tipo de produto (GINER et al., 1996; IBARZ et al., 1994).

Por ser um produto fluido e perecível, é necessário que se conheça as condições ideais para o processamento, haja vista que as características originais da polpa são alteradas por fatores como a temperatura, sólidos solúveis e insolúveis presentes e o tamanho das partículas. O estudo do comportamento reológico é um meio de analisar as propriedades dos fluidos, dando conhecimento ao produtor sobre os melhores parâmetros a serem adotados durante o processamento. O conhecimento da reologia de polpas e concentrados pode ser utilizado na escolha e elaboração dos equipamentos utilizados na produção, melhorando sempre a cadeia produtiva destes produtos. (BELIBAĞLI E DALGIC, 1994; GONÇALVES et al., 2013; SILVA et al., 2005).

Por não ter estudos relacionados ao comportamento dos fluidos do cupuaçu, este artigo tem como finalidade estabelecer as características reológicas do concentrado atingidas a partir do fruto para que possam determinar padrões de produção, armazenamento e distribuição, ajudando no processo de industrialização destes produtos que são utilizados como matéria-prima na formulação de bebidas, doces, sorvetes e outros.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÕES DAS AMOSTRAS

As amostras do concentrado da fruta de cupuaçu foram fornecidas por uma empresa da região de Manaus. Estes concentrados foram acondicionados no laboratório da Universidade Federal do Amazonas, até o momento de ser realizado- a caracterização do concentrado, no laboratório de Termodinâmica Aplicada.

2.2 ANÁLISES REOLÓGICAS

Os concentrados das amostras do cupuaçu foram descongelados em banho térmico modelo Thermo Fisher Haake DC50-k35 e em seguida separados em diferentes frascos e identificadas conforme a sequência de obtenção no experimento.

Para determinar a viscosidade dinâmica foi utilizado um viscosímetro rotacional (HAAKE Viscotester modelo VT 550). Pois, o equipamento possui diferentes modelos de spindles, que possuem variação geométrica conforme a viscosidade de cada fluido. No

qual foram utilizados a configuração cilindros coaxiais copo SV e cilindros SV1, as amostras foram inseridas no viscosímetro, a uma temperatura constante de 28°C.

Com o alcance dos desvios de fluxo reológico e obtenção dos modelos reológicos do que fluidos não newtonianos do concentrado, utilizou-se a procedimento das curvas de fluxo, no caso a:

Curva ascendente – Rampa de aumento de taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) de 0 a 600 s⁻¹ em 180 s

Os valores de tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade aparente foram ajustados a modelos reológicos independentes do tempo de, Bingham, Herschel-Bulkley e Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) como mostra a Equação 1, 2, 3, e 4 sendo utilizado para isso o próprio software computacional do equipamento (Thermo Scientific™ HAAKE™ RheoWin™ Measuring and Evaluation Software).

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 + K \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

$$\tau^{0,5} = \tau_0^{0,5} + K(\dot{\gamma})^{0,5} \quad (4)$$

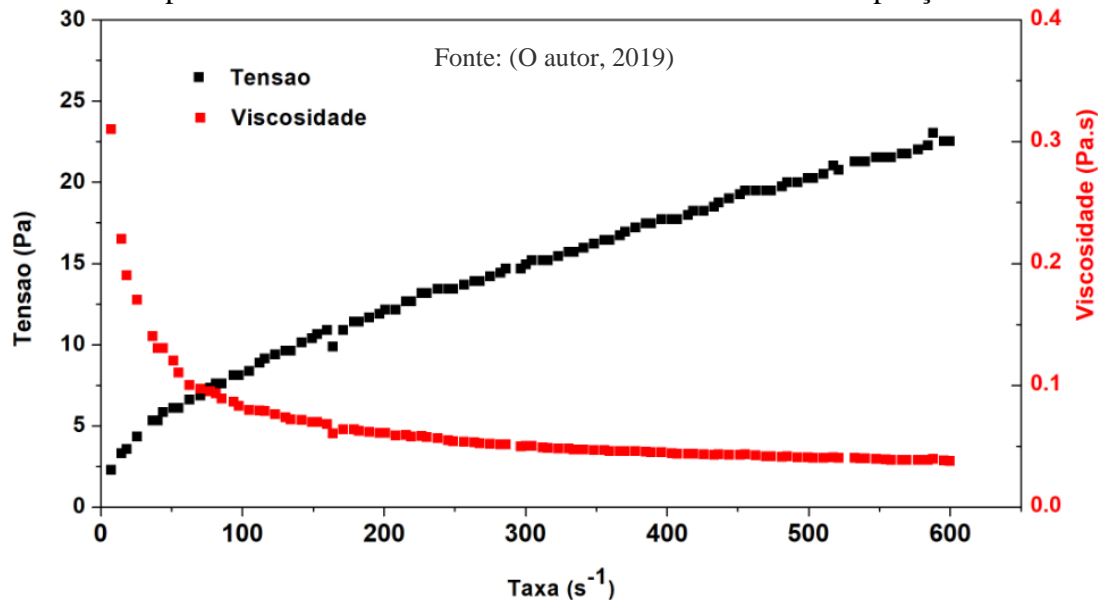
A Equação 1 e referente ao modelo de Bingham tem como parâmetros: tensão limite de escoamento (τ_0) e viscosidade plástica (η_p). A Equação 2 e referente ao modelo de Herschel-Bulkley no qual seus parâmetros são a tensão limite de escoamento (τ_0) e índice de consistência (K) e o índice de comportamento (n). A Equação 3 o modelo de Ostwald-de-Waele os seus parâmetros possuem o índice de consistência (K) e o índice de comportamento (n). E a Equação 4 o modelo de Casson têm seus parâmetros descrito como tensão limite de escoamento (τ_0) e no índice de consistência (K).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes reológicos com o concentrado de cupuaçu foram executados e o desempenho reológico referente à tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento pode ser analisado na Figura 1.

Na Figura 1 pode-se observar comportamento típico de um fluido não newtoniano com característica de pseudoplástico, devido ao fato de que para uma mesma taxa de cisalhamento, têm-se diferentes valores de tensão de cisalhamento para o concentrado de cupuaçu. Desvios nesse comportamento podem ser causados por conta da quebra da estrutura molecular inicial do fluido quando este é submetido ao cisalhamento. Observa-se, ainda, que o concentrado apresentou maiores valores de tensão de cisalhamento em relação à viscosidade (COSTA, 2018).

Figura 1 – Curva do fluxo de tensão de cisalhamento e a curvas de fluxo de viscosidade aparente VS taxa de cisalhamento do concentrado de Cupuaçu.



O comportamento não-newtoniano do concentrado de cupuaçu pode ser explicado pela correlação não linear da curva obtida entre a relação tensão x taxa de cisalhamento. Este comportamento relaciona-se também com a concentração de sólidos solúveis presentes e a temperatura do processo, haja vista que as temperaturas mais baixas se verificam maior pseudoplasticidade. O estudo da reologia de fluidos alimentícios deve considerar a forma e o tamanho das partículas, pois estes influenciam no escoamento do produto, possibilitando através do conhecimento destas propriedades a criação e adaptação de equipamentos para o processamento de polpas de frutas, no caso a polpa e o concentrado de cupuaçu (LOPES et al., 2013; OLIVEIRA, 2009). A seguir podemos verificar os modelos utilizados para análises reológicas para o concentrado de Cupuaçu, conforme mostra a Tabela 1.

Dentre os modelos reológicos adotados nesse trabalho, o modelo de Bingham foi o que menos se aproximou do comportamento reológico experimental do concentrado de cupuaçu. Isto pode ser explicado, devido a equação de Bingham apresentar correlação linear, remetendo ao modelo de um fluido newtoniano, diferenciando-se por conta da tensão residual elevada. De forma descrita na literatura o modelo reológico ideal para diferentes faixas de temperatura e concentração de polpa de cupuaçu e polpa de uva, respectivamente, em ambos os estudos observou-se que a equação de Bingham não representava de maneira satisfatória os dados experimentais (CHAVES, 2013; OLIVEIRA, 2009).

No modelo reológico de Casson, foram obtidos valores ótimos para R², semelhantes aos encontrados nos modelos de Herschel-Bulkley e Ostwald-de-Waele, variando em alguns casos apenas na quarta casa decimal. Os resultados obtidos mostram

que este pode ser utilizado na avaliação dos parâmetros reológicos para o concentrado de cupuaçu.

Tabela1 – Modelos reológicos para concentrado de Cupuaçu.

MODELOS		Análise 01	Análise 02	Análise 03
BINGHAM	τ_0 (Pa)	6,978	4,957	4,886
	η_p (Pa.s)	0,03039	0,03123	0,3065
	R^2	0,9689	0,9875	0,9897
HERSCHEL- BULKLEY	τ_0 (Pa)	0,02774	0,9117	1,221
	K	1,317	0,4506	0,37
	n	0,4528	0,6047	0,6312
	R^2	0,9991	0,9991	0,9989
OSTWALD	K	1,23	0,6243	0,5851
	n	0,4618	0,5593	0,5672
	R^2	0,9991	0,9988	0,9984
CASSON	τ_0 (Pa)	2,359	2,276	2,3175
	n	0,5	0,5	0,5
	η_p (Pa.s)	0,01773	0,01761	0,01767
	R^2	0,997	0,998	0,9977

O comportamento reológico da polpa de maracujá enriquecida e da polpa de goiaba pasteurizada, respectivamente, adotada o modelo de Casson para a descrição do perfil reológico destes produtos, obtendo-se valores satisfatórios para R^2 e x^2 , portanto este pode ser utilizado para o estudo dos fluidos de polpas de frutas (RETICENA, 2015; SCREMIN, 2007).

Os melhores modelos reológicos para o concentrado de cupuaçu em diferentes concentrações e temperaturas foram onde o modelo de Casson foi considerado ideal em alguns parâmetros específicos, principalmente quando se avaliou o concentrado de cupuaçu com grande quantidade de sólidos. Os resultados obtidos neste trabalho através da equação de Casson mostraram que este descreve bem os dados reológicos de polpas com alta concentração de sólidos, concordando com os dados encontrados na literatura (CHAVES, 2013).

CONCLUSÕES

O concentrado de cupuaçu avaliado compreendeu uma taxa de desempenho inferior do que um ($n < 1$), constatando ação peculiar de igual fluido pseudoplástico, contudo devido à situação de que para toda mesma taxa de cisalhamento, têm-se diversos valores de tensão de cisalhamento para o concentrado de cupuaçu.

O modelo matemático que melhor se ajustou para descrever o perfil reológico das amostras foi o de Herschel-Bulkley, pois se obtiveram os maiores valores para o coeficiente de determinação (R^2), porém, todos os modelos avaliados mostraram-se convenientes no estudo deste tipo de fluido.

REFERÊNCIAS

- ALBIS, A.; ORTIZ, E.; SUÁREZ, A., PIÑERES, I. (2014). **TG/MS study of the thermal devolatilization of Copoazú peels (Theobroma grandiflorum)**. Journal of thermal analysis and calorimetry, 115(1), 275-283.
- BELIBAĞLI, K. B.; DALGIC, A. C. (2007). **Rheological properties of sour cherry juice and concentrate**. International journal of food science & technology, 42(6), 773-776.
- BRASIL, Ministério Da Educação, Secretaria De Educação Profissional E Tecnológica (2007). **Cupuacu**. Cartilhas Temáticas, Brasília, 28p. Disponível em: <portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf3/publica_setec_cupuacu.pdf>. Acesso em: 17 Jun 2019.
- CAVALCANTE, P. B. (1991). **Frutas comestíveis da Amazônia**. Edições Cejup.
- CHAVES, M. A.; BAPTISTIA, F., da Silva; J. N.; RODRIGUES, L.; VIANA, A. D. (2013). **A rheological model for Cupuassu (Theobroma grandiflorum) pulp at different concentrations and temperatures**. International journal of food engineering, 9(4), 353-363.
- GINER, J., Ibarz, A.; GARZA, S.; XHIAN-QUAN, S. (1996). **Rheology of clarified cherry juices**. Journal of Food Engineering, 30(1-2), 147-154.
- GONÇALVES, M. V. V. A.; SILVA, J. P. L.; MATHIAS, S. P., Rosenthal, A; ARAUJO CALADO, V. M. (2013). **Caracterização físico-química e reológicas da polpa de Cupuacu congelada (Theobroma grandiflorum schum)**. Exatas & Engenharia, 3(07).
- IBARZ, A.; GONZALEZ, C.; ESPLUGAS, S. (1994). **Rheology of clarified fruit juices. III: Orange juices**. Journal of Food Engineering, 21(4), 485-494.
- LOPES, Alessandra Santos et al. **Rheological behavior of Brazilian Cherry (Eugenia uniflora L.) pulp at pasteurization temperatures**. Food Science and Technology, v. 33, n. 1, p. 26-31, 2013.
- OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D.; ROSSI, R. M. (2009). **Aplicação da metodologia bayesiana para o estudo reológico da polpa de uva**.
- RETICENA, Ketlyn de Oliveira. **Estudo do comportamento reológico da polpa de maracujá enriquecida com polpa de banana verde**. 2015. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.
- SCREMIN, Fernanda Fabiane. **Influência do estado de maturação e das etapas de processamento na reologia e caracterização físico-química da polpa de goiaba (Psidium guajava L.) pasteurizada**. 2007.

SILVA, F. C.; GUIMARÃES, D. H. P.; GASPARETTO, C. A. (2005). **Reologia do suco de acerola**: efeitos da concentração e temperatura. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 25(1), 121-126.

PURIFICAÇÃO DE AMOSTRAS IMPURAS DE α - β AMIRINA POR CRISTALIZAÇÃO

Nascimento, L. O. N DO ^{1*}, Cavalcante, L. A. ², Aum, Y. K. P. G. ¹; Aguiar, E. M. M. M. ³.

¹ Universidade Federal do Amazonas; Departamento de Engenharia Química

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Departamento de Química, Ambiente e Alimentos

³ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

* orleamlucas@gmail.com

Palavras-chave: amirina, cristalização, Burseraceae.

RESUMO

A alfa e beta-amirina são triterpenóides encontrados em diversas espécies de plantas, dentre elas, as do gênero *Protium*. Esses compostos apresentam promissora aplicação na indústria farmacêutica. No entanto, há dificuldade de se encontrar um método para realizar a sua purificação e aplicá-la em grande escala. Portanto, nesse trabalho, foi avaliado um método de cristalização empregando etanol como solvente e água como agente de nucleação, a fim purificar amostras impuras de amirina e quantificar quantas etapas nesse processo serão necessárias para se obter uma alta pureza. Pela análise em cromatografia de camada delgada (CCD), observou-se que o método foi capaz de remover as impurezas a partir do primeiro processo.

1 INTRODUÇÃO

As espécies do gênero *Protium* (Burseraceae) encontram-se consideravelmente difundidas por várias partes do Brasil, como na região Amazônica, Piauí, Bahia, Minas Gerais, e em países como Suriname, Colômbia, Venezuela e Paraguai. Dentre as espécies, tem-se a *Protium heptaphyllum*, conhecida também como breu-branco, da qual se extrai uma óleo-resina utilizada na medicina popular como cicatrizante, antiinflamatório, analgésico, expectorante e antiulceroso (ROSILENE, 2017; MELO; MOURÃO, 2009). É também utilizada na indústria de vernizes e tintas, em embarcações (calafetação) e em rituais religiosos como incensos (CORRÊA, 1984; ARAGÃO et al., 2007).

Entre os constituintes dessa óleo-resina, está registrado a presença de um monoterpeno trioxigenado e quatro misturas binárias de triterpenóides (BANDEIRA et al., 2002) das quais se destaca a mistura isomérica α - e β - amirina. Estas, por sua vez são triterpenos pentacíclicos da classe ursano (alfa-amirina) e oleano (beta-amirina) com extensos estudos abordando sobre a sua ação como agentes antimicrobianos e antifúngicos em plantas, atividades anti-inflamatórias, anti-nociceptivas, antiartrítico, ansiolítica, antidepressiva e gastroprotetoras comprovadas, inibidor da serina, por inibir a transcriptase-1 do HIV protease e a lipoxigenase (ARAGÃO et al., 2007; JOHANN et al., 2007; KROGH et al., 1999; RAMESH et al., 2001; RAJIC et al., 2000; KWEFIO-

OKAI , MACRIDES, 1992; SOLDI et al., 2008; OKOYE et al., 2009; VITOR et al., 2008).

Alguns estudos estão sendo desenvolvidos para a sua viabilização na produção de medicamentos. Mais recentemente, foi feito um estudo sobre sistemas nanoparticulados carreadores utilizando amirina, para facilitar a chegada do seu princípio ativo no organismo (FLORENTINO, 2018).

Apesar das perspectivas de formulação farmacológica, ainda há dificuldade de se encontrar um método de purificação que viabilize a sua produção em larga escala (RÜDIGER, 2008). Alguns métodos para síntese podem surgir como alternativa, como o estudado por Yu Y et al. (2018), no qual, em resumo, foi feita a estimulação em uma bactéria de modo que ela produzisse amirina. Considerando que o controle de sistemas biológicos em escala industrial requer mais gastos, a purificação de plantas para a obtenção de amirina pode se tornar uma alternativa mais viável economicamente.

A cristalização é uma operação unitária chave amplamente utilizado em diversos tipos de indústria, principalmente a farmacêutica, e mostra-se aqui como uma alternativa para a purificação da amirina e do lupeol. O princípio da cristalização baseia-se na limitada solubilidade de um composto em um solvente em certas condições físico-químicas. Qualquer mudança em uma dessas condições, levará o composto a um estado em que a sua solubilidade menor (supersaturação), o que acarretará a formação de um sólido cristalino. Este sólido, chamado de núcleo, guiará as demais moléculas do composto a se ligarem, formando assim uma rede cristalina altamente pura. As impurezas, por sua vez, ficarão diluídas no solvente, sendo assim necessário aplicar um outro processo para separá-las do composto cristalizado (ZHU, 2004)

Uma das formas de se atingir essa supersaturação é a alteração da concentração da solução através do gotejamento de um solvente, que promoverá a formação dos núcleos. Uma das dificuldades verificadas na literatura sobre a cristalização é o controle do polimorfismo dos núcleos cristalinos, uma vez que o mecanismo de como os cristais são formados ainda é desconhecido (SHEKUNOV, 2000).

Para a detecção qualitativa desses compostos, será utilizado a cromatografia em camada delgada (CCD). A banda de α -amirina é observada como marrom, enquanto a banda de β -amirina aparece violeta, da mesma forma que banda da mistura de α - β -amirina e do lupeol (HERNÁNDEZ-VÁZQUEZ et al., 2010).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A resina de *Protium* foi macerada, peneirada e armazenada. Em seguida, foi feito o seu fracionamento em coluna de gel de sílica, usando-se uma proporção de hexano/acetato, variando-se crescentemente o gradiente de polaridade. Após o término do fracionamento de cada coluna, foi feita a análise em cromatografia de camada delgada (CCD) das amostras, para verificar quais possuíam altas concentrações de alfa e beta amirina para assim selecioná-las para a etapa de cristalização.

No processo de cristalização, foi feita a diluição a quente de cada fração usando-se etanol 96% v/v, em um aquecedor. Após se atingir homogeneização da solução, gotejou-se água destilada até se observar o primeiro núcleo de insaturação. Atingido o primeiro núcleo, retirou-se a solução do aquecedor, vedando-a e colocando-a para arrefecer em temperatura ambiente.

Em seguida, as soluções cristalizadas foram submetidas às filtrações com papel filtro de celulose. Ao fim da filtração, foi feita a coleta da massa da amostra presente no filtro e a sua análise em CCD, para acompanhar qualitativamente a retirada de impurezas após cada processo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todas as amostras trabalhadas, tentou-se aplicar o máximo de etapas de purificação possíveis. Entretanto, na maioria dos casos, algumas acabavam não se solubilizando no álcool etílico, durante a etapa de cristalização. Algumas das hipóteses levantadas para explicar tal fenômeno foram: o grau de pureza das amostras, visto que, como a amirina interage muito fracamente com o etanol, uma maior pureza implicaria em uma maior dificuldade para a mesma se solubilizar; Impureza do papel filtro de celulose advindas da etapa de filtração, dado que, para evitar o mínimo possível de resquícios das amostras no papel filtro, muitas vezes se fazia uma raspagem intensa, o que poderia trazer partículas do mesmo as quais dificultariam a solubilização das amostras nas cristalizações subsequentes. Outra provável hipótese foi a ausência de controle da evaporação do etanol da solução durante o aquecimento dela, que dependia da chapa que realizava esse aquecimento e do recipiente que comportava essa solução.

Com os dados coletados das purificações realizadas em diferentes amostras, foi possível comparar o comportamento delas, para assim poder definir os parâmetros de sua purificação. Analisou-se o caso da fração 93:7 % hexano/acetato, na qual foi feita em triplicata. A massa inicial de cada amostra utilizada foi de 1 g, cujos dados encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 – Média e desvio padrão dos dados coletados do processo aplicado em triplicata.

	Início	1 ^a processo	2 ^a processo
Massa ao fim dos processos (g)	1	0,58 ± 0,05	0,35 ± 0,04
Água destilada (mL)	*	2,17 ± 0,24	0,86 ± 0,21
Rendimento (%)	*	58,00 ± 0,05	59,94 ± 0,08

Observou-se que a quantidade de água destilada usada para a nucleação da solução diminuiu após o segundo processo. Isso deve a sua provável relação proporcional entre a massa e sua relação inversamente proporcional com a pureza.

Além disso, o rendimento final após todos os processos foi de aproximadamente 35%. Esse valor pode ser explicado pois uma parte da amostra acabava passando pelo

filtro de celulose na etapa de filtração, e portanto, sendo coletada juntamente com o etanol e as impurezas.

A figura 1 abaixo representa o perfil purificativo da amostra analisada de amirina. O primeiro *spot* da esquerda representa a amostra antes do processo de purificação. Os demais, do meio e da direita são, respectivamente, após o 1^a e o 2^o processo. O eluente utilizado foi uma mistura de hexano/acetato 80/20 %. A CCD fornece uma maneira simples e rápida de se analisar os perfis de extrato de plantas e identificar, qualitativamente, os compostos.

Figura 1 – Placa cromatográfica (CCD) das amostras de amirina.



Observou-se que a amostra já apresentava uma pureza considerável antes mesmo do início do processo. No primeiro *spot*, as impurezas, com polaridade maior que a amirina, encontram-se circuladas. Após o primeiro processo, notou-se o desaparecimento das mesmas. A variação na intensidade das cores de violeta ao longo dos *spots* se deve às diferentes concentrações coletadas de cada amostra durante o preparo da placa.

Há referências do uso da técnica de cristalização para a purificação de triterpenos pentacíclicos. Dentre elas, destaca-se o trabalho feito por Ludeña (2017), no qual foram testados três diferentes métodos de cristalização em extratos da planta flor de arena (*clinopodium revolutum*) para a obtenção do ácido ursólico, que é um triterpeno muito semelhante aos isômeros α - β -amirina.

CONCLUSÕES

O método mostrou-se muito eficiente na limpeza das impurezas mostradas pela cromatografia de camada delgada. E a sua fácil execução pode-se tornar viável em condições industriais de grande escala. Entretanto, é necessário ter um alto controle do sistema para que a solubilização e posteriormente a cristalização, se façam de forma

homogênea. Além disso, é preciso pensar em um sistema que aumente o rendimento do processo.

Espera-se que as futuras análises em cromatógrafos forneçam os dados necessários para a quantificação de amirina nas amostras, para assim determinar, quantitativamente, a eficiência do método.

REFERÊNCIAS

ARAGÃO, G.F.; CARNEIRO, L.M.V.; FROTA-JUNIOR, A.P.; BANDERA, P.N.; LEMOS, T.L.G.; VIANA, G.S.B. Antiplatelet activity of α - and β -amyrin, isomeric mixture from *Protium heptaphyllum*. **Pharmaceutical Biology**, v.45, p.343-349, 2007.

BANDEIRA, P. N. Contribuição ao Estudo Químico de Plantas do Nordeste Brasileiro: *Protium heptaphyllum* March e *Protium tenuifolium* Engl. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2002.

CORRÊA, M. P. Dicionário de plantas úteis do Brasil. Rio de Janeiro: **Ministério da Agricultura/ Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal**, 1984.

FERREIRA, R. G. S. Obtenção da mistura triterpênica de α , β amirenona e avaliação de seus efeitos hipolipemiante, hipoglicemiante e antiobesidade. 2017. 111 f. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

FLORENTINO, S. N. Desenvolvimento e caracterização físico, química e biológica in vitro de nanopartículas poliméricas contendo alfa e beta amirina. **Dissertação de mestrado**, Universidade Federal do Amazonas. 2018.

JOHANN, S.; SOLDI, C.; LYON, J.P.; PIZZOLATTI, M.G.; RESENDE, M.A. Antifungal activity of the amyrin derivatives and in vitro inhibition of *Candida albicans* adhesion to human epithelial cells. **Letters in Applied Microbiology**, Society for applied microbiology 2007.

KROGH, R.; KROTH, R.; BERT, C.; MADEIRA, A.O.; SOUZA, M.M.; CECHINEL-FILHO, V.; DELLE-MONACHE, F.; YUNES, R.A. Isolation and identification of compounds with antinociceptive action from *Ipomoea pes-capra* (L.) R. Br. **Die Pharmazie**, v.54, n.6, p.464-466, 1999.

KWEIFIO-OKAI, G.; BIRD, D.; FIELD, B.; AMBROSE, R.; CARROL, A.R.; SMITH, P.; VALDES, R. Anti-inflammatory activity of a Ghanaian antiarthritic herbal preparation: I. **Journal of Ethnopharmacology**, v.46, n. 1, p. 7 —15, 1995.

MELO, C. M. Estudo do efeito farmacológico da α , β -amirina, uma mistura de triterpenos isolada de *protium heptaphyllum*, na pancreatite aguda experimental. **Tese de Doutorado**, Faculdade de Medicina, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

OKOYE, N.N.; AJAGHAKU, D.L.; OKEKE, H.N.; ILODIGWE, E.E.; NWORU, C.S.; OKOYE, F.B. Beta-Amyrin and alpha-amyrin acetate isolated from the stem bark of

Alstonia boonei display profound anti-inflammatory activity. **Pharmaceutical Biology**, 2014.

OLIVEIRA, F.A.; CHAVES, M.H.; ALMEIDA, F.R.; LIMA, R.C.; SILVA, R.M.; MAIA, J.L.; BRITO, G.A.; SANTOS, F.A.; RAO, V.S. Protective effect of α - and β -amyrin, a triterpene mixture from *Protium heptaphyllum* (Aubl.) March. trunk wood resin, against acetaminophen-induced liver injury in mice. **Journal of Ethnopharmacology**, 2005;

RÜDIGER, A. L. Estudo fotoquímico do Oleo-resina exsudado de espécies de Burseraceae. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Amazonas. Manaus, Brasil: 2008;

SHEKUNOV, B.Y., YORK, P. Crystallization processes in pharmaceutical technology and drug delivery design. **Journal of Crystal Growth**, 2000.

SOLDI, C.; PIZZOLATTI, M.G.; LUIZ, A.P.; MARCON, R.; MEOTTI, F.C.; MIOTO, L.A.; SANTOS, A.R. Synthetic derivatives of the α - and β -amyrin triterpenes and their antinociceptive properties. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, 2008.

VÁZQUEZ L. H., PALAZON J., NAVARRO-OCAÑA, A. The Pentacyclic Triterpenes α , β -amyrins: A Review of Sources and Biological Activities. **Phytochemicals - A Global Perspective of Their Role in Nutrition and Health**, 2012.

VITOR, C.E.; FIGUEIREDO, C.P.; HARA, D.B.; BENTO, A.F.; MAZZUCO, T.L.; CALIXTO, J.B. Therapeutic action and underlying mechanisms of a combination of two pentacyclic triterpenes, α - and β -amyrin, in a mouse model of colitis. **British Journal Pharmacology**. 2009.

YU, Y., HUAN, Y., CHANG, P., REN, H. Productive Amyrin Synthases for Efficient α -Amyrin Synthesis in Engineered *Saccharomyces cerevisiae*. **ACS Synthetic Biology**, 2018;

ZHU, Y. Etude expérimentale de la cristallisation du bicarbonate de sodium. **Doctorat en sciences appliquées**, Université libre de Bruxelles, Faculté des sciences appliquées – Chimie, Bruxelles. 2004.

ATIVIDADES ANTIMICROBIANA E CITOTÓXICA DE EXTRATOS DE SEMENTES DE *Paullinia cupana*

Fonseca Júnior, E. Q.*¹, Silva, G. F.² e Albuquerque, P. M.^{1,2}.

¹Universidade do Estado do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia

²Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia Química

* edsonfonsecaqueiroz@gmail.com

Palavras-chave: antibiótico, toxicidade, guaraná.

RESUMO

O guaraná (*Paullinia cupana*) é um fruto nativo da Amazônia e, devido às suas propriedades medicinais, destaca-se como uma das espécies mais promissoras da flora brasileira. Quanto a sua composição, as sementes de guaraná apresentam um percentual de cafeína 6 vezes superior ao encontrado nas sementes do café, além de outras substâncias em altas concentrações responsáveis pelas atividades biológicas dessa espécie. Dessa maneira, o presente trabalho teve como objetivo avaliar as atividades antimicrobiana, pelo método *in vitro* de microplacas contra cepas de bactérias gram-negativas e *Candida albicans*, dos extratos das sementes de guaraná e estimar sua toxicidade frente a *Artemia salina*. Em decorrência disso, observou-se que apenas o extrato diclorometano foi ativo contra *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa* com concentração inibitória mínima (CIM) de 20 mg/mL e 10 mg/mL, respectivamente. Todos os extratos foram ativos contra a cepa de *Candida albicans* com CIM de 2,00 mg/mL. Na atividade citotóxica, apenas o extrato diclorometano não foi ativo, implicando que tal extrato não apresenta substâncias tóxicas contra a espécie avaliada. Portanto, os resultados obtidos indicam que as sementes de *P. cupana* têm um amplo valor terapêutico devido à presença de substâncias antibióticas e citotóxicas que permitem explorar seu potencial fitoterápico na descoberta de novas moléculas bioativas, porém novos estudos devem investigar e comprovar a sua eficácia e aplicabilidade clínica.

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento a respeito do potencial terapêutico dos vegetais tem despertado o interesse científico em busca de novos fitoterápicos para o controle e tratamento de inúmeras doenças (CAMPOS et al., 2011). Esses estudos apresentam grande relevância no Brasil devido o país ser considerado uma das maiores reservas em biodiversidade do mundo e, além disso, a grande extensão territorial abriga diversos ecossistemas, cada um com suas particularidades, o que o torna verdadeira fonte quase que imensurável de novas biomoléculas (FERREIRA et al., 2011).

Muitas moléculas provenientes de espécies vegetais têm sido exploradas na medicina e na pesquisa tecnológica, pois os metabólitos secundários das plantas oferecem uma adaptação das mesmas em diversos ecossistemas, implicando que inúmeras

substâncias são produzidas com atividades biológicas específicas, como por exemplo antimicrobiana (FUMAGALI, 2008).

A utilização de bioensaios para monitoramento das atividades de extratos, frações e compostos isolados de plantas tem sido incorporada à pesquisa fitoquímica com o intuito de avaliar ou prever os efeitos tóxicos em sistemas biológicos e estimar a toxicidade relativa das substâncias, sendo o teste de toxicidade contra a *Artemia salina* o ensaio mais utilizado, visto que a toxicidade para este crustáceo tem demonstrado uma boa correlação com a atividade citotóxica contra tumores humanos (AMARANTE et al., 2011).

Assim, a espécie *Paullinia cupana* pertencente à família Sapindaceae possui grande importância econômica para região, tanto na indústria de bebidas quanto na farmacêutica, sendo a espécie nativa da região encontrada no município de Maués. As sementes de guaraná apresentam um percentual de cafeína 6 vezes superior ao encontrado nas sementes do café, assim propõe-se, neste trabalho, avaliar o potencial antimicrobiano das sementes de *Paullinia cupana* contra cepas de bactérias gram- negativas (*Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*) e *Candida albicans* e mensurar sua toxicidade frente a espécie *Artemia salina*.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DO MATERIAL VEGETAL

As sementes de guaraná utilizadas nesse estudo foram cedidas pela empresa Luca D'Ambros ME, localizada no município de Maués – AM (3° 27' S, 57° 43' W).

As sementes de guaraná foram secas durante 10 dias a temperatura ambiente em lugar arejado, sendo triturado em um moinho elétrico de facas com tela de 3 mm para obtenção dos extratos de guaraná.

2.2 EXTRATOS DAS SEMENTES DE *Paullinia cupana*

As sementes de guaraná secas e trituradas foram maceradas por 3 ciclos de 48 horas para cada solvente, realizando um esgotamento do material vegetal com os solventes extratores: *n*-hexano, diclorometano e etanol, seguido de filtração com renovação do solvente a cada ciclo, submetido ao ultrassom por 20 min (SILVA, 2012; CURSINO et al., 2011). Em cada extração, utilizou-se a relação solvente/massa (3:1) segundo avaliado por Silva (2012). Em seguida, os filtrados foram submetidos à evaporação sob pressão reduzida, a 40°C, em evaporador rotativo para concentração dos extratos de *Paullinia cupana*.

2.3 ENSAIOS ANTIMICROBIANOS

Os ensaios de atividade antimicrobiana foram realizados pelo método de diluição em microplaca estéril contendo 96 poços, para cada micro-organismo (NCCLS, 2007). Os extratos de *Paullinia cupana* foram testados frente a cepas padrões de *Candida albicans* (ATCC 12.031), *Escherichia coli* (ATCC 8.739) e *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC

9.027) pertencentes ao laboratório de Química Aplicada à Tecnologia – UEA (QAT-UEA). Os extratos foram preparados na concentração inicial de 40 mg/mL, solubilizados em DMSO a 1%, enquanto os inóculos foram preparados em concentração de $1,5 \times 10^4$ UFC/mL em caldo Mueller Hinton e batata dextrose, respectivamente, para bactérias e levedura. Inicialmente, 100 μ L do inóculo foram colocados em poços da placa, sendo inserido em uma coluna o solvente DMSO a 1% como o controle negativo do ensaio e para o controle positivo foram utilizados os antibióticos Ripamficina (20 mg/mL) para *P. aeruginosa* e *E. coli* e Itraconazol para *C. albicans*. Os extratos hexânico, diclorometano e etanólico de *Paullinia cupana*, seguindo-se de diluições sucessivas, foram testados em triplicata, com a adição de 100 μ L. Para o ensaio de redução, foi utilizado o indicador resazurina para as bactérias e TTC para *C. albicans*. A concentração inibitória mínima (CIM) foi determinada por meio de diluições sucessivas das amostras. Os ensaios foram realizados em triplicata.

2.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CITOTÓXICA

A atividade citotóxica dos extratos de *Paullinia cupana* foi avaliada através da letalidade contra *Artemia salina* Leach, conforme proposto por Meyer et al. (1982). Os ovos de *Artemia salina* foram incubados em água do mar artificial a temperatura ambiente por 48 horas, sob iluminação em lâmpada fluorescente e aeração constante. As soluções testes foram preparadas na concentração de 1 mg/mL com solução salina na mesma concentração do meio de cultivo, seguindo-se de diluições seriadas até a concentração de 0,125 mg/mL solubilizando-se os extratos em DMSO (1%). Em microplaca, adicionou-se 1,0 mL da solução teste e 10 larvas de *A. salina*. Os ensaios foram realizados em triplicata. A contagem do número de larvas mortas foi realizada após 24 horas e assim, a partir das diluições das soluções, determinou-se a Concentração Letal de mortalidade de 50% de uma população (CL_{50}), obtida por meio de regressão linear. Os extratos com CL_{50} maiores que 1 mg/mL foram considerados inativos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

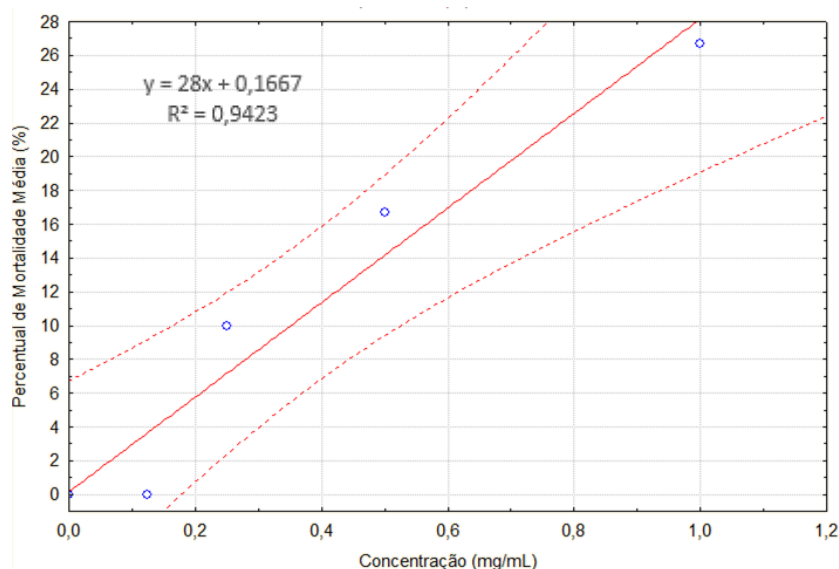
De acordo com o ensaio realizado, não foi constatada atividade antimicrobiana nos extratos hexânico e etanólico de *Paullinia cupana* contra as bactérias gram-negativas *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*, porém o extrato diclorometano mostrou-se ativo frente as 2 cepas avaliadas, sendo a concentração inibitória mínima de 20 mg/mL contra *Escherichia coli* e 10 mg/mL contra *Pseudomonas aeruginosa*. Contra a cepa de *C. albicans*, a CIM para todos os extratos avaliados foi de 2 mg/mL. Basile et al. (2005) analisou a atividade antimicrobiana do extrato etanólico bruto das sementes de *Paullinia cupana* frente a bactérias gram-positivas e gram-negativas. Contra as 10 cepas avaliadas, o extrato foi ativo contra *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis* e *Escherichia coli*, com CIM de 16 μ g/mL para o *Pseudomonas aeruginosa* e 32 μ g/mL para os demais.

Antonelli-Ushirobira et al. (2010) analisaram a atividade antimicrobiana em concentrações acima de 1 mg/mL, e o extrato de guaraná tanto acetônico quanto as frações em acetato de etila não apresentaram atividade contra *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Entre os metabólitos responsáveis por tal atividade biológica, destacam-se os triterpenos e esteroides, saponinas e flavonoides obtidos pela via metabólica acetato-mevalonato (DUARTE, 2002). Entre essas classes, os terpenos são conhecidos como inseticidas naturais, pois desempenham um papel de proteção às plantas contra os insetos. Os terpenos são formados por unidades básicas de pirofosfato de isopentenila ou isopreno ativo, originando os triterpenos e os sesquiterpenos já citados na literatura como substâncias com ação bactericida (ARANTES et al., 2005). Segundo Sartori (2005), os terpenos são ativos contra diversos micro-organismos, sendo seu mecanismo de ação na ruptura da membrana celular por compostos lipofílicos. Essa atividade está relacionada com a habilidade dos flavonoides em formar complexos com proteínas solúveis extracelulares e com a parede celular, ou ainda o caráter lipofílico de alguns flavonoides serem responsáveis pela ruptura da membrana celular dos micro-organismos (SARTORI, 2005).

Fonseca et al. (1994) avaliaram a atividade citotóxica do guaraná em células procarióticas e descobriu que o complexo formado entre um flavonoide e a cafeína foi responsável por tal atividade. Conforme a análise citotóxica frente a *Artemia salina*, constatou-se citotoxicidade apenas nos extratos hexânico e etanólico, sendo o valor de CL₅₀ obtido para esses extratos 0,667 mg/mL e de 0,182 mg/mL, respectivamente. Referente a análise, o extrato etanólico e hexânico apresentam as substâncias ativas quanto à citotoxicidade, enquanto o extrato diclorometano não foi considerado ativo visto que o valor de CL₅₀ obtido foi superior a 1 mg/mL conforme a Figura 1.

Figura 1 - Gráfico de mortalidade das larvas de *Artemia salina* expostas ao extrato diclorometano das sementes de *Paullinia cupana*.



CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que, pelos métodos *in vitro* avaliados, o extrato diclorometano apresentou-se o mais ativo contra os antimicrobianos analisados e

não apresentou citotoxicidade. Portanto, será realizado um estudo mais aprofundado em relação a sua composição química para que os constituintes responsáveis por essas atividades possam ser analisados. Dessa forma, os extratos das sementes de *P. cupana* têm um amplo valor terapêutico devido à presença de substâncias antibióticas e citotóxicas que permitem explorar seu potencial fitoterápico na descoberta de novas moléculas bioativas.

REFERÊNCIAS

AMARANTE, C. B.; MÜLLER, A. H.; PÓVOA, M. M.; DOLABELA, M. F. Estudo fitoquímico biomonitorado pelos ensaios de toxicidade frente à *Artemia salina* e de atividade antiplasmódica do caule de aninga (*Montrichardia linifera*). **Acta Amazonica**, v. 41, n. 3, 2011.

ANTONELLI-USHIROBIRA, T. M.; KANESHIMA, E. N.; GABRIEL, M.; AUDI, E. A.; MARQUES, L. C.; MELLO, J. C. P. Acute and subchronic toxicological evaluation of the semipurified extract of seeds of guaraná (*Paullinia cupana*) in rodents. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 7, p. 1817-1820, 2010.

ARANTES, V. P.; SATO, D. N.; VILEGAS, W.; SANTOS, L. C.; LEITE, C. Q. F. Plantas do cerrado brasileiro com atividade contra *Mycobacterium fortuitum*. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v.26, n.3, p.195-198, 2005.

BASILE, A.; FERRARA, L.; DEL PEZZO, M.; MELE, G., SORBO, S., BASSI, P.; MONTESANO, D. Antibacterial and antioxidant activities of ethanol extract from *Paullinia cupana* Mart. **Journal of ethnopharmacology**, v. 102, n. 1, p. 32-36, 2005.

CAMPOS, M. B.; COSTA, A. L. P.; LIMA BARBOSA, L. P. J.; BARBOSA, F. H. F. Análise qualitativa fitoquímica e atividade antimicrobiana do extrato bruto hidroalcoólico da casca de *Bertholletia excelsa* HUMB. & BOMPLE (Lecytidaceae) frente a microrganismos gram-negativo. **Ciência Equatorial**, v. 1, n. 2, 2011.

CURSINO, L. M. C.; SILVA, I.; MARIÚBA, L. A. M.; JEFFREYS, M. F.; LIMA, N. M.; OLIVEIRA, J. L.; NOGUEIRA, P. P. O.; NUNEZ, C. V. Antibacterial activity of *Minuartia guianensis* extracts and phytochemical evaluation. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 23, p. 505-510, 2011.

DUARTE, M. G. R. Perfil fitoquímico e atividade antibacteriana *in vitro* de plantas invasoras. **Revista Lecta**, v.20, n.2, p.177-182, 2002.

FERREIRA, F. S.; SANTOS, S. C.; BARROS, T. F.; ROSSI-ALVA, J. C.; FERNANDEZ, L. G. Atividade antibacteriana *in vitro* de extratos de *Rhizophora mangle* L. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 13, p. 305-10, 2011.

FONSECA, C. A. S.; LEAL, J.; COSTA, S. S.; LEITÃO, A. C. Genotoxic and mutagenic effects of guarana (*Paullinia cupana*) in prokaryotic organisms. **Mutation Research/Genetic Toxicology**, v. 321, n. 3, p. 165-173, 1994.

FUMAGALI, E.; GONÇALVES, R. A. C.; MACHADO, M. F. P. S.; VIDOTI, G. J. OLIVEIRA, A. J. B. D. Produção de metabólitos secundários em cultura de células e tecidos de plantas: O exemplo dos gêneros *Tabernaemontana* e *Aspidosperma*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 4, p. 627-641, 2008.

MEYER, B. N.; FERRIGINI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L.; Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Medica**, v. 45, n. 1, p. 31-34. 1982.

NCCLS (NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS). **Metodologia dos testes de sensibilidade a agentes antimicrobianos por diluição para bactéria de crescimento aeróbico: Norma Aprovada**. 6ed. M7-A6, v. 23, n. 2, 2007.

SARTORI, M. R. K. Atividade antimicrobiana de fração de compostos puros obtidos das flores da *Acmela brasiliensis* Spreng (*Wedelia paludosa*) (Asteraceae). Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade do Vale do Itajaí. Santa Catarina, 2005, 81p.

SILVA, G. F. **Estudo do potencial biotecnológico de *Aniba canelilla* (H.B.K) Mez para obtenção de cosméticos**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Recursos Naturais). Escola Superior de Ciências da Saúde. Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2012.

DESENVOLVIMENTO DE XAMPU CONTENDO EXTRATO DE BABOSA (*Aloe arborescens* Miller) E CAMOMILA (*Chamomilla recutita* (L.) Rauschert)

Cunha, T. L. B.*¹ e Fonseca Júnior, E. Q^{1,2}.

¹ Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

² Universidade do Estado do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia

*terlenlana@gmail.com

Palavras-chave: babosa, camomila, xampu.

RESUMO

A indústria de cosméticos apresentou significativo crescimento no Brasil nas últimas décadas. O desenvolvimento econômico e tecnológico tem permitido a criação de produtos cada vez mais diversificados, com melhor desempenho e qualidade. Essa diversificação tem sido bastante empregada na produção de xampus, onde a indústria tem desenvolvido cada vez mais xampus com uma oferta de tratamentos capilares mais diversificada, principalmente com a implementação de extratos naturais, desenvolvendo, assim, os chamados fitocosméticos. Desta forma, este trabalho consistiu em elaborar um xampu contendo extrato glicólico de babosa (*Aloe arborescens* Miller) e extrato de camomila (*Chamomilla recutita* (L.)) por meio de planejamento experimental fatorial e avaliar as variáveis que afetam nas características do xampu desenvolvido. De acordo com os resultados obtidos, o anfótero influenciou significativamente sobre a condutividade elétrica das formulações, sendo um fator determinante que pode influenciar no ressecamento do couro cabeludo se aplicado em altas concentrações. E observou-se também que a interação entre os ativos babosa e camomila influenciaram negativamente no parâmetro pH das formulações, sendo assim as formulações elaboradas devem ser submetidas as análises de estabilidade preliminar a fim de avaliar as possíveis modificações que devem ser realizadas em um xampu.

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente apelo ambiental e a preocupação com o uso sustentável dos recursos utilizados como matéria-prima, a indústria de cosméticos tem investido cada vez mais na produção de linhas de produtos cuja fabricação se dá de maneira ambientalmente responsável (SEBRAE, 2019). É nesse contexto que os cosméticos que contém ativo natural, de origem vegetal, conhecidos como fitocosméticos, começaram a ganhar destaque (ISAAC et al., 2008). Assim, segundo Cunha, Silva e Chorilli (2009) há uma tendência mundial na incorporação, em xampus e demais formulações cosméticas, de extratos vegetais, que devem ser padronizados, exigindo rigoroso estudo da composição da planta ou das espécies vegetais que o compõem.

Dentre as espécies populares, a *Aloe arborescens* (babosa) é a que apresenta destaque. A maioria dos balcões de cosméticos exibem xampus e cremes para a pele

contendo o Aloe vera, como também é conhecida (PALHARIN, 2008). Ela é bastante explorada por suas propriedades hidratantes e cicatrizantes tanto da pele quanto do cabelo.

A camomila (*Chamomilla recutita* (L.)) é uma planta herbácea e aromática, conhecida popularmente desde a antiguidade por possuir constituintes em sua composição que oferecem efeito calmante através do consumo do chá (SOARES NETO, 2009). Outra propriedade bastante conhecida desde a antiguidade é o clareamento natural dos cabelos, proporcionado pela mesma (VITA, 2009). Entretanto, devido à ausência de estudos sobre, adotou-se a mesma como ativo natural para a elaboração desta pesquisa.

Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo realizar um planejamento experimental para o desenvolvimento de um xampu contendo extrato de babosa (*Aloe arborescens* Miller) e extrato de camomila (*Chamomilla recutita* (L.)) e avaliar os componentes que afetam suas características físico-químicas, tais como índice de espuma, pH, viscosidade e condutividade, e organolépticas, como odor e cor.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PREPARO E OBTENÇÃO DO EXTRATO

As folhas da babosa foram coletadas e descascadas. O gel removido do interior das folhas foi solubilizado, na proporção de (1:3) em massa/volume, em propilenoglicol, sendo armazenado em frasco âmbar em um refrigerador. As flores de camomila, depois de trituradas, foram maceradas à frio em propilenoglicol, na proporção (1:4) massa/volume e armazenadas em frasco âmbar em um refrigerador para posterior utilização.

2.2 PLANEJAMENTO FATORIAL

Foi elaborado um planejamento experimental do tipo fatorial 2^3 com diferentes combinações entre dois níveis e três fatores: Anfótero Betaínico e os dois ativos vegetais (Extrato Glicólico de Babosa e de Camomila). Foram realizados dezoito ensaios (18) em duplicata, incluindo o ponto central. As diferentes combinações entre dois níveis e três constituintes para as formulações, estabelecidos conforme o planejamento fatorial, são apresentados na Tabela 1 a seguir.

As formulações realizadas foram baseadas em formulações desenvolvidas por Silva et al. (2014). Em um béquer, foram adicionados os componentes da formulação e agitados manualmente utilizando uma espátula, seguindo a ordem descrita: inicialmente o lauril éter sulfato de sódio foi diluído com a água em banho-maria à 80°C, em seguida adicionou-se o anfótero e depois a dietanolamina; adicionou-se a seguir os conservantes, o EDTA (quelante), a ureia e o mentol triturado. Por último foram adicionados à mistura os extratos glicólicos de babosa e de camomila.

Tabela 1 – Quantidades (em gramas) dos fatores utilizados em cada formulação e seus respectivos níveis.

Variações do Planejamento Experimental			
Formulação	Amida 60	Ext. Babosa	Ext. Camomila
1	-1 (2,5)	-1 (1,0)	-1 (1,0)
2	+1 (6,5)	-1 (1,0)	-1 (1,0)
3	-1 (2,5)	+1 (5,0)	-1 (1,0)
4	+1 (6,5)	+1 (5,0)	-1 (1,0)
5	-1 (2,5)	-1 (1,0)	+1 (5,0)
6	+1 (6,5)	-1 (1,0)	+1 (5,0)
7	-1 (2,5)	+1 (5,0)	+1 (5,0)
8	+1 (6,5)	+1 (5,0)	+1 (5,0)
9	0 (4,5)	0 (3,0)	0 (3,0)

2.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

A análise dos parâmetros físico-químicos e organolépticos foram avaliadas após 24 horas de sua elaboração. Uma amostra de cada formulação foi retirada e diluída em dispersão aquosa a 10% (m/m) para fins de análise de pH, com auxílio de pHmetro (GEHAKA CG 1800), e condutividade em condutivímetro (GEAKA CG 1800). Os ensaios foram realizados em triplicata, conforme avaliado por Davis (1977).

Para a análise de centrifugação, utilizou-se uma centrífuga Centrifuge 5702 da marca Eppendorf, a qual acarreta um estresse na amostra, simulando um aumento na força gravitacional, aumentando, assim, a mobilidade das partículas e acelerando possíveis instabilidades (FARIA et al., 2012).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

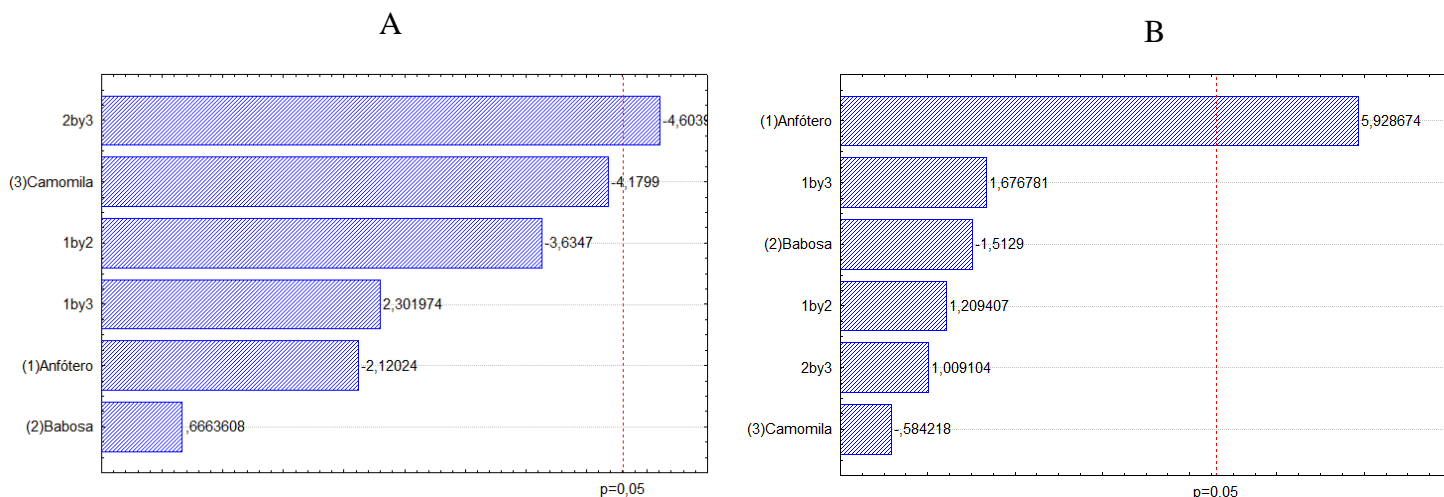
As formulações desenvolvidas apresentaram uma coloração amarelada característica do extrato da camomila com diferentes tonalidades em todas as formulações, concluindo a influência do extrato na cor das amostras. Todas as formulações apresentaram odor bastante agradável, característico da essência de camomila e todas apresentaram um aspecto homogêneo e translúcido, sendo realizado também em comparação com um xampu comercial.

A condutividade elétrica determina a capacidade que uma solução apresenta em conduzir corrente elétrica e varia conforme o tipo e do número de íons contida na mesma (MACHADO, 2008).

Analisando o gráfico de Pareto na Figura 1 (B), verifica-se que o componente Anfótero Betaínico (anfótero) foi o fator que mais afetou significativamente na condutividade elétrica das amostras. Sabendo que o tensoativo anfótero adquire características catiônicas em meio ácido, foram observados os efeitos deste tensoativo na

mobilidade das espécies iônicas em solução, variando com o número de íons presente (MACHADO, 2008). Os valores de condutividades das formulações ficaram um pouco abaixo do xampu comercial, sendo o menor com valor de $2,49 \pm 0,03 \mu\text{S}/\text{cm}$. Segundo Jezini (2013), valores acima de $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ provocam ressecamento e estresse nos cabelos.

Figura 5- Gráfico de Pareto do planejamento fatorial com ponto central obtido para (A) condutividade e (B) pH (a linha vertical define 5% de significância estatística)



O pH é um dos parâmetros fundamentais nos produtos, pois deve ser mantido constante durante todo o seu prazo de validade, significando que qualquer alteração afetará na estabilidade da formulação (LEONARDI et al., 2011).

O gráfico de Pareto, exposto na Figura 1 (A), para a resposta de pH expõe que apenas a interação entre os extratos utilizados foi o fator que influenciou negativamente neste parâmetro analisado, implicando que esses componentes sejam ajustados em uma nova elaboração do xampu, onde o menor valor obtido foi de $6,88 \pm 0,08$.

Na análise de centrifugação, houve a presença de alguns precipitados característicos do extrato de camomila, pois a coloração do precipitado é semelhante ao extrato.

CONCLUSÕES

A partir das análises realizadas com o planejamento experimental fatorial 2^3 , foi possível avaliar as propriedades organolépticas e físico-químicas relevantes para o desenvolvimento de um xampu. Foi constatada a influência significativa do surfactante anfótero sobre a condutividade elétrica das formulações, sendo um fator que pode influenciar no ressecamento do couro cabeludo se aplicado em altas concentrações. E observou-se também a interação entre os ativos babosa e camomila que influenciaram negativamente no parâmetro pH, além de ser detectado na centrifugação a formação de precipitados devido o extrato. Assim, de acordo com os resultados obtidos, as formulações devem ser submetidas análises de estabilidade preliminar a fim de avaliar as possíveis modificações que devem ser realizadas no xampu.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento a infraestrutura da UEA pela execução da pesquisa.

REFERÊNCIAS

CUNHA, A. R.; SILVA, R. S.; CHORILLI, M. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de formulações de xampu anticaspa acrescidas ou não de extratos aquosos de hipérico, funcho e gengibre. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 90, n. 3, p. 190-195, 2009.

DAVIS, H. M. **Analysis of Creams and Lotions**. In: SENZEL, A. J. (Ed.) *Newburguer's Manual of Cosmetic Analysis*. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 1977. p. 32.

FARIA, A. B.; PERES, D. D.; VLADI, T. M. K.; CONSIGLIERI, O.; VELASCO, M. V. R.; BABY, A. R. Desenvolvimento e avaliação de produtos cosméticos para a higiene capilar contendo tensoativos “não-sulfatados”. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 33, n.4, p. 521 – 527, 2012.

FILHA, A. M. B.; COSTA, V. G.; BIZZO, H. R. **Avaliação da qualidade de detergentes a partir do volume de espuma formado**. *Química Nova na Escola*, v. 9, p. 43-45, 1999.

ISAAC, V. L. B.; CEFALI, L. C.; CHIARI, B. G.; OLIVEIRA, C. C. L. G.; SALGADO, H. R. N.; CORRÊA, M. A. Protocolo para ensaios físico-químicos de estabilidade de fitocosméticos. **Ciências Farmacêutica Básica e Aplicada**, v. 29, p. 81-96, 2008.

JEZINI, V. S. **Uso de planejamento estatístico experimental aplicado ao desenvolvimento de xampu anticaspa com extratos de alecrim e arnica**. Monografia (Graduação em Engenharia Química). Universidade do Estado do Amazonas. Manaus, 2013.

LEONARDI, G. R.; MAIA CAMPOS, P. M. B. G. Estabilidade de formulações cosméticas. **International Journal of Pharmaceutical Compounding**, v. 3, n. 4, p. 154-156, 2001.

MACHADO, A. R. J. **Avaliação das características físico-químicas e biológicas dos resíduos de tanques sépticos coletados por caminhões limpa-fossas na cidade de tubarão-SC**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Santa Catarina, 2008.

PALHARIN, L. H. D. C., FIGUEIREDO NETO, E.; CAMARGO-LOPES, M. P.; BOSQUÊ, G. G. Efeitos fitoterápicos e homeopáticos da babosa. **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, v. 7, n. 14, 2008.

SEBRAE. **Tendência do setor de higiene pessoal, perfumaria e cosmético até 2020**. Disponível em: <http://www.sebrae.com.br>. Acesso em: 20 de jul. 2019

SILVA, G. F.; REIS, D. C.; ROCHA, L. A. G.; ALBUQUERQUE, P. M.; CASTILHO, R. B. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e organolépticos de xampus elaborados com extratos glicólicos de mulateiro e andiroba. **Congresso Brasileiro de Química**, 2014.

SOARES NETO, J. A. **Drogas vegetais psicoativas comercializadas nas ruas da cidade de Diadema: risco no seu consumo**. Dissertação (Mestrado em Ciência Naturais). Universidade Federal de São Paulo, São Paulo. 2009.

VITA, A. C. R. **História da maquiagem, cosmética e do penteado: em busca da perfeição**. 1ªed. São Paulo: Editora Anhembi Morumbi, 2009.

ÁREA TEMÁTICA 3

Plástico e Borracha

Novos Materiais:

Biocompósitos

Compósitos avançados

Metamateriais bio-inspirados

Engenharia de Materiais

DESENVOLVIMENTO DE BLENDAS POLIMÉRICAS PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

Farias, T. L. S.^{1*}, Silva, A. N. E.², Brito, W. R.³, Paula, M. M. S.³, Moraes Segundo,
J. D. P.⁴.

¹Pós-graduanda em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEM - UFAM

²Pós-graduanda em Engenharia de Produção e Qualidade nos Processos - FAMETRO

³Professor do Instituto de Ciências Exatas ICE - UFAM

⁴Pós-graduando em de Engenharia Mecânica - UNICAMP

* taisa.lsf@gmail.com

Palavras-chave: polímeros, blenda, eletrofiação.

RESUMO

Este trabalho destaca o desenvolvimento de uma membrana polimérica blendada por eletrofiação, e o objetivo geral deste estudo é a produção e caracterização de uma membrana blendada eletrofiada de Poli (ϵ -Caprolactona) - PCL e Acetato de Celulose - AC. Para isto, determinaram-se os parâmetros de eletrofiação para obtenção de membranas blendadas de PCL/AC com variações em massa de AC de 0,1g, 0,125g, 0,250g, 0,500g, 0,750g e 1g em solução contendo 1g de PCL. Em seguida, mediram-se ângulos de contato para análise da molhabilidade e, ainda, analisou-se a morfologia das membranas através de microscopia de varredura eletrônica, bem como, efetuou-se um estudo estatístico da variação de diâmetro das fibras obtidas. Não foi possível eletrofiar a solução contendo 1g de AC, pois houve precipitação do polímero inviabilizando o processo, as demais blendas foram eletrofiadas e observada a presença de *beads* visíveis a olho nu. Somente a blenda contendo 0,1g de AC, apresentou aspectos de superfícies estáveis sem a observação de *beads* a olho nu nem em microscopia de varredura eletrônica. Os ângulos de contato das membranas revelaram que com o aumento da quantidade AC na blenda a hidrofobicidade do material diminuiu. Os diâmetros médios e desvios padrão (MD \pm DP) encontrados foram $1,20 \pm 1,21 \mu\text{m}$ para 0,1g de AC, $0,82 \pm 0,49 \mu\text{m}$ para 0,125g, $1,25 \pm 1,15 \mu\text{m}$ para 0,250g, $0,94 \pm 1,10 \mu\text{m}$ para 0,500g e $0,91 \pm 0,55 \mu\text{m}$ para 0,750g de AC.

1 INTRODUÇÃO

A Engenharia Química, enquanto uma ciência com inúmeras interfaces engloba o desenvolvimento de materiais poliméricos e processos de polimerização (COIMBRA, 2010). Devido a necessidade do desenvolvimento de novos materiais poliméricos aperfeiçoados, materiais com propriedades mecânicas e térmicas específicas podem ser obtidos pela preparação de blendas poliméricas sem que haja a necessidade de estudar uma nova rota sintética pois suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas para uma ampla faixa de aplicações, proporcionando desempenho desejável para o produto final (PAUL, 1978; SILVA *et al.*, 2016).

O uso de polímeros para produção de membranas com diversas aplicações na indústria química e até médica. Neste sentido existe uma variedade de técnicas que podem ser utilizadas para a obtenção de membranas poliméricas, dentre as quais se destaca a eletrofição (*electrospinning*), termo derivado de “fição eletrostática”, que é um processo de fabricação de fibras nanométricas contínuas (GARG; BOWLIN, 2011). Segundo Garg e Bowlin (2011), o interesse nesta técnica cresceu nos últimos anos, pois permite a fabricação de fibras com potencial nas áreas biomédicas, como *scaffolds* (suportes porosos tridimensionais), sistemas de liberação controlada de fármacos, em processos industriais, como meios filtrantes de alta eficiência, vestuários de proteção, catalisadores, materiais adsorventes e sensores.

O objetivo geral deste estudo é a produção e caracterização de uma membrana blendada eletrofiada de Poli (ϵ -Caprolactona) - PCL e Acetato de Celulose - AC. Para isto, fez-se determinar os parâmetros de eletrofição para obtenção de membranas blendadas de PCL/AC com variações em massa de AC de 0,1g, 0,175g, 0,250g, 0,500g, 0,750g e 1g em solução contendo 1g de PCL; medir os ângulos de contato para análise da molhabilidade e analisar a morfologia das membranas através de microscopia de varredura eletrônica, bem como, efetuar um estudo estatístico da variação de diâmetro das fibras obtidas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e acetato de celulose (AC) com massas molares de 80.000 g/mol e 30.000 g/mol respectivamente, fornecidos pela Sigma Aldrich. Estes foram usados como recebido. Os solventes utilizados foram Clorofórmio (99% de pureza) e Acetona (99,8% de pureza) fornecidos pela Biotec Reagentes Analíticos.

2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Para a solução da PCL, os solventes foram pesados em uma balança analítica (METTLER TOLEDO - modelo AB204) com proporção de 1:1 em massa. Em seguida foram solubilizados em um agitador magnético (NOVA ÉTICA - modelo 113) durante um período de 15 minutos. Adicionou-se 13,6% de PCL sob agitação mecânica durante um período de 16 horas. Após o preparo da solução padrão de PCL, pesou-se 0,1g, 0,125g, 0,250g, 0,500g e 1g de AC, ao incorporar AC na solução de PCL, foram solubilizados durante 2 horas.

2.2 PARAMETROS DE ELETROFIÇÃO

O sistema de eletrofição é composto por uma fonte de alta tensão (3AS Engenharias) com capacidade de 30kV, utilizou-se $V=15kV$, bomba de infusão altamente sensível com capacidade de vazão entre 0,1 à 450ml/h (SAMTRONIC, ST670), utilizou-se $Q=0,8ml/h$ e coletor rotativo de alumínio com rotação de $n=450$ rpm, distância de trabalho $d = 18$ cm e diâmetro da agulha de $\varnothing_{agulha} = 0,8mm$.

2.3 ÂNGULO DE CONTATO: MOLHABILIDADE

O ensaio de molhabilidade e as medidas de ângulo foram realizados utilizando um microscópio digital (DINO – Lite plus) com capacidade de ampliação de até 1000 vezes. Colocou-se cuidadosamente sobre a superfície da membrana uma gota de água deionizada de 10 μL à temperatura ambiente e o comportamento desta gota foi observado por um período de 120 segundos. As medidas de ângulo de contato foram obtidas com o auxílio do software Image J.

2.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA MEV.

Para realizar as análises morfológicas das membranas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (TESCAN, modelo VEGA3), as membranas foram metalizadas com ouro utilizando um metalizador (BAL TEC, modelo CPD 050). As medidas dos diâmetros das fibras foram obtidas com o auxílio do software ImageJ a partir das imagens de MEV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS POR ELETROFIAÇÃO

Não foi possível eletrofiar a solução contendo 1g de AC, pois se observou a precipitação deste polímero na solução, portanto inviabilizando o processo, tornando-o inletrificável.

A solução polimérica contendo 0,100g de AC apresentou uma ampla área de deposição sobre o coletor, estabilidade do jato e ausência de *beads* nas micrografias, caracterizando uma eletrofiação estável.

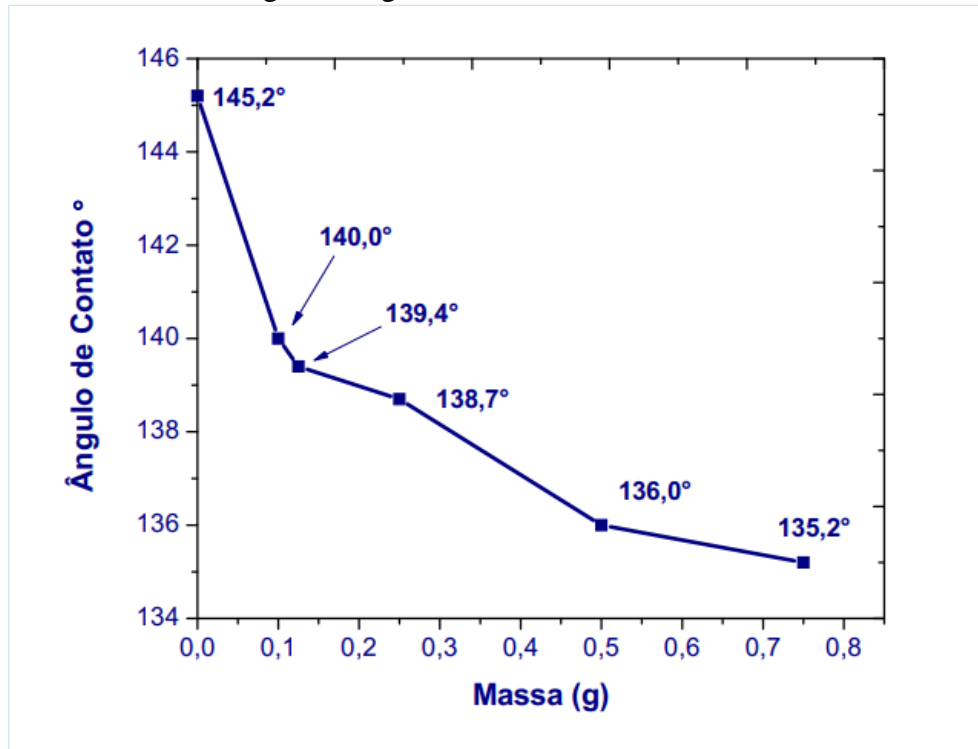
Já a eletrofiação das soluções com as quantidades de 0,125 g e 0,250g de AC, notou-se o aparecimento de *beads* visíveis tanto a olho nu quanto nas imagens de MEV. Durante a eletrofiação com a solução de 0,50g e 0,750g de AC foi observado gotejamento do cone de Taylor, havendo a instabilidade do jato, ocasionando o aparecimento de defeitos ainda maiores e deposição do polímero fora do coletor.

Enquanto a PCL é hidrofóbica, o AC é hidrofílico, Luna *et al* (2015) afirmam que algumas blendas poliméricas são imiscíveis, podendo ainda apresentar incompatibilidade, o que resulta no aparecimento de *beads* devido a baixa dispersão de uma das fases. Neste trabalho, a menor concentração de AC apresentou melhores resultados quanto à ausência de *beads*. Este fato pode ter ocorrido devido a imiscibilidade entre a PCL e AC.

3.2 ÂNGULO DE CONTATO

As membranas contendo acetato de celulose apresentaram um caráter mais hidrofílico em relação à membrana de PCL puro. Este comportamento é característico do AC, já que é uma substância hidrofílica (SILVEIRA, 2014). A figura 1 mostra a diminuição dos ângulos de contato de acordo com o aumento da massa de AC na blenda.

Figura 1 – Ângulos de contatos obtidos para membranas com 0,100g, 0,125g, 0,250g, 0,500g e 0,750g de Acetato de Celulose.



A gota de água sobre a membrana de PCL Puro, ou seja, sem a presença de Acetato de celulose, apresentou ângulo de contato igual a 145,2° caracterizando um comportamento hidrofóbico, portanto de acordo com comportamento reportado por Moraes Segundo (2015).

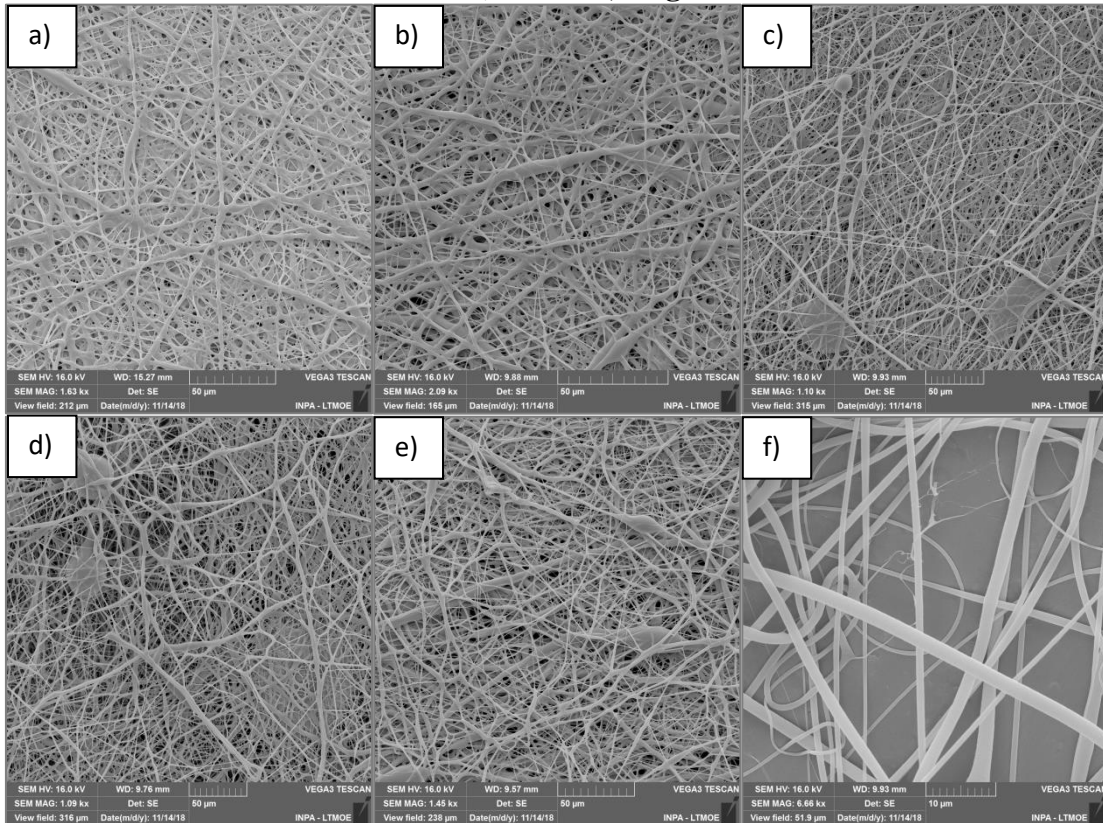
As membranas blendadas apresentaram ângulos de contato de 140°, 139,4°, 138,7°, 136,0° e 135,2° para massas de 0,100g, 0,125g, 0,250g, 0,500g e 0,750g respectivamente, portanto podemos afirmar que a hidrofobicidade do AC interferiu significativamente na molhabilidade do material.

Sabe-se que o valor do ângulo de contato é influenciado pelo tamanho das fases hidrofílica e hidrofóbica, bem como a sua distribuição sobre a superfície aparente da membrana (KIMURA *et al*, 2017)

3.3 MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRONICA – MEV

A Figura 2 mostra as imagens micrográficas obtidas por MEV das nanofibras de PCL puro e de blendas de PCL/AC.

Figura 2 – Micrografias em escala de 50 μm das membranas de a) PCL puro; b) PCL+ 0,1g de AC, c) PCL +0,125g de AC, d) PCL + 0,250g de AC, e) PCL + 0,5g de AC e f)PCL + 0,750g de AC.



A Figura 1 a) mostra que a membrana de PCL puro apresenta fibras bem formadas, aleatoriamente distribuídas e sem a presença de pérolas. É possível observar que a PCL exibe boa capacidade de eletrofiação, a produção da fibra é contínua e estável com morfologia de fibra uniforme e com mínimas formações de pérolas

Segundo Gonçalves *et al* (2015), produzir fibras livres de defeitos e sem falhas depende da regulagem da tensão superficial e taxa de evaporação do solvente, permitindo assim a interação entre polímero e solvente.

Na Figura 2 b), 2c), 2d), 2e), é possível observar a influência do AC na solução de PCL, onde se observou que o aumento da quantidade de AC na membrana influencia na quantidade de defeitos presentes nas fibras obtidas.

Este comportamento era esperado, pois os polímeros em estudo possuem hidrofobicidade oposta, onde a PCL e AC é hidrofóbica e hidrofílico, respectivamente, portanto possuem pouca interação entre suas cadeias.

Na figura 2 f), observa-se que não houve formação de membrana, conforme descrito na *secção 3.1*, onde se observou o gotejamento do cone de Taylor e a instabilidade do jato, devido à modificação nas propriedades físicas da solução,

ocasionando o aparecimento de defeitos maiores em relação às outras soluções (PEREA, 2011).

3.4 ESTUDO ESTATÍSTICO DA VARIAÇÃO DOS DIÂMETROS DAS FIBRAS

Observou-se que a blenda contendo 0,1g de AC os diâmetros das fibras apresentam diâmetro médio de $DM=1,20\mu\text{m}$, e possui uma variação significativa do diâmetro das fibras, como se pode observar pelo desvio padrão $SD=1,21\mu\text{m}$, um comportamento similar é observado na blenda com 0,25g de AC, onde o diâmetro médio das fibras $DM=1,25\mu\text{m}$ e desvio padrão de $SD=1,5\mu\text{m}$.

Nas blendas contendo 0,175g, 0,50g e 75g de AC a distribuição dos diâmetros ficaram concentrados nos intervalo de 0-1 μm , assim observa-se que a distribuição do diâmetro das fibras foi menor, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – distribuição do diâmetro das fibras.

Amostra	DM (μm)
PCL puro	$1,02 \pm 0,56 \mu\text{m}$
PCL +0,100g de AC	$1,20 \pm 1,21 \mu\text{m}$
PCL +0,125g de AC	$0,82 \pm 0,49 \mu\text{m}$
PCL +0,250g de AC	$1,25 \pm 1,15 \mu\text{m}$
PCL +0,500g de AC	$0,94 \pm 1,10 \mu\text{m}$
PCL +0,750g de AC	$0,91 \pm 0,55 \mu\text{m}$

Em geral, pôde-se observar a formação de fibras não uniformes, com alguns de defeitos e não se notou um padrão de diminuição do diâmetro médio com o aumento da concentração de AC.

CONCLUSÕES

O desenvolvimento da blenda PCL/AC para obtenção de membrana polimérica eletrofiada foi obtida com sucesso, onde se observou que a blenda contendo 0,1g de AC apresentou pequena quantidade de defeitos na formação de fibras em relação as demais blendas com maiores massas de AC.

Os ângulos de contato das membranas revelaram que com o aumento da quantidade AC na blenda a hidrofobicidade do material diminuiu. As membranas blendadas apresentaram ângulos de contato de 140° , $139,4^\circ$, $138,7^\circ$, $136,0^\circ$ e $135,2^\circ$ para massas de 0,100g, 0,125g, 0,250g, 0,500g e 0,750g respectivamente, portanto podemos afirmar que a hidrofobicidade do AC interferiu significativamente na molhabilidade do material.

Os diâmetros médios e desvios padrão ($MD \pm DP$) encontrados foram $1,20 \pm 1,21 \mu\text{m}$ 0,1g de AC, $0,82 \pm 0,49 \mu\text{m}$ para 0,175g, $1,25 \pm 1,15 \mu\text{m}$ para 0,250g, $0,94 \pm 1,10 \mu\text{m}$ para 0,500g e $0,91 \pm 0,55 \mu\text{m}$ para 0,750g de AC.

Neste experimento, notou-se o aparecimento de defeitos com o aumento da massa de AC na blenda, porém, não é possível relacionar a variação dos diâmetros médios das fibras ao aumento da concentração de AC no material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), Centro Universitário Luterano de Manaus (CEULM/ULBRA), a Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

COIMBRA, Patrícia M. A. - **Preparação E Caracterização De Sistemas De Libertação Controlada De Fármacos Com Base Em Polímeros De Origem Natural**. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2010.

GARG, Koyal; BOWLIN, Gary. - **Electrospinning Jets And Nanofibrous Structures**. Department of Biomedical Engineering, Virginia Commonwealth University, 2011.

GONÇALVES, Natércia A. - **Nanofibras De Poli(ε-caprolactona) E Oli(óxido De Etileno): Fabricação Pela Técnica De Eletrofiação E Efeitos Radiolíticos**. Recife, Pernambuco, 2015.

KIMURA, V. T. – **Produção e caracterização de scaffolds de diferentes espessuras obtidos por eletrofiação de nanofibras polimérica e proteína**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2017.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. - **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão**. Universidade Federal de Campina Grande, Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 36, n. 1, p. 67-80, jan./jun. 2015.

MORAES SEGUNDO, João D. P - **Influência da Adição de Surfactantes em Fibras Altamente Alinhadas de Poli (caprolactona) obtidas por Eletrofiação**. Faculdade De Engenharia Mecânica Universidade Estadual De Campinas – UNICAMP, 2015.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. New York, Academic, 1978.

PEREA, G. N. R. - **Eletrofiação de Nanocompósito de Poli(L-Ácido Láctico) com Hidroxiapatita para Regeneração Óssea**. Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, 2011.

SILVA Divânia F.; LUNA, Carlos B. B.; ARAÚJO, Edcleide M.; SILVA, Adriano L. **Blendas Poliméricas: Conceitos, Obtenção E Aplicações**. Revista Engenharia e Tecnologia. ISSN 2176-7270, V. 8, N. 1, Abr/2016.

SILVEIRA, JOÃO V. W. - Produção e Caracterização de Fibras Eletrofiadas de Acetato de Celulose com Propriedades Funcionais Obtidas Pela Incorporação de Lignina e Óleo Essencial de Citronela. - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual De Campinas - UNICAMPI, Campinas, 2014.

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DE RESINA NA CAMADA INTERNA DE PAINÉIS DE MÉDIA DENSIDADE PRODUZIDOS COM RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

Santos, G. M.*¹, Galvão, J.K.L.¹, Macena, B. R. H.², Litaiff, H.A.², Giacon, V.M.¹

¹*Universidade Federal do Amazonas, programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais*

²*Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia de Materiais*

**gabriellemachado@ufam.edu.br*

Palavras-chave: poliuretana, microscopia óptica, propriedades físicas.

RESUMO

Na região Amazônica, há uma grande quantidade de resíduos madeireiros e não-madeireiros, que são alternativas econômicas e sustentáveis para produção de painéis de média densidade (MDP). Esses resíduos possuem baixo custo e podem substituir o Pinnus o Eucalyptus usados na produção de MDP. Visando o desenvolvimento de painéis sanduíches parcialmente sustentáveis, optou-se pela utilização de resíduo proveniente da extração do óleo de buriti (camada externa) e resíduo de madeira (camada interna), além do adesivo de poliuretana derivada do óleo da mamona como resina aglomerante. O objetivo deste estudo foi verificar a influência da variação de porcentagem de resina na camada interna do MDP. Os painéis foram produzidos com 20% e 12 % de resina na camada interna e foram caracterizados através da análise de morfologia e nas propriedades físicas. Observou-se que ambos os compósitos atenderam os padrões normativos da norma brasileira ABNT NBR 14810-2018, para painéis de média densidade, em relação a densidade e teor de inchamento em 24 horas; os MDPs com 20% de resina na camada interna apresentaram teor de inchamento menor, quando comparado aos que possuem 12%, tais resultados estão relacionados com as quantidades de vazios e melhor compactação observados na morfologia através das imagens de microscopia óptica.

1 INTRODUÇÃO

Segundo os dados do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2009) a construção civil gera quantidades significativas de resíduos, principalmente materiais madeireiros, onde a necessidade de reutilização é eminente para o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações (PINCELLI; MOURA; BRITO, 2017).

A preocupação com o meio ambiente abriu espaço para pesquisas envolvendo a grande biodiversidade brasileira. Dentre os materiais, podemos mencionar o buriti (*Mauritia flexuosa L.*), reconhecido pela grande capacidade de extração do óleo e pelo alto teor de carotenoides e tocoferóis (BOVI, 2015; GALDINO, 2007), sendo amplamente aplicado na indústria de alimentos, fármacos e cosméticos, possuindo emolientes, antibactericidas, cicatrizantes entre outros (GOMES, 2016).

Contudo, a geração de resíduos proveniente da extração do óleo é consideravelmente grande e não possui valor agregado, necessitando, portanto, de uma aplicação mais adequada para a produção de novos materiais visando a sustentabilidade, além da substituição de produtos sintéticos (BELINI,2015; SAMPAIO, 2012).

Assim, esses resíduos poderiam ser utilizados como matéria-prima na produção e no desenvolvimento de materiais compósitos ou painéis aglomerados, visando à reutilização e aplicações mais tecnológicas (AKINYEMI, 2019).

O MDP (*Medium Density Particleboard*), ou painel de partículas de média densidade, é um produto que teve sua origem através do painel aglomerado. Devido a sua constituição em três camadas, foram atribuídas melhores propriedades a esse produto (MATTOS, 2008).

As três camadas que constituem o MPD possuem uma estrutura que contribui para uma maior resistência, sendo elas, duas camadas com partículas menores nas superfícies externas e uma camada com partículas maiores no interior da placa. A camada interna geralmente é constituída por partículas de madeira. Para a aglomeração das partículas tanto da camada interna como externa, faz-se uso de uma resina aglomerante, cuja porcentagem tem influencia direta nas propriedades físicas e mecânicas do painel (ASHORI, 2008). Dentre as principais aplicações do MDP destacam-se a produção de móveis e outros artefatos da indústria moveleira (MESQUITA, 2016).

Dessa forma, e também levando em consideração a sustentabilidade, o presente trabalho busca avaliar a influência da porcentagem de resina na camada interna de painéis de média densidade, verificando suas propriedades físicas e morfológicas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados resíduo oriundo da extração do óleo de buriti, doado pela Associação dos Trabalhadores Agro-extrativistas de Eirunepé (ATAE) e resíduo madeireiro doado pela marcenaria da UFAM. Além de Resina Poliuretano à base do óleo de mamona (bi componente), fornecida pela Plural Indústria e Comercio de Produtos Químicos Ltda, localizada em São Carlos. A resina é constituída pelos componentes: Polioli LECOPOL F 0911 (Derivado vegetal do Óleo da Mamona) e Pré-polímero LECOPOL E 0921 (Derivado do petróleo).

O resíduo de madeira e buriti foram beneficiados e peneirados (Lima, 2012; Bueno,2015); utilizou-se as peneiras da marca TAMIS PRODUTOS LABORATORIAIS LTDA, empregou-se as partículas retidas nas peneiras de 300 μ m para o buriti e 1,18 mm para a madeira como camada externa e interna, respectivamente.

Os compósitos poliméricos foram produzidos de acordo com a norma ABNT NBR 14810/2018 e metodologia adotada por Lima (2012) e Bueno (2015), por prensagem a quente. A espessura das placas foi de 1 cm, distribuídas da seguinte forma: 0,2 como camada externa e 0,6 como camada interna; como aglomerante, utilizou-se a resina poliuretana derivada do óleo da mamona na proporção 1:1.

Para a caracterização física das placas foram realizados os ensaios de teor de inchamento e de densidade de acordo com a norma ABNT NBR 14810-2. Através do *software Statistica* verificou-se significância dos resultados.

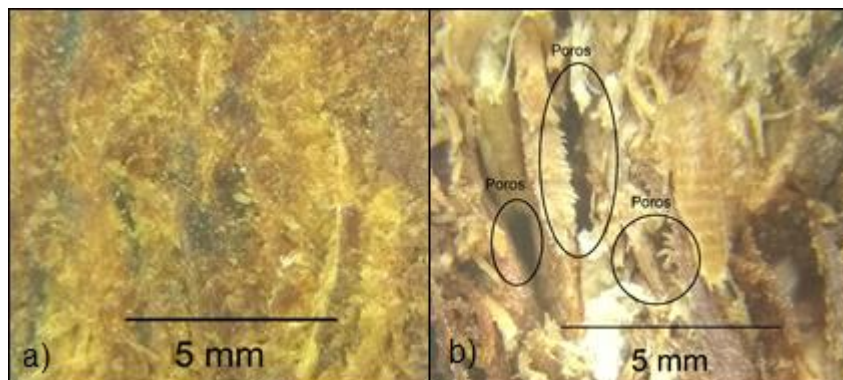
A morfologia dos compósitos foi realizada utilizando o Microscópio Óptico da marca LEICA EZ4.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura a seguir é possível comparar a morfologia da camada interna ao aumentar o teor de resina de 12% para 20% dos painéis produzidos.

Na figura 1a é apresentada a Microscopia Óptica da camada interna do MDP com 20 % de resina. Observa-se que não há presença de poros, decorrendo uma melhor compactação entre a resina e a madeira, indicando uma boa adesão entre eles quando comparado com o MDP produzido com 12% de resina (figura 1b). A baixa concentração de poros influência na redução do teor de inchamento (COLLI, 2010; BUENO,2015).

Figura 6- Morfologia da camada interna. a) com 20% de resina, b) com 12% de resina.



Na tabela 1, são apresentados os resultados sobre a densidade dos painéis produzidos e do teor de inchamento em 24 horas.

Tabela 1 - Resultados das análises físicas realizadas.

% de resina na camada interna	Densidade [kg/m ³]	Teor de inchamento em 24 horas [%]
12%	662,86 ± 31,25	9,12 ± 0,74
20%	688,44 ± 72,58	4,64 ± 0,59

Os compósitos se enquadram como painel de média densidade, apresentando densidade de acordo com o padrão normativo da norma ABNT NBR 14810, sendo o valor mínimo 551 e máximo de 750 kg/m³.

Através da análise estatística, observou que não há diferença significativa entre as densidades ao variar a porcentagem de resina. Por outro lado, os resultados de inchamento foram significativos para os teores de resina estudados.

A maior quantidade de poros presente no compósito com 12% de resina na camada interna, permite que uma quantidade maior de água seja absorvida no seu interior. Este fato implica em maior teor de inchamento, de 9,12 %, quando comparado com o inchamento de 4,64% da camada interna com 20% de resina (COLLI, 2010; BUENO, 2015).

Ao aumentar a porcentagem de resina na camada interna para 20%, observa-se uma redução do teor de inchamento, que está relacionado a ausência de vazios de sua superfície, conforme observado na figura 1a, que pode estar relacionado com uma melhor compactação da camada.

Ambos os compósitos estão de acordo com o padrão normativo para os seis tipos de classificação de painéis de média densidade da norma ABNT NBR 14810-2018.

CONCLUSÕES

O aumento da porcentagem de resina na camada interna não influenciou significativamente na densidade dos MDPs, porém com o aumento de 12% para 20% da porcentagem de resina na camada interna, observou-se uma diferença significativa no teor de inchamento, o que está relacionado com a melhor compactação entre reforço e matriz e redução de poros, conforme observado através da análise da morfologia.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Amazonas, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, à Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação em ciência e engenharia de materiais, ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LaMAC), ao Instituto de Pesquisa da Amazônia, à FAPEAM e a CAPES, pelo apoio e incentivo à pesquisa.

REFERÊNCIAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14810: Painéis de partículas de média densidade. Parte 2: requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2018.

ASHORI, A., NOURBAKHS, A. Effect of press cycle time and resin content on physical and mechanical properties of particleboard panels made from the underutilized low-quality raw materials. **Industrial Crops and Products**. 28, 225-230, 2008.

AKINYEMI, B. A., ALAMIDE, O., OLUWASOGO, D. Formaldehyde free particleboards from wood chip waste using glutaraldehyde modified cassava starch as binder. **Case Studies in Construction Materials**, v.11, n. 236, 2019.

BELINI, U. L.; LEITE, M. K.; SAVASTANO JR, H.; FIORELLI, J. Compósitos multicamadas com reforço de fibras amazônicas: propriedades mecânicas. **Anais**. Seropédica: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia da Madeira, 2015.

BOVI, G. G. Óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.) nanoemulsionado: produção por método de baixa energia, caracterização físico-química das dispersões e incorporação em bebida isotônica. 2015. 106 f. **Dissertação de mestrado**. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

BRASIL - Ministério do Meio Ambiente. Levantamento sobre a geração de plantas de atividade madeireira e proposição de diretrizes para as políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado. Curitiba: 2009.

COLLI, A. et al. Propriedades de chapas fabricadas com partículas de madeira de paricá (*Schyzolobiumamazonicumhuber ex. ducke*) e fibras de coco (*Cocos nucifera* L.). **Revista árvore**, Viçosa, V.34, n.2, p.333-338, out.2010.

GALDINO, A. P. P. Estudo de Mercado: Andiroba, Buriti/Miriti, Murumuru. **Relatório de consultoria**. Outubro de 2007.

GOMES, P. H. O. Avaliação do potencial da torta de Buriti (*Mauritia Flexuosa* L.) para obtenção de bioetanol de segunda geração. **Dissertação de mestrado**. Programa De Pós-Graduação em Combustíveis, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. 81 p. 2016.

MESQUITA, R. G. A. et al. Coir and. Sisal Fibers as Fillers in the Production of Eucalyptus Medium Density Particleboards - MDP. **Materials Research**, São Carlos, v. 19, n. 6, p. 1429-1436, Dec. 2016.

MATTOS, R. L. G.; GONÇALVES, R. M.; CHAGAS, F. B C. Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas. **Boletim BNDES**, setorial. n. 27, p.121-156, 2008.

PINCELLI, S. M.; MOURA, L. F.; BRITO, J. O. Quantificação dos resíduos da colheita em florestas de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribaea* var . *hondurensis*. **SCIENTIA FLORESTALIS**, 45, 519–526. 2017

SAMPAIO, M. B. Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Buriti (*Mauritia flexuosa*). Brasília – DF. **Instituto Sociedade, População e Natureza** (ISPAN). Brasil, 2012, 76 p.

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MAMONA E FIBRAS DE CURAUÁ NA CINÉTICA DE CURA

Leal, T. S.*¹, Costella, A. M. S.¹, Giacon, V. M.², Mendonça, R. M.²

¹Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia Química

²Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia de Materiais

*thais2leal@gmail.com

Palavras-chave: cinética, poliuretano, fibras.

RESUMO

Nos últimos anos, a crescente preocupação com as questões ambientais tem alavancado a busca por produtos provenientes de materiais derivados de fontes renováveis. Dentre tais fontes, podemos citar o Curauá (*Ananas erectifolius*) e a Resina Poliuretana produzida a partir da Mamona. O curauá, planta legitimamente brasileira, se destaca quanto à aplicação de suas fibras, apresentando-se como uma excelente alternativa em substituição as fibras de vidro. A resina a base de óleo de mamona serve como substituinte as resinas sintéticas, devido à sua baixa toxicidade. O presente trabalho tem como objetivo determinar os parâmetros cinéticos de energia de ativação (E), fator pré-exponencial (A) e constante de velocidade de reação (k), baseando-se na Norma ASTM E698/16. Adicionalmente, buscou-se avaliar a influência da proporção dos componentes da resina e da presença da fibra de curauá na cinética de polimerização. Foram realizados ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), de acordo com a ISO 11357-5/14 e, em complemento Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A resina foi produzida nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1 polioliol/pré-polímero. Os compósitos foram fabricados com 0% e 10% de carga de reforço da fibra de curauá em pó. Os resultados mostraram que a composição da resina não afetou significativamente os parâmetros cinéticos de reação. Já a adição de fibra não apenas aumentou a energia de ativação, como também influenciou o tempo de cura.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, com a crescente exploração dos recursos naturais no setor da construção civil, há uma tendência mundial de pesquisas na área de engenharia e ciência de materiais para a criação e viabilização de materiais que utilizem matéria-prima renovável, biodegradável e demandem menos energia no processo de fabricação, diminuindo o impacto ambiental proveniente da extração de recursos naturais não renováveis (POZZER, 2019).

Neste contexto, os óleos vegetais, formados principalmente por triglicerídeos, fornecem uma excelente plataforma para a síntese de materiais poliméricos. Segundo Lopes (2009), a importância de tais óleos reside, principalmente, na sua baixa toxicidade, baixo custo de produção, processamento e, por serem geralmente biodegradáveis. O que

contribuiu para que diversos tipos de óleos vegetais estejam sendo empregados na síntese de polímeros, como é o caso do óleo de mamona, resultando em uma resina poliuretana bicomponente a partir de uma reação de policondensação (ODIAN, 2004; LOPES, 2009).

De acordo com Bentur & Mindess (1990), na confecção de compósitos, a incorporação de fibras em matrizes poliméricas possibilita o desenvolvimento de um material com propriedades mecânicas e térmicas modificadas.

Dentre as fibras lignocelulósicas utilizadas como reforços em compósitos, podemos citar a fibra do Curauá (*Ananas eructifolius*) originária da Amazônia, destacando sua superior resistência à tração, flexibilidade, dureza e resistência a impacto, quando comparada à outras fibras naturais e sintéticas. Além disso, sabe-se que o uso de fibra vegetal em polímeros termofixos pode provocar alterações na cinética de cura (conversão), provocando variações no processo (BELTRAMI *et al.*, 2014; LEÃO, 2012; MENDONÇA, 2018).

Dentro desse escopo, o presente trabalho apresenta um estudo com o objetivo de avaliar, por meio de análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), os efeitos na cinética da reação de polimerização decorrentes da presença da fibra de curauá e da composição relativa da resina de mamona nos compósitos poliuretanos obtidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Os principais materiais utilizados foram: a fibra de Curauá, doada pela EMBRAPA/PA, e a resina bicomponente poliuretana à base de óleo de mamona fornecida pela PEMATEC/SP. A resina é composta: pelo polioli (OH) derivado de óleo de mamona, líquido de cor amarelada, odor característico e densidade entre 1,0 e 1,2 e, pelo pré-polímero (4,4'difenilmetano diisocianato), líquido com coloração marrom escura e densidade de 1,24.

2.2 METODOLOGIA

Os compósitos foram preparados nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1 em massa de OH/NCO, e contendo 0% e 10% em massa de fibra de curauá em pó, previamente processada em moinho de facas (MARCONI), modelo MA048.

O equipamento empregado nas análises de infravermelho foi da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, provido de célula ATR e leitura em pastilhas KBr. Os ensaios foram realizados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com intervalos de 4 cm^{-1} . Os ensaios foram realizados em amostras pré-cura, que foram misturadas e submetidas imediatamente à análise em célula ATR e; pós-cura que foram aquecidas em estufa por 30 minutos à 100°C e concluíram seu processo de polimerização em temperatura ambiente por 48 horas, sendo realizada a incorporação de raspas da amostra em KBr em pó para preparação da pastilha em prensa hidráulica por 10 minutos.

Para o estudo da cinética de cura foram adotadas quatro taxas diferentes de aquecimento (5, 10, 15 e 20°C/min.), conforme ISO 11357-5 (2014). A caracterização cinética foi realizada utilizando dados obtidos pelo método não-isotérmico de Ozawa, de acordo com a ASTM E698 (2016). Foi utilizado um analisador termogravimétrico simultâneo (TGA/DSC) (TA INSTRUMENTS), modelo SDT Q600, com purga de gás nitrogênio de 30 mL/min. As corridas foram realizadas a partir da temperatura ambiente até a temperatura final de 200°C para os compósitos e 800°C para as matérias-primas, com aproximadamente 0,03 g em amostra. O software TA Universal Analysis foi empregado na análise dos dados adquiridos. Os parâmetros cinéticos de fator pré-exponencial (A) e constante de velocidade de reação (k) foram calculados conforme as Equações 1 e 2.

$$A = \frac{\beta E e^{(-E/RT)}}{RT^2} \quad (1)$$

$$k = A e^{(-E/RT)} \quad (2)$$

Onde, k é a constante de velocidade da reação na temperatura T (min⁻¹); E é a energia de ativação (J.mol⁻¹); R é a constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹mol⁻¹); T é a temperatura absoluta (K); A é o fator pré-exponencial ou de frequência (min.⁻¹) e β é a taxa de aquecimento (K.min.⁻¹).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

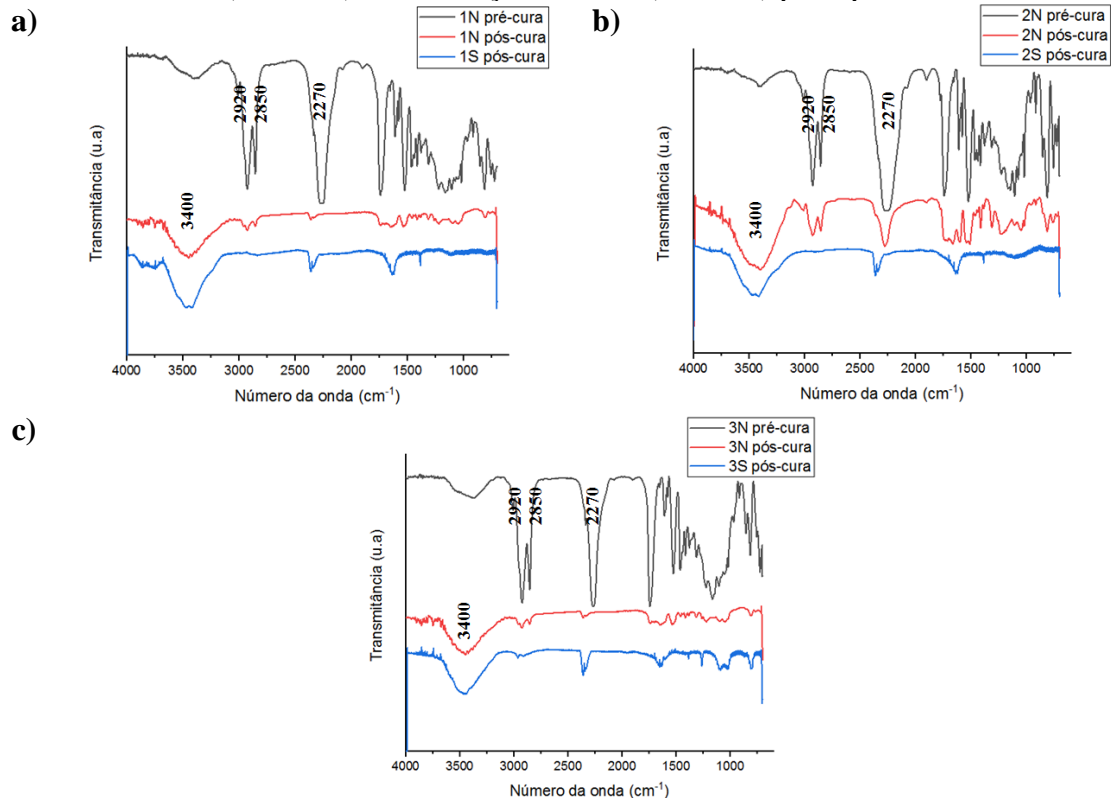
3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Através da análise FTIR (Figura 1) é possível determinar se houve uma conversão total da reação, por meio da sobreposição dos espectros das amostras pré e pós-cura.

A sobreposição dos gráficos pré e pós-cura evidenciam que a diminuição de intensidade da banda característica do isocianato (2270 cm⁻¹), além de mostrar um aumento de intensidade nas bandas referentes aos grupos formadores de ligação uretana, como, C = O (1740 cm⁻¹) e N –H (3360 cm⁻¹).

As análises de FTIR indicam que o compósito com maior massa de pré-polímero (2N) resultou na reação incompleta devido ao desbalanceamento da estequiometria, visto que a banda de vibração do grupamento isocianato N=C=O livre em 2270 cm⁻¹ permanece. Segundo Zhang *et al.* (2014), a presença dessa banda confirma que nem todos os grupos isocianatos estiveram envolvidos na reação para formação do poliuretano. Isso indica que a cura do material pode não ter sido completa e a necessidade de ajuste na razão de equivalentes gramas. As composições 1N e 3N são mais favoráveis para a completação da reação do que as reações envolvendo maior massa de pré-polímero (2N). As amostras com maior massa de polioliol (3N) favoreceram o consumo dos reagentes da reação, além de aumentar a massa molar do polímero obtido. Por outro lado, nas amostras 2N verificou-se a presença de grupos isocianato livre no PU uma vez que nestas os grupos isocianatos permanecem não reagidos, conforme já observado por MERLINI (2011).

Figura 1 – Espectros de FTIR das amostras de poliuretano 1:1, 1:2 e 2:1 sem adição de fibra (índice N) e com adição de fibra (índice S) pré e pós-cura.



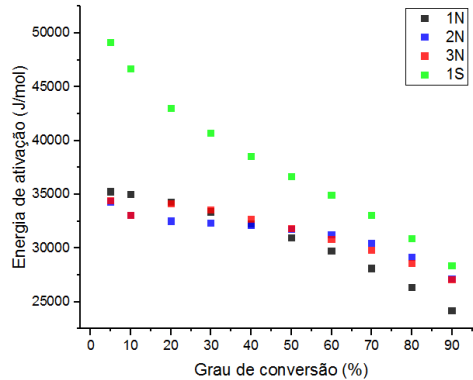
Os compósitos (1S, 2S e 3S) possuem praticamente as mesmas bandas de absorção do poliuretano puro, porém nota-se o desaparecimento da banda de absorção em 2270 cm⁻¹, sugerindo que ocorreu a reação entre os grupos isocianatos e as hidroxilas da celulose presente nas fibras. Sendo observado de forma mais clara quando se compara os espectros das amostras 1N e 1S, onde a banda referente ao grupo isocianato desaparece por completo para a amostra com adição de fibra.

Não foi possível obter espectros legíveis pelos métodos ATR e pastilha de KBr das amostras pré-cura com adição de fibra.

3.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

O gráfico da energia de ativação em função do grau de conversão, mostrado na Figura 2, das amostras de poliuretano com adição de fibra de 0% (índice N) e 10% (índice S) em massa foi obtido com base na ASTM E698 (2016). As amostras 2S e 3S apresentaram alterações no formato característico da curva de polimerização, o que impossibilitou seu estudo. Os valores de energia de ativação foram calculados para os graus de conversão de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90%, para cada amostra.

Figura 2 – Energia de ativação em função do grau de conversão.



A análise dos resultados indica uma tendência de redução dos valores de energia de ativação com o aumento da conversão para todas as formulações. Esse comportamento foi descrito anteriormente com sendo típico de um processo autocatalítico (MAZALI & FELISBERTI, 2009).

Normalmente a cinética do poliuretano apresenta comportamento de segunda ordem até a conversão de 50% e, a partir daí, podem ser observados um aumento da taxa de reação em função do efeito catalítico da ligação uretano ou redução na taxa de reação pela dificuldade de difusão dos reagentes devido a formação de ligações cruzadas e consequente aumento da viscosidade; além disso, há relatos na literatura atribuindo tais desvios de ordem a diferente reatividade entre os grupos isocianatos presentes numa mesma cadeia (PRIME, 1981; FIORIO, 2011; VILAR, 1993; LIMA et al., 2007).

Os valores de energia de ativação (E), fator pré-exponencial (A) e constante de velocidade da reação (k) mostrados na Tabela 1, foram obtidos para o grau de conversão de 50%.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros cinéticos determinados pelo método ASTM E698/16.

Amostras	E (KJ/mol)	A (min^{-1})	k (min^{-1})	R^2
1N	30,968	$9,409 \times 10^{-6}$	$3,095 \times 10^{-10}$	0,9982
2N	31,730	$5,916 \times 10^{-6}$	$1,132 \times 10^{-10}$	0,99
3N	31,804	$8,156 \times 10^{-6}$	$2,323 \times 10^{-10}$	0,9991
1S	36,674	$8,847 \times 10^{-7}$	$3,956 \times 10^{-12}$	0,9941

De acordo com a Tabela 1, os resultados obtidos demonstram que o valor da energia de ativação para amostras com diferentes composições de resina aproximou-se de 31 KJ/mol, apresentando um aumento para as amostras com adição de fibra. Segundo Mendonça (2018), comumente há alterações na energia de ativação com o emprego de aditivos.

Os parâmetros de fator pré-exponencial e constante da velocidade tendem a diminuir a medida que a energia aumenta. O coeficiente de determinação aproximou-se de um, indicando um bom ajuste ao modelo estatístico.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados encontrados, verificou-se com sobreposição dos espectros de FTIR das amostras pré e pós-cura auxiliaram na compreensão das reações envolvidas no processo de polimerização, evidenciando reações incompletas nas amostras com maior parte em massa de pré-polímero. O que leva a necessidade de ajustes na razão de equivalentes gramas dos componentes. Indicando que as composições de razão um e com maior massa de polioliol são mais favoráveis para a completção da reação. Nas amostras com adição de fibra foi comprovado a ocorrência de reações entre grupos isocianatos e fibra, resultando na formação de ligações covalentes.

No estudo por DSC, a variação relativa da massa dos componentes da resina não mostrou influência significativa sobre a energia de ativação. Contudo, a presença da fibra no compósito mostrou aumentar significativamente a energia de ativação para baixos graus de conversão. Fato que pode estar relacionado à complexidade do meio reacional em função da formação de ligações cruzadas e à modificação da reologia causada pela adição da fibra e pelo aumento da concentração de grupos hidroxílicos, ocasionando um aumento da viscosidade e dificultando a difusão dos reagentes. Entretanto, a reação torna-se mais rápida com o aumento do grau de conversão e, conforme a reação avança, a curva característica de energia de ativação se aproxima das curvas obtidas para as composições sem fibra, demonstrando aumento da taxa de reação em função do efeito catalítico da ligação uretano.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Amazonas (UFAM), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LaMAC).

REFERÊNCIAS

ASTM E698. Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method, 2016.

BELTRAMI, L. V. R., BANDEIRA, J.A.V., SCIENZA, L.C., ZATTERA, A.J. Biodegradable composites: morphological, chemical, thermal and mechanical properties of composites of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with curauá fibers after exposure to simulated soil. **Applied Polymer Science**, Vol. 131, 2014.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. United Kingdom. Barking, Elsevier, 1990.

FIORIO, R. Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo poss via extrusão reativa. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

ISO 11357-5. Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion. *Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC)*, 2014.

LEÃO, R. M. Tratamento Superficial de Fibra de Coco e Aplicações em Materiais Compósitos como Reforço do Polipropileno. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de Brasília, Brasília, p. 89, 2012.

LIMA, V., PELISSOLI, N. S., DULLIUS J. E. L., LIGABUE, R. A., EINLOFT, S. M. O. Estudo Cinético em Reações de Formação de Poliuretanos. **9º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campina Grande - PB, 2007.

LOPES, R. D. V. V. Poliuretanos Obtidas a Partir dos Óleos de Linhaça (*Linum usitatissimum L.*) e Maracujá (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Degener*) – Preparação e Caracterização. **Tese de Doutorado**. Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2009.

MAZALI, C. A. I.; FELISBERTI, M. I. Vinyl Ester Resin Modified with SiliconeBased Additives: III. Curing kinetics. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 2222 - 2233, 2009.

MENDONÇA, R. M. Pericarpo de Cupuaçu (*Theobroma Grandiflorum*) como Aditivo Retardante da Cura de Poliéster. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2018.

MERLINI, C. Análise experimental de compósitos de poliuretano derivado de óleo de mamona e fibras de bananeira. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, SC, 2011.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4ª ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.

POZZER, T. Paineis sanduíche com núcleo corrugado de partículas de bagaço de cana-de-açúcar e resina PU-mamona. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo. Pirassununga, 2019.

PRIME, R.B., **Thermosets, in Thermal Characterization of Polymeric Materials**, cap.5, TURI, E.A., Academic Press, New York, 1981.

VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. s.l.: Vilar Consultoria, 1998.

ZHANG, L., DING, X., OU, Y. Properties of Rigid Polyurethane Foams Prepared with Synthesized PIPA Polyol. **American Journal of Chemistry and Application**. Vol. 1, N°. 1, 2014, pp. 7-14.

ANÁLISE DO DESGASTE FERRAMENTAL NA USINABILIDADE DO TARUGO DE FERRO FUNDIDO NODULAR

Mendonça, K. P.¹, Freitas, B. M.², Neto, J. C. M.³

¹ *Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia Química*

² *Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia Química*

³ *Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia de Materiais*

**kedsonpinheiro@gmail.com*

Palavras-chave: ferro fundido nodular, desgaste de ferramenta, equação de Taylor.

RESUMO

Os fornecedores de materiais de usinagem informam apenas uma média de tempo da durabilidade, vida útil da ferramenta de corte, onde a mesma pode ser utilizada em vários tipos de materiais que sejam de acordo com sua aplicação. O material estudado foi o ferro fundido nodular, com 3.80% de C, e, a seleção dele foi feita devido a sua alta taxa de usinabilidade, boa resistência a carga, flexibilidade e, são bastantes resistentes a óleos e graxas. Para o estudo do desgaste, foi utilizado um torno mecânico manual, com rotação igual a 900 rpm, avanço de 0.15 mm/rot e profundidade para cada passe de 0.5 mm, onde analisou-se passes sem a aplicação do fluido de corte em uma ferramenta – de corte - de metal duro recoberta com CVD (Deposição por Vapor Químico). Observou-se que o desgaste tipo flanco foi gerado nos ensaios. Após a análise do desgaste, calculou-se o tempo da vida útil da ferramenta, segundo Taylor e, o tempo de corte total do desgaste foi de 22.2 minutos com altura de 1.4 mm.

1 INTRODUÇÃO

A busca pelo ferro fundido é dada devido a sua elevada dureza, resistência e baixo custo. Stefanescu (2005) diz que é um dos materiais mais importante que contabiliza cerca de 70% da tonelagem total de fundição no mundo. As principais razões para a importância deste material estão relacionadas à sua grande variedade de propriedades associada ao seu competitivo preço. Callister (2003) fala que o ferro fundido nodular é uma liga composta de carbono e silício, com o carbono livre na matriz metálica, em forma esferoidal. Passou a ser empregado industrialmente a partir da década de 70, assim ampliando o campo de aplicação dos ferros fundidos.

De acordo com Guesser (2009), a utilização dos ferros fundidos nodulares varia desde a fabricação de componentes hidráulicos, carcaças, eixos de comando de válvulas, calípers e suportes de freio, engrenagens, coletores de exaustão, carcaças de turbocompressores, peças de suspensão de veículos até a produção de tubulações para adução de água. Ferraresi (2009), diz que a vida da ferramenta é o tempo em que a mesma trabalha efetivamente, sem perder o corte ou até que se atinja um critério de fim de vida previamente estabelecido. Os fornecedores apenas informam uma média de tempo em

que a ferramenta durará, uma informação precisa é sempre melhor, pois o cliente terá total certeza do quanto ele vai poder produzir.

A diferença entre um valor exato e um valor estimado é extremamente grande e, visto de uma maneira geral, a informação correta e exata desse dado pode mudar positivamente o processo de usinagem do cliente. O tarugo pode ser indicado para diversas aplicações, isso é possível pois eles combinam resistência a carga e flexibilidade e, são resistentes a óleos e graxas. O objetivo do presente estudo foi determinar a vida útil da ferramenta de corte, segundo Taylor e, o desgaste ferramental gerado na mesma sem a aplicação do fluido de corte.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais e Processamento (LabMatPro), na escola superior de tecnologia – EST/UEA. Na tabela 1 contém a relação da velocidade onde variou de acordo com o diâmetro do tarugo, com a velocidade inicial de 143,92 m/min, o avanço foi fixado em 0,15 mm/rot e a profundidade de corte em 0,5 mm para analisar a vida da ferramenta.

Tabela 1 – Tabela de Ensaios.

Ensaios	Diâmetro do Tarugo(mm)	Velocidade de Corte(m/min)	Avanço (mm/rot)	Profundidade de Corte (mm)
1	50,9	143,92	0,15	0,5
2	51,85	146,60	0,15	0,5
3	51,8	146,46	0,15	0,5
4	44	124,41	0,15	0,5
5	43,95	124,27	0,15	0,5
6	43,9	124,12	0,15	0,5
7	43,85	123,98	0,15	0,5
8	43,8	123,84	0,15	0,5
9	34,5	97,55	0,15	0,5
10	34,45	97,41	0,15	0,5
11	34,4	97,26	0,15	0,5
12	34,35	97,12	0,15	0,5
13	24,6	69,55	0,15	0,5
14	24,55	69,41	0,15	0,5
15	19,15	54,15	0,15	0,5
16	19,1	54,00	0,15	0,5
17	16	45,24	0,15	0,5

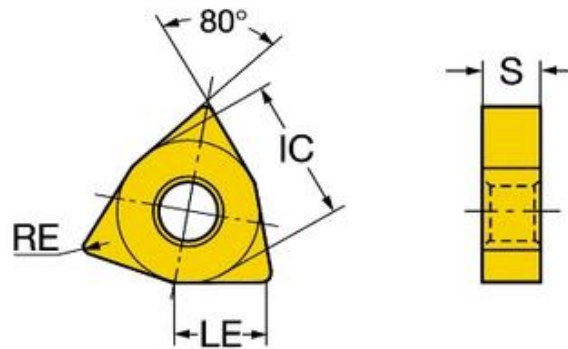
Os ensaios foram realizados em um Torno mecânico manual da marca Manrod. O corpo de prova selecionado foi o tarugo conforme a figura 1 com diâmetro de 53 mm e comprimento de 1 m, para realização do teste, o corpo de prova foi dividido em 4 corpos de 25 cm.

Figura 1 – Tarugo



A SANDVIK Coromant é mundialmente conhecida pelas suas fabricações de várias ferramentas no mundo da metalurgia, o modelo escolhido para o experimento foi o **WNMG060404 WF3005**, representada na figura 2.

Figura 2 – Representação da Pastilha de Corte



É importante ter cuidado com o material a ser comprado. Não se sabe ao certo se o tarugo comprado é um ferro fundido nodular, sendo assim, uma metalografia é necessária para comprovar se realmente o material é um ferro fundido nodular.

3 DISCUSSÕES E RESULTADOS

Na figura 3, é representada a microestrutura revelada e comparada de acordo com a ISO 945-1:2019. De fato, é o ferro fundido nodular, pois a mesma apresenta uma matriz de ferrita α (coloração amarelada) e nódulos de grafita (coloração escura). Para a ampliação de 40x e b) para ampliação de 100x.

A figura 4 apresenta exemplo de como foram realizadas 17 medições feitas no local de desgaste de acordo com o passe, a cada passe, a altura do desgaste foi medida.

De acordo com Ferraresi (2009), a função de vida $T = f(v)$, conhecida como curva da vida da ferramenta foi deduzida pela primeira vez por Taylor em 1906 e é expressa através da equação:

$$T = K \cdot V^{-x} \quad (1)$$

Shabtay e Kaspi (2002) diz que vida de uma ferramenta de corte termina em duas formas diferentes: o desgaste gradual ou progressivo de certas regiões na superfície do

flanco e de saída da ferramenta, ou de uma falha catastrófica que pode acarretar em um fim prematuro para a vida da ferramenta.

Figura 3 – Microscopia do Ferro Fundido Nodular.

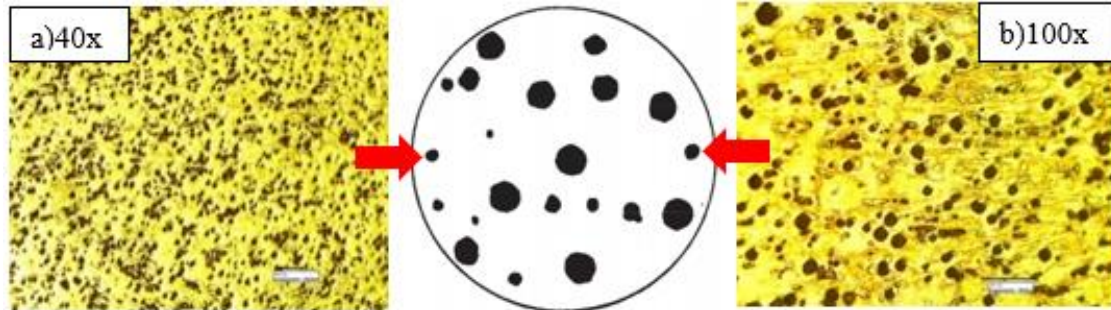
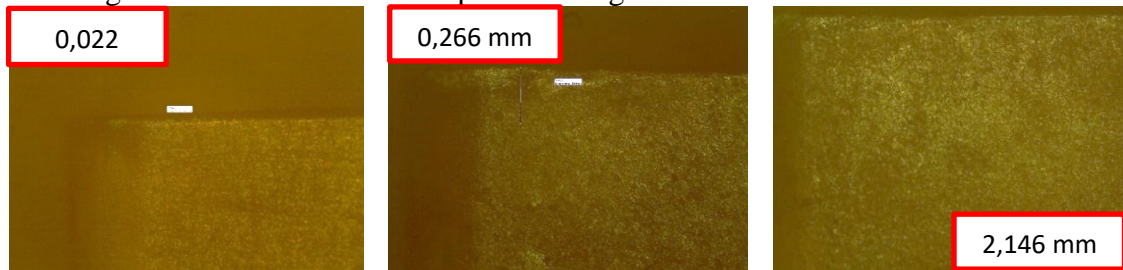


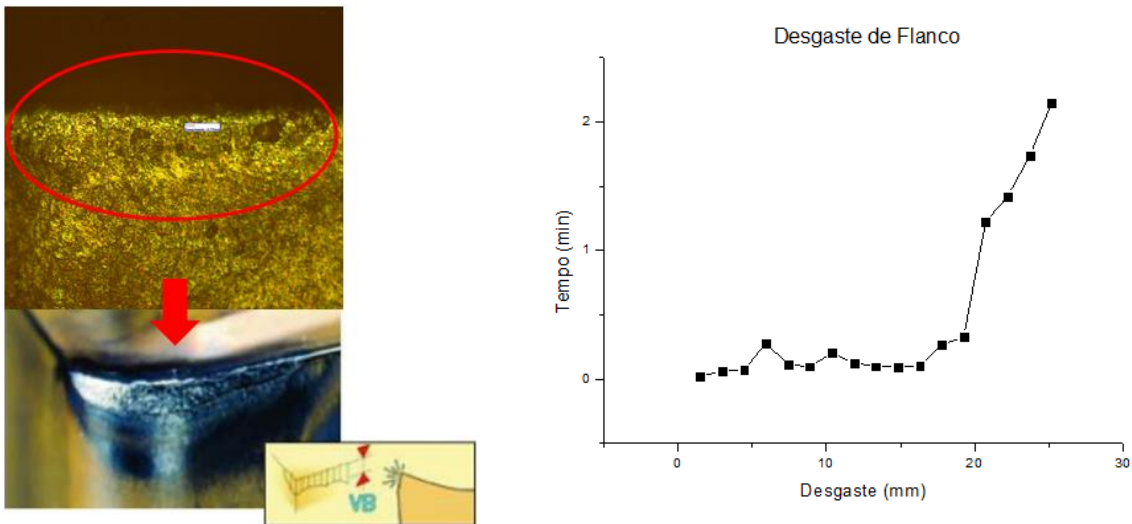
Figura 4 – Amostra Microscópica do Desgaste Ferramental na lente de 40x.



Como pode ser observado na figura 5, o desgaste tipo flanco foi gerado e, o mesmo foi comparado ao desgaste de flanco encontrado no Manual Técnico SANDVIK Coromant, os desgastes nas ferramentas de corte de aço rápido, metal duro e cerâmica que se encontram no manual são quantificados pela norma ISO 3685:1993 (Park; Kwon, 2011).

Xavior e Adithan (2009) comentam que esse tipo de desgaste interfere diretamente no acabamento superficial da peça e, finalmente, no custo do produto final em um projeto, pois, o valor da rugosidade superficial é um dos requisitos mais comumente especificados.

Figura 5 – Desgaste de Flanco e Curva da Vida Útil da Ferramenta



O gráfico da vida útil da ferramenta encontrado na Figura 5 foi gerado de acordo com a altura do desgaste e a cada passe, ele foi crescendo progressivamente. Em 22,2 minutos, altura de 1,4 mm e, como pode ser observado no gráfico, a ferramenta se comportou de forma duradoura mesmo sem aplicação de fluido de corte e, de acordo com Werlang (2015), isso acontece devido a matriz ferrítica do Ferro Fundido Nodular que possui boa resistência a tração e alongamento. O desgaste médio encontrado foi de 1,4 mm, a partir desse ponto já ficou estabelecido o fim da vida útil da ferramenta do desgaste de flanco, a partir de 0,59 mm.

CONCLUSÃO

Diante das informações coletadas e dos resultados obtidos com a realização das análises práticas, pode-se verificar que a condição de usinabilidade do material representa uma significativa variação na vida útil da ferramenta, ou seja, é válido mencionar que as condições de vida útil da ferramenta de corte depende de uma série de fatores distintos, entretanto, para o presente estudo, conclui-se que uma usinagem sem fluido de corte não é recomendado, além de desgastar precocemente a vida útil da ferramenta, os fabricantes de ferramenta de corte recomendam o uso do fluido de corte para ter um melhor acabamento no processo de torneamento. O desgaste resultante prova que um passe sem fluido influencia diretamente no acabamento da peça e na sua vida útil. Esse tipo de desgaste oferece um tempo de vida útil previsível, porém estável, ou seja, se o passe tivesse acompanhado com o fluido de corte, a sua vida útil aumentada, mas, ocorreria o mesmo tipo de desgaste, o mesmo ocorre devido à abrasão que é causada por constituintes duros que existem no material da peça. A microestrutura resultante na metalografia mostrou o Ferro Fundido Nodular validando assim todos os parâmetros selecionados e executados e com isso, mesmo que, todos os parâmetros sejam selecionados para serem utilizados no material mesmo assim, ainda pode ocorrer variações para que o desgaste ocorra precocemente.

REFERÊNCIAS

ASHBY, M.; SHERCLIFF, H.; CEBON, D. **Materials engineering, science, processing and design**. 3. ed. Londres, Inglaterra: Editora ButterworthHeinemann, 2007. 512p.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 6th edition. New York: 2003.

FERRARESI, D. **Fundamentos da Usinagem dos Metais**. v. 1, ed. 13, São Paulo, Edgard Blucher LTDA, 2009.

GUESSER, W. L. **Propriedades mecânicas dos ferros fundidos**. São Paulo: Editor Blucher, 335 p, 2009.

INTERNATIONAL STANDARD ISO ISO 945-1:2019 – **Microstructure of cast irons - Part 1: Graphite classification by visual analysis**.

PARK, K.H., KWON, P.Y. “Flank wear of multi-layer coated tool”. **Wear**, v. 270, ed. 11-12, pp. 771-780, Mai 2011.

SHABTAY, D., KASPI, M. “Optimization of machining economics problem under the failure replacement strategy”. **International Journal of Production Economics**, v.80, ed. 3, pp. 213-230, Dez. 2002.

STEFANESCU, D. M. (2005) Solidification and modeling of cast iron-A short history of the defining moments. **Materials Science and Engineering**. A 413-414, p. 322-333.

SANDVIK Coromant. Ferramentas para torneamento. Torneamento geral, corte e canais, rosqueamento, sistemas de ferramentas: catálogo. Suécia: Elanders. 2011.

WERLANG, ARMINDO FILHO, Análise da Usinabilidade de Ferros Fundidos Nodulares Austemperados como Função dos Tratamentos Térmicos e Microestruturas, 2015.

XAVIOR, M. A., ADITHAN, M. “Determining the influence of cutting fluid on tool wear and surface roughness during turning of AISI 304 austenitic stainless steel”. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 209, ed. 2, pp. 900-909, Jan. 2009.

ESTUDO DE RECICLAGEM DO POLIPROPILENO (PP)

**Medeiros, S. R. A.^{1*}, Neto, J. C. M.¹, Figueiredo, V. A.¹, Maquiné, T. M.¹,
Moreira, G. S.¹, Oliveira, J. B.¹**

¹*Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia de Materiais*

* samedeiros78@gmail.com

Palavras-chave: existência do polipropileno, reciclagem do polipropileno, propriedades mecânicas do polipropileno.

RESUMO

O polipropileno (PP) é um polímero sintético de baixo custo e versátil, e por isso é amplamente utilizado em diferentes setores industriais e domésticos. O descarte deste material é uma crescente preocupação do ponto de vista da poluição ambiental e diversas ações têm sido propostas no sentido de reduzir o uso deste material, reuso e reciclagem. No caso da reciclagem, o reprocessamento por injeção altera as propriedades mecânicas do material, sendo necessária a adição de cargas para obter um material adequado. Neste estudo são avaliadas as propriedades mecânicas do material resultante da mistura de PP virgem com 3, 5, 10, 20 e 30% de PP reciclado fornecido por uma indústria automobilística. De acordo com os resultados apresentados, tem-se a viabilidade do uso de PP reciclado nas frações 3, 5, 10, 20 e 30% em relação à manutenção das propriedades impacto, dureza e alongamento. Quando levado em consideração o limite de ruptura, tem-se que a viabilidade do uso de material com fração PP reciclado sem comprometer os limites mínimos especificados usados neste artigo é de no máximo 5% de material PP reciclado. O uso de PP reciclado em frações acima de 5% deve ser analisado para cada tipo de aplicação em termos de estudo das propriedades impacto, dureza, alongamento e tração.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o manual de educação para consumo sustentável, as embalagens representam cerca de um quinto do lixo produzido no Brasil, fração que pode ser reduzida por meio de ações de redução do uso e preferência por aquelas de maior durabilidade, reutilização e reciclagem (MMA, 2005). No caso da reciclagem de embalagens, esta ação tem representado um dos pontos mais importantes no gerenciamento sustentável, além de ser uma oportunidade de geração de emprego e renda, porém vale salientar que o processo de transformação dos resíduos sólidos em insumos ou novos produtos envolve a alteração de suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas (LANDIM et al., 2016).

Apesar do uso de polímeros naturais (celulose, borracha, dentre outros) para composição destas embalagens, tem-se uma maior fração do uso do polipropileno (PP), um polímero sintético que é produzido em laboratório através da polimerização do propileno na presença de um catalisador específico. Por ser um material de baixo custo e versátil é amplamente utilizado em vários setores industriais, na construção civil,

mobiliário e artefatos domésticos. Além disso, este polímero apresenta alta resistência química, alta resistência à fratura e flexão, boa resistência ao impacto acima de 150 °C, boa estabilidade térmica, é reciclável, e compatibilidade com diversas técnicas de processo, o que contribui para tornar a reciclagem mecânica uma atividade lucrativa além e que o seu reaproveitamento contribui para reduzir o impacto ambiental causado pela industrialização e pela vida moderna (OLIVEIRA NETO, et. al, 2015).

Por outro lado, a reciclagem mecânica do PP através do reprocessamento por injeção resulta na redução de suas propriedades mecânicas, o que torna o material mais frágil, e com alterações na viscosidade devido à redução da massa molar. Tem-se, portanto, adotado a adição de cargas, tais como sisal e fibra de coco, como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado (ROSÁRIO et al., 2011) ou até mesmo misturas com uma fração de PP virgem adicionada ao PP reciclado (BARBOSA et al., 2017). Neste sentido, o objetivo deste estudo foi estudar as propriedades mecânicas de impacto, tração e dureza para compósitos com misturas de PP-virgem com PP-reciclado nas proporções de 3%, 5%, 10%, 20% e 30%.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste estudo foram consideradas mistura de polipropileno virgem (PP Virgem), fornecido pela indústria Prime Polymer Co Ltda, Japão, com Índice de Fluidez de 20 g/10min e densidade de 910 kg/m³, com frações de 3%, 5%, 10%, 20% e 30% de polipropileno reciclado (PP Reciclado), que são peças resultantes do processo de injeção de uma indústria automobilística de duas rodas.

As peças de PP rejeitadas foram trituradas, secas em estufa por 3 horas, misturadas ao PP-virgem em silos e em seguida aplicados em uma injetora hidráulica da marca Toshiba 500T, modelo HAN 24 E, com temperatura do molde de 45 °C, pressão de injeção de 90 Mpa, tempo injeção de 18 segundos de injeção, tempo de resfriamento de 25 segundos, temperatura da resina 205 °C e pressão de recalque de 68 Mpa.

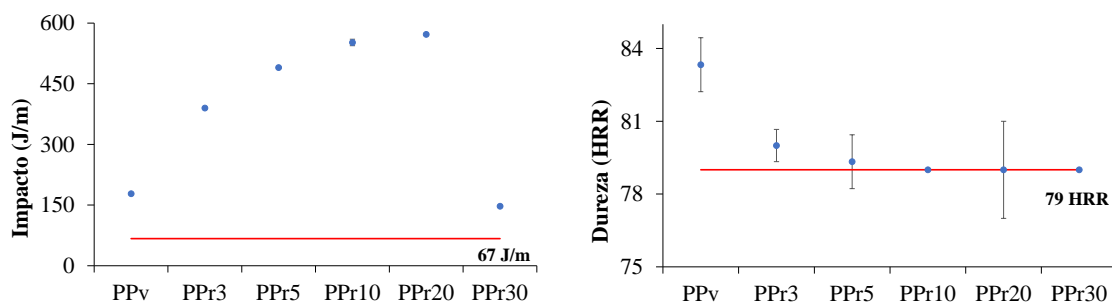
Os corpos de prova confeccionados foram submetidos a análise de impacto, dureza e tração em triplicata. O ensaio de impacto IZOD foi realizado conforme a norma ASTM D 256, utilizando um equipamento para ensaio de impacto da marca EMIC. O ensaio de dureza Rockwell se deu conforme a ASTM D 785, carga de 60 kgf e diâmetro da esfera de 12,7 mm, através de um durômetro da marca Instron, modelo B 2000. No caso do ensaio de tração, este seguiu a norma ASTM D 638, em sala com temperatura controlada entre 23 ± 2 °C e umidade relativa 50 ± 5 %, e tempo de estabilização destas condições superior a 3 horas. Foi utilizado para o teste, uma máquina universal de ensaios da marca EMIC, Modelo DL 10000kN, célula de carga de 50 kgf e velocidade de 100 mm/min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios de resistência ao impacto e dureza são apresentados na Figura 1. Foram observados valores médios crescentes de resistência ao impacto, obtidos nos ensaios, quando utilizado apenas PP virgem e em misturas com frações de PP reciclado de 3 a 20%, com valores de 180 a 560 J/m. No caso da mistura com 30% de PP reciclado

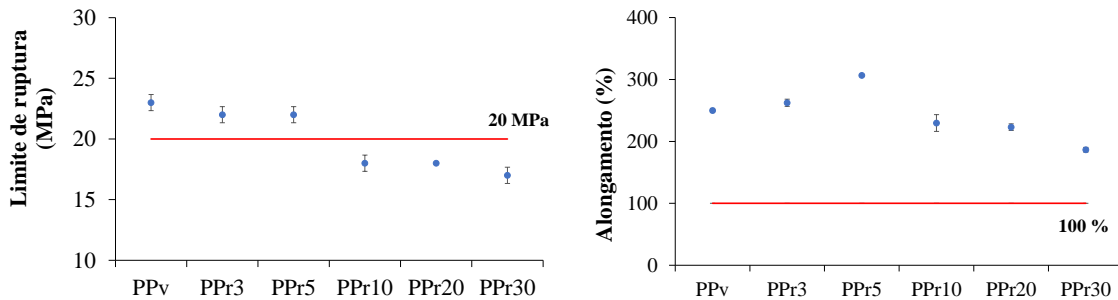
o impacto apresentou o menor valor (140 J/m), o qual é abaixo do verificado para o PP virgem, um resultado possivelmente relacionado com a exposição do PP reciclado a elevadas temperaturas e taxas de cisalhamento pode levar à sua degradação, assim como verificado por Barbosa et al., 2017. Apesar das diferenças verificadas entres os tipos de composições utilizados, todos os valores estiveram acima no mínimo de referência que é de 67 J/m, especialmente para os casos de adição de frações de PP reciclado, indicando um reforço do material que pode ser atribuído à adição de pigmentos inorgânicos nestes casos. Para o ensaio de dureza, esta propriedade foi superior no PP virgem, com valor médio de 83 HRR, reduziu para 80 HRR na composição com 3% de PP reciclado e se manteve no mínimo (79 HRR) para os demais casos. Com isso, pode-se dizer que o reprocessamento do PP-reciclado provocou uma redução da fase cristalina do PP resultando em degradação do material, resultado semelhante ao observado por Bataliotti, 2016.

Figura 1 – Resultados das análises de impacto (esquerda) e dureza (direita) para os corpos de prova. A barra vertical indica o erro médio e a linha vermelha indica os limiares mínimos para cada variável.



Os resultados do ensaio de tração, em termos do limite de ruptura e alongamento, são apresentados na Figura 2. Os valores médios de limite de ruptura foram bem próximos do mínimo de referência, que é de 20 MPa. Para o PP Virgem e nas composições com 3 e 5% de PP reciclado, os resultados foram acima de 20 MPa, enquanto que para misturas com frações a partir de 10% de PP reciclado foram 18, 18 e 17 MPa, respectivamente. No caso do alongamento, foram obtidos valores médios acima de 100% (referência) os quais foram crescentes para os casos de PP virgem e de composições com 3 e 5% de PP reciclado, nessa ordem, porém com uma redução contínua a partir da adição de 10% de PP reciclado. A redução do limite de resistência e alongamento, a partir de 10% de PP reciclado indica que desta fração de mistura tem-se uma fragilização do material que segundo Wee et al., 2018, o processo degradativo do PP reciclado por termo-oxidação provoca cisões moleculares o que fragilizou as misturas ocasionando uma redução do alongamento e limite de resistência.

Figura 2 – Resultados dos testes de tração: limite de ruptura (esquerda) e alongamento (direita) para os corpos de prova. A barra vertical indica o erro médio e a linha vermelha indica os limiares mínimos para cada variável.



CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados, tem-se a viabilidade do uso de PP reciclado nas frações 3, 5, 10, 20 e 30% em relação à manutenção das propriedades impacto, dureza e alongamento.

Quando levado em consideração o limite de ruptura, tem-se que a viabilidade do uso de material com fração PP reciclado sem comprometer os limites mínimos especificados usados neste artigo é de no máximo 5% de material PP reciclado.

O uso de PP reciclado em frações acima de 5% deve ser analisado para cada tipo de aplicação em termos de estudo das propriedades impacto, dureza, alongamento e tração.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade do Estado do Amazonas (UEA) pelo suporte na realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, L.; PIAIA, M.; CENI, G. H. Analysis of Impact and Tensile Properties of Recycled Polypropylene. **International Journal of Materials Engineering**, v. 07, p.117-120, 2017.

BATALIOTTI, M. D. **Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26(número especial), p. 82-92, 2016.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE / MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO / INSTITUTO BRASILEIRO DE DEFESA DO CONSUMIDOR. Consumo sustentável: manual de educação. Brasília: Consumers International, MMA/MEC/IDEC, 2005. 160p.

OLIVEIRA NETO, G. C. O.; SHIBAO, F. Y.; GODINHO FILHO, M.; CHAVES, L. E. C. Produção mais limpa: estudo da vantagem ambiental e econômica na reciclagem de polímeros. **Interciencia**, v. 40, n. 6, p. 364-373, 2015.

ROSÁRIO, F.; PACHEKOSKI, W. M.; SILVEIRA, A. P.; DOS SANTOS, S. F.; JÚNIOR, H. S.; CASARIN, S. A. Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011.

WEE, Jung-Wook; CHOI, Min-Seok; HYUN, Hong-Chul; HWANG, Ji-Hoon; CHOI, Byoung-Ho. Effect of weathering-induced degradation on the fracture and fatigue characteristics of injection-molded polypropylene/talc composites. **International Journal of Fatigue**, v. 117, p. 111-120, 2018.

ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE POR LAMA VERMELHA MODIFICADA EM COLUNA DE LEITO FIXO: EXPERIMENTOS E AJUSTES DE MODELOS

Almeida, A. C. M. ^{*1} e Ribeiro, N. F. P. ².

¹Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia Petróleo e Gás

²Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química

* monte.anacarolina@gmail.com

Palavras-chave: adsorção, cromo hexavalente, leito fixo.

RESUMO

Este trabalho investiga a remoção adsortiva de Cr(VI) em sistema de coluna de leito fixo utilizando lama vermelha ativa com ácido clorídrico. As características físicas e de superfície do adsorvente foram analisadas pelas análises de difração de raios X (DRX) e fississorção de N₂ (BET). O efeito da taxa de fluxo (1, 3,5 e 5 mL/min) foi examinada, mantendo-se a concentração inicial de Cr(VI) (10 mg/L) e a altura do leito (1 cm) constantes, e os dados experimentais ajustados para os modelos de Thomas e Adams-Bohart. Os resultados de DRX indicaram a dissolução das fases sodalita e calcita, acarretando a limpeza superficial do adsorvente e através do BET observou-se um aumento da área superficial, ambos os resultados foram encontrados após a modificação ácida da lama vermelha. O modelo de Thomas apresentou valores de X² mais próximos da unidade, pressupondo que esse foi o modelo capaz de descrever a curva de ruptura do adsorvente.

1 INTRODUÇÃO

Com a rápida industrialização ocorre um grande aumento e acúmulo de íons metálicos tóxicos e recalcitrantes, como o cromo hexavalente [Cr(VI)], que é considerado um severo poluente mesmo em baixas concentrações (PRADHAN et al., 2017). Para lidar com um grande volume de águas residuais, a adsorção é considerada o método mais simples e eficaz em termos de custos (BHAUMIK et al., 2013). À vista disso, resíduos industriais, subprodutos ou sobras de materiais dos processos industriais são vistos como adsorventes promissores de baixo custo, devido a sua abundante disponibilidade e que requerem processamento mínimo para melhorar suas capacidades adsortivas, destacando-se a Lama Vermelha (LV) (AHMED e AHMARUZZAMAN, 2016).

A LV é um rejeito gerado durante a digestão da bauxita com hidróxido de sódio, sua composição química e sua quantidade produzida pode variar dependendo da qualidade da jazida de bauxita e das condições do Processo Bayer, no entanto é comum encontrar na literatura que a quantidade de LV gerada é até o dobro da quantidade de alumina produzida (CONCEIÇÃO et al, 2016).

A maioria das pesquisas utilizam LV, realizando um tratamento ácido e/ou térmico, em estudos de adsorção baseados nos processos em batelada. A LV tratada com ácido clorídrico apresenta resultados promissores para adsorção de metais pesados (TSAMO et al., 2017). No entanto, os dados das pesquisas em batelada podem não ser aplicáveis na maioria dos sistemas de tratamento, existindo a necessidade de realizar estudos de adsorção no modo de coluna de leito fixo. Dentro do exposto, o presente trabalho tem como objetivo a remoção de Cr(VI) em sistema de leito fixo utilizando LV tratada com HCl, investigando os efeitos da variação da taxa de fluxo e ajuste dos resultados experimentais aos modelos de coluna.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental de modificação da LV foi iniciado misturando uma solução ácida (0,5M de HCl) e LV bruta (LVB), previamente lavada e peneirada, por 24 h na proporção sólido/líquido de 62,5 g/L em banho orbital dubnoff a 100 rpm e em temperatura do banho de 26oC (± 1). Posteriormente a amostra foi lavada com água destilada a 40°C e seca durante 12 horas a 105°C (LIANG et al., 2014; PEPPER, COUPERTHWAITTE e MILLAR, 2016). O tamanho médio de partículas da LV modificada (LV-HCl) utilizada neste estudo foi de 0,181 mm.

Soluções de cromo foram preparadas a partir de uma solução-mãe pela dissolução de 2,83g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em água destilada (1000 mg de Cr(VI)/L). As amostras foram coletadas na saída da coluna em intervalos de tempo predeterminados e o Cr(VI) foi quantificado por colorimetria pela reação com difenilcarbazida em solução ácida, conforme NBR 13738 (ABNT, 1996).

Os experimentos de coluna em leito fixo foram realizados para a LV-HCl utilizando a instalação de configuração mostrada na Figura 1. Para avaliar a vazão de fluxo, fixou-se a concentração inicial de 10 mg de Cr(VI)/L e a altura do leito em 1 cm, alternando a vazão de entrada do efluente (1, 3,5 e 6 mL/min).

Figura 1 – Módulo experimental.



Os adsorventes preparados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), utilizando difratômetro D8 Advance Bruker, sendo operados com Cu-Ka, 40 kV, 40 mA, fenda divergente e Soller de 0,6 mm e 2,5°, respectivamente. A varredura foi realizada nos ângulos de 5° a 75° com passo angular de 0,02° e o tempo no passo 0,2s.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração - LRAC, Faculdade de Engenharia Química - FEQ/Unicamp para determinação da área superficial BET. O equipamento utilizado foi Analisador de área superficial por Adsorção Química (AQ) e Física (AF) – ASAP, de marca Micromeritics e modelo ASAP 2010. As amostras foram condicionadas em estufa a vácuo em 105°C por pelo menos de 12 horas, após equilíbrio em temperatura ambiente foram pesadas (0,5-1,0 g) e levadas ao equipamento para tratamento até 250°C até atingir pressão constante (~3 umHg, ~6 h).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

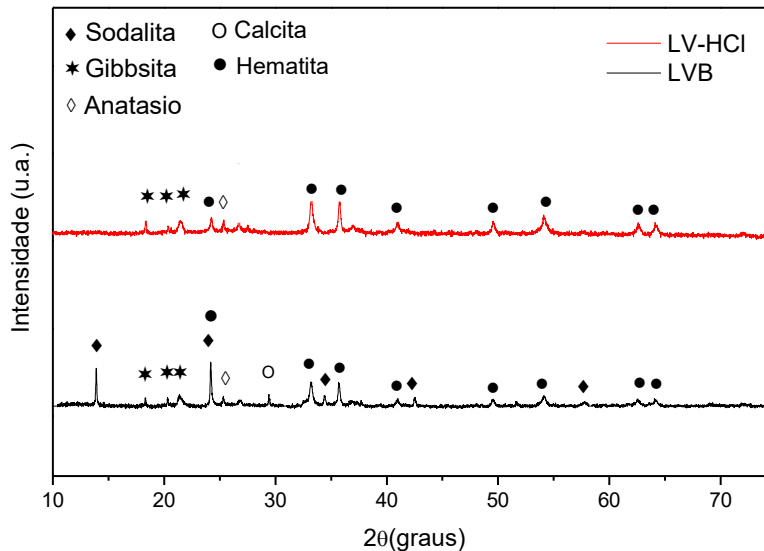
3.1 CARACTERIZAÇÃO

A Figura 2 ilustra os padrões de DRX obtidos para a LVB e LV-HCl. As fases mineralógicas encontradas foram sodalita (01-085-2066/00-003-0338), gibbsita (00-029-0041), calcita (00-001-0837), hematita (01-087-1164) e anatasio (00-001-0562). Apesar da análise elementar da LV ser relatada em numerosos trabalhos, a composição de cada amostra difere devido à composição original do minério de bauxita e as condições de operação usado para extrair alumina (LIANG et al, 2014. PEPPER, COUPERTHWAITTE e MILLAR, 2016).

Uma comparação dos DRX entre LVB e LV-HCl sugere que uma parte das fases mineralógicas seja instável em meio ácido. Os picos característicos do mineral sodalita e calcita desapareceram completamente após a digestão ácida, indicando a dissolução destas fases, resultados semelhantes foram encontrados por Kurtoglu (2016). Após a digestão ácida apenas a hematita foi deixada, mostrando-se permanecer inalterada após as modificações.

A área superficial para LVB apresentou o valor de 22,93 m²/g e LV-HCl apresentou o valor de 92,20 m²/g, indicando que o processo de ativação por ácido clorídrico proporcionou um aumento de 301,99 % na área superficial. Em diversas pesquisas é possível observar um mesmo comportamento de aumento da área superficial após a ativação ácida. Conforme a pesquisa de CONCEIÇÃO (2016), a LVB apresentou uma área superficial de 31 m²/g e após o tratamento com ácido clorídrico a área superficial passou a ser de 79 m²/g.

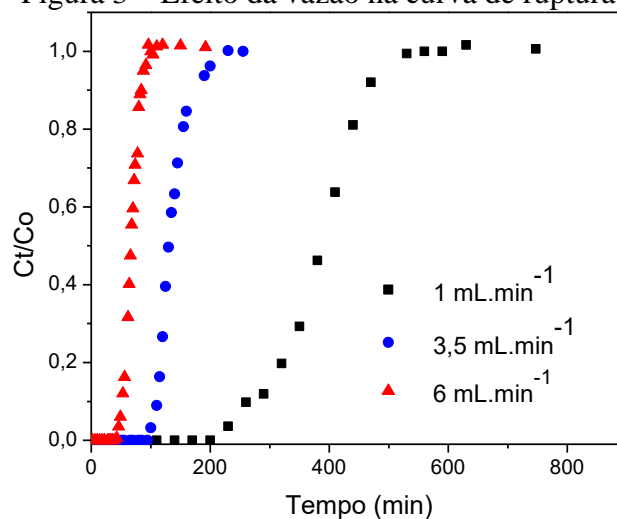
Figura 2 – Difratoograma das amostras.



3.2 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

O efeito da vazão de entrada na corrente de alimentação foi realizado com diferentes taxas de fluxo (1, 3,5 e 6 mL/min) mantendo a concentração inicial de cromo (10 mg/L) e altura do leito de 1 cm constantes. A curva de ruptura foi determinada pela construção do gráfico razão C_t/C_o em relação ao tempo, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Efeito da vazão na curva de ruptura.

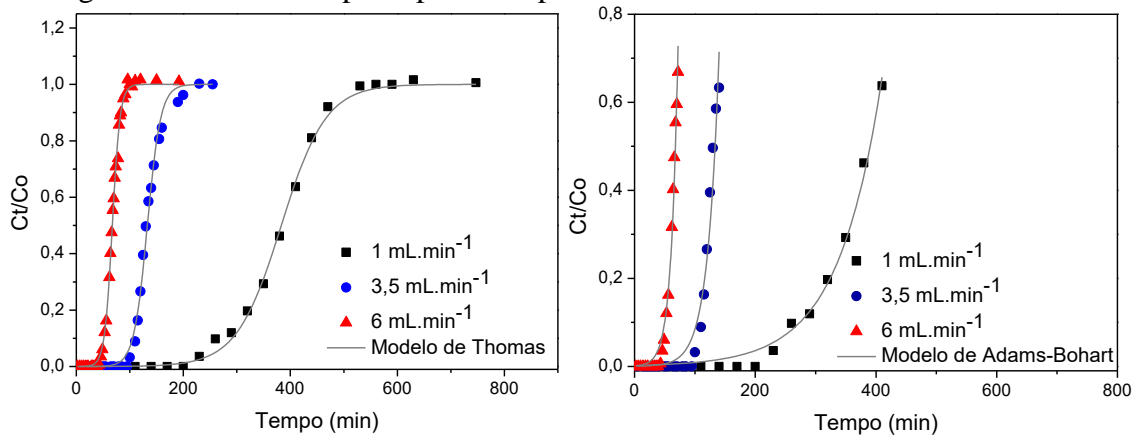


É possível observar que o aumento da vazão a ruptura ocorreu significativamente mais rápida e tornou a curva mais íngreme. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que a sorção de Cr(VI) é afetada pelo tempo de residência insuficiente do soluto

na coluna, que afeta as condições de equilíbrio de adsorção. Dessa forma, à medida que a taxa de fluxo foi aumentada de 1 para 6 mL/min o tempo de exaustão (correspondente a 95% da concentração do influente) diminuiu aproximadamente de 500 para 88 min. Tendências semelhantes já foram observadas e relatadas por vários autores (BHAUMIK et al., 2013).

Na modelagem dos dados de adsorção em sistemas de fluxo contínuo, a análise das curvas de ruptura é a metodologia mais utilizada. Dessa forma, foram avaliados dois diferentes modelos matemáticos, o modelo de Thomas e o de Adams-Bohart, sendo as curvas previstas pelos modelos apresentados na figura 4.

Figura 4 – Curva de ruptura previstas pelos modelos de Thomas e Adams-Bohart.



O modelo de Thomas e o modelo de Adams-Bohart são expressos pelas equações 1 e 2, respectivamente.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_{TH}q_e m / Q - K_{TH}C_0 t)} \quad (1)$$

Sendo Q a vazão de fluxo em (mL/min) e m a massa de adsorvente em (g). Os parâmetros operacionais capacidade máxima de adsorção q_e (mg/g) e a constante K_{TH} (mL/min.mg) são determinados a partir de um gráfico de C_t/C_0 .

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(K_{AB}C_0 t - K_{AB}N_0 \frac{Z}{F}\right) \quad (2)$$

Sendo, C_0 e C_t (mg/L) são as concentrações de Cr(VI) influente e efluente. K_{AB} (L/mg.min) é a constante cinética, F (cm/min) é a velocidade superficial calculada dividindo a vazão pela área da secção transversal da coluna, Z (cm) é a profundidade do leito da coluna e N_0 (mg/L) é a concentração de saturação.

Os resultados matemáticos foram apresentados na tabela 1. Para o modelo de Thomas, com o aumento da taxa de fluxo, os valores de K_{TH} aumentaram, enquanto os de q_e diminuiram, essa tendência pode ser atribuída a maior força motriz para o processo de transferência de massa; no entanto, o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato foi

encurtado, resultando em menor q_e . Comportamentos semelhantes também foram relatadas por Du, Zheng e Wang (2018).

Para o modelo de Adams-Bohart, a constante K_{AB} aumentou com o aumento da taxa de fluxo, que mostrou que a cinética global do sistema é dominada pela transferência de massa externa na parte inicial da adsorção na coluna, além disso houve um aumento nos valores de N_0 , pois o volume inserido na coluna passou a ser maior e por consequência o leito é saturado mais rapidamente, esse mesmo comportamento foi observado por Karimi (2012).

Tabela 1 – Modelos matemáticos de Thomas e Adams-Bohart

Parâmetros Iniciais			Modelo de Thomas			Modelo de Adams-Bohart		
Co (mg/L)	Q (mL/min)	Z (cm)	K_{TH} (mL/min.mg)	q_e (mg/g)	R^2	K_{AB} (L/mg.min)	N_0 (mg/L)	R^2
10	1	1	0,00239	3153,77	0,9982	0,00138	1730,57	0,9917
10	3,5	1	0,00794	3097,18	0,9942	0,00534	2012,15	0,9623
10	6	1	0,01380	2691,63	0,9981	0,00896	1780,99	0,9821

Ao analisar os valores previstos pelos modelos, utilizados nas mesmas condições experimentais, ocorreu que o modelo de Thomas obteve valores de R^2 mais próximos da unidade.

CONCLUSÕES

Neste estudo, um método simples de ativação ácida da LVB por HCl foi utilizado para adsorção de Cr(VI) em coluna de leito fixo.

Uma comparação entre LVB e LV-HCl sugeriu que as fases mineralógicas sodalita e calcita sejam instáveis em meio ácido, proporcionando a limpeza da superfície. A análise de BET corroborou com os resultados apresentados, indicando que houve um aumento da área superficial do adsorvente após o tratamento ácido.

Para os experimentos em coluna de leito fixo, o modelo de Thomas foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando valores de R^2 mais próximos da unidade.

REFERÊNCIAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13738: Água – Determinação de cromo hexavalente – Método Colorimétrico da Difenilcarbazida, Nov 1996.

AHMED, M. K.; AHMARUZZAMAN, M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, 10, p.39-47, 2016.

BHAUMIK, M.; STESHEDI, K.; MAITY, A.; ONYANGO, M. S. Chromium (VI) removal from water using fixed bed column of polypyrrole/Fe₃O₄ nanocomposite. **Separation and Purification Technology**, 110, p.11-19, 2013.

CONCEIÇÃO, F.; PICHINELLI, B. C.; SILVA, M. S. G.; MORUZZI, R. B.; MENEGÁRIO, A. A.; ANTUNES, M. L. P. Cu (II) adsorption from aqueous solution using red mud activated by chemical and thermal treatment. **Environmental Earth Sciences**, 75, n. 5, p. 362, 2016.

DU, Z.; ZHENG, T.; WANG, P. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption for Cu (II) removal from aqueous solution by carboxyl modified jute fiber. **Powder technology**, 338, p.952-959, 2018.

KARIMI, M.; SHOJAEI, A.; NEMATOLLAHZADEH, A.; ABDEKHODAIE, M. Column study of Cr (VI) adsorption onto modified silica–polyacrylamide microspheres composite. **Chemical engineering journal**, 210, p.280-288, 2012.

KURTOĞLU, S.; SOYER-UZUN, S.; UZUN, A. Tuning structural characteristics of red mud by simple treatments. *Ceramics International*, 42, n.15, p.17581-17593, 2016.

LIANG, W.; COUPERTHWAITTE, S. J.; KAUR, G.; YAN, C.; JOHNSTONE, D. W.; MILLAR, G. J. Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties. **Journal of colloid and interface science**, 423, p.158-165, 2014.

PEPPER, Rachel A.; COUPERTHWAITTE, Sara J.; MILLAR, Graeme J. Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si. **Minerals Engineering**, 99, p.8-18, 2016.

PRADHAN, D.; SUKLA, L. B.; SAWYER, M.; RAHMAN, K. S. M. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 55, p.1-20, 2017

TSAMO, C.; DJONGA, P. N. D.; DIKDIM, J. M. D.; KAMGA, R. Kinetic and Equilibrium Studies of Cr(VI), Cu (II) and Pb (II) Removal from Aqueous Solution Using Red Mud, a Low-Cost Adsorbent. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 43, n. 5, p.2353-2368, 2018.

EFEITO DA INTERAÇÃO DE DIFERENTES LUBRIFICANTES ECOLOGICAMENTE ACEITÁVEIS NA MASSA DO ELASTÔMERO NBR

Souza, J. M. F. O.*¹, Zavieh, A. H.² e Espallargas, N.²

¹*Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo e Gás*

²*Norwegian University of Science and Technology, Department of Mechanical and Industrial Engineering*

* *jmarcosfos@gmail.com*

Palavras-chave: elastômero, lubrificantes, variação de massa.

RESUMO

Os anéis de vedação, presentes em materiais de diversos setores da indústria marítima, são fabricados a partir de elastômeros acrilonitrila butadieno e possuem papel importante devido sua versatilidade. O seu tempo de vida útil está atrelado ao tipo de solução com que está em contato, sendo necessária uma análise de sua alteração física em um determinado meio, uma vez que o mal funcionamento destes produtos pode acarretar grandes impactos ambientais. Esta pesquisa tem a finalidade de verificar a influência de diferentes lubrificantes, ambientalmente aceitáveis e presentes no mercado, em elastômero do tipo NBR. Amostras de placas de elastômeros foram mantidas em contato com diferentes lubrificantes e armazenadas em uma estufa para controle de temperatura igual a 60 °C, seguindo a Norma ASTM D471. Para análise do resultado foram realizadas as medições de massa antes do início do experimento e após 45 dias de contato. Os resultados obtidos indicaram a melhor interação entre o elastômero e a solução C, com variação de massa inferior a 0,2%, dentro dos padrões aceitáveis. Para a solução B, os resultados indicaram um incremento de massa de 4% e para a solução A houve diminuição de 2,6% de massa, o que indica um mau funcionamento da vedação no decorrer do tempo.

1 INTRODUÇÃO

A borracha nitrílica (acrilonitrila butadieno rubber) é um elastômero comumente utilizado como anéis de vedação, também conhecidos como O-Rings, e são distinguidos a partir do teor de acrilonitrilo presente em sua composição, variando entre 18% a 50%, influenciando assim nas propriedades físicas do material, sendo que quanto maior a presença desse composto, maior será sua resistência com óleo e/ou combustível (PARKER., 2018).

A utilização de anéis de vedação em equipamentos hidráulicos e pneumáticos ocorre para evitar vazamento de fluidos, a exemplo de navios e embarcações. Alguns países exigem a utilização de lubrificantes ambientalmente aceitáveis (EAL) nos locais onde ocorre o contato da interface óleo-mar com o objetivo de evitar impactos ambientais de maiores proporções em caso de acidentes (PEDRO, 2016).

Entretanto, é preciso verificar a interação entre os O-Rings e os óleos lubrificantes. Normalmente, quando em contato com óleos, ocorre o inchamento do elastômero, ou seja, ele absorve o óleo e, conseqüentemente, há um aumento de seu volume. Porém, em algumas situações, o que ocorre é o encolhimento do material, degradando-o. Em ambos os casos, o anel pode perder sua função de vedação, uma vez que o inchamento e encolhimento são acompanhados pela alteração nas propriedades mecânicas dos elastômeros (KALSI, 2018).

O objetivo do trabalho é analisar a interação do elastômero tipo NBR, classificado como acrilonitrila butadieno, usado como O-Ring, e lubrificantes sintéticos de polialquileno glicol (PAG) presentes no mercado e verificar se ocorre o inchamento em excesso ou o processo de degradação em alguma dessas interações.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

A borracha nitrílica utilizada nos procedimentos experimentais foi particionada em partes iguais de aproximadamente 1 cm de diâmetro e 8 mm de espessura. As características dos lubrificantes PAGs utilizados são apresentadas na tabela 1. Por questões de confidencialidade, não é possível apresentar o nome comercial dos lubrificantes, entretanto, são provenientes de dois fornecedores.

Tabela 1 - Tipos de lubrificantes utilizados e características.

Lubrificante	A	B	C
Viscosidade Cinemática 40 °C (cSt)	68.00	68.00	103.00
Viscosidade Cinemática 100 °C(cSt)	13.30	13.90	21.60
Densidade relativa 20 °C (g/cm ³)	0.93	1.04	1.04

Os equipamentos utilizados foram a balança analítica MS104TS/00 da Mettler Toledo, para medição da variação de massa, e forno Nabertherm N30/85HA para controlar a temperatura e fixá-la em 60 °C. Os experimentos foram realizados no *Tribology Laboratory, Department of Mechanical and Industrial Engineering* na *Norwegian University of Science and Technology*, Trondheim, Noruega.

2.2 METODOLOGIA

A metodologia do experimento foi elaborada a partir da Norma ASTM D471 (ASTM -D471, 2016).

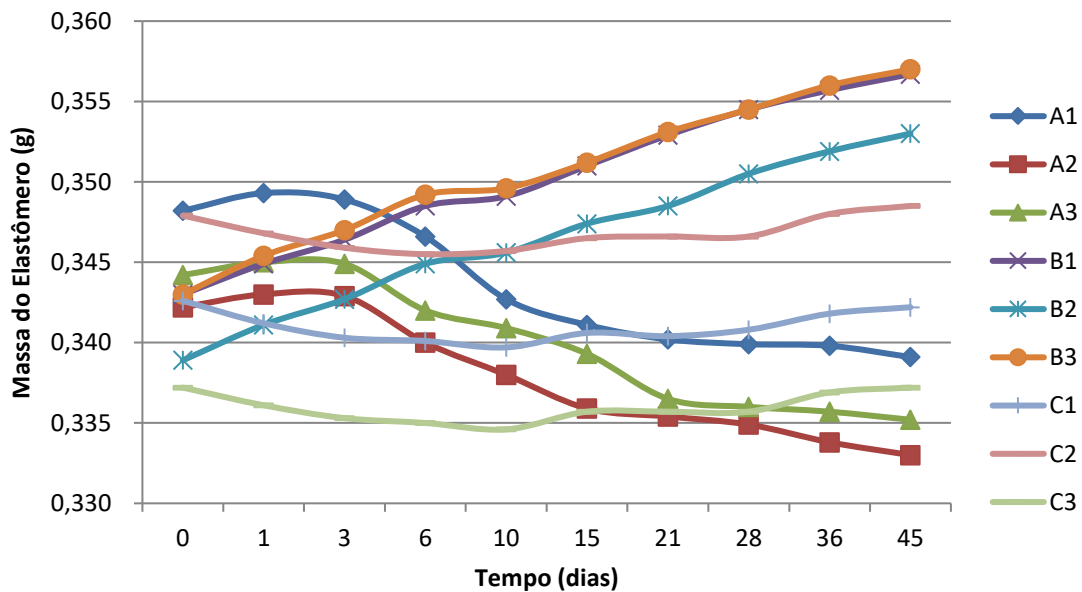
O experimento de contato entre elastômero e lubrificantes foi realizado em triplicata. Inicialmente mediu-se a massa inicial e em seguida foram colocadas as amostras em contato com os lubrificantes em tubos de ensaio a uma temperatura fixa de 60°C. Os experimentos foram realizados ao longo de 45 dias, sendo que as medições das massas foram realizadas em períodos pré-determinados (0, 1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36 e 45 dias) para um devido acompanhamento.

Após a imersão no fluido e com a necessidade de uma nova medição, as amostras foram retiradas uma de cada vez, sendo necessário uma drenagem a seco para não haver influência no valor final da massa das amostras. Coletando os resultados, as amostras foram reinsertadas nos tubos com as suas soluções.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variações de massa medidos ao longo dos períodos pré-determinados são apresentados na Figura 1, sendo três amostras de elastômero para cada solução utilizada, logo, A1 representa a amostra 1 da solução A, B1 a primeira da solução B, e assim, sucessivamente.

Figura 1- Relação da massa dos elastômeros em função dos dias.



Observa-se uma redução na massa de todas as amostras em contato com o lubrificante A, e todas com uma perda de 2,6% de massa ao final de 45 dias, indicando assim, uma degradação do elastômero em presença de tal solução.

Já para os elastômeros em contato com o B, houve incremento de massa próximo a 4%, o que indica absorção do fluido pelo material polimérico. Já para a solução C, houve duas variações inferiores a 0,2% tanto para ganho quanto perda de massa, bem como na terceira amostra, que não houve variação de massa entre a medição inicial e a final, permanecendo o material inalterado. Contudo, observa-se variação ao longo das medições, mas essa sendo considerada ínfima em relação às variações entre as outras duas soluções.

Portanto, observa-se que a melhor solução, dentre as utilizadas, é o C, uma vez que quanto menor a variação de volume, maior o tempo que o material continuará com

suas propriedades iniciais e evitará riscos de vazamentos, quando utilizado como material de vedação.

Em seguida, como expresso na literatura, o material elastômero tende a aumentar seu volume, quando usado com óleo, logo, o aumento de massa na solução B é considerada dentro dos padrões de variação de volume aceitável. Entretanto, para a solução A, apesar da perda de material ser pequena, é necessário verificar, em um tempo maior, a tendência, e caso seja observada, deverá alertar a utilização de vedações com esse tipo de material e essa solução, evitando possíveis falhas no papel de vedação ao longo do tempo.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, investigou-se a relação entre o elastômero NBR, usado para fabricação de anéis de vedação, em contato com diferentes soluções a base de polialquilenoglicol, observando-se: um aumento da massa 4% em relação a medição inicial para as amostras em contato com a solução B, representando uma absorção esperada do solvente para o material, perda de massa de 2,6% para aqueles em contato com o A e variação desprezível para aqueles em contato com o C, apresentando então, o melhor resultado, quanto a alteração de massa.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Também gostaria de agradecer a *Norwegian University of Science and Technology* por me dar a oportunidade de trabalhar em um dos maiores centros de pesquisa da Europa, foi um período de muito aprendizado.

REFERÊNCIAS

ASTM-D471. **Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids: ASTM International 16**, 2016.

KALSI, Inc. Kalsi Seals Handbook, **Elastomer selection considerations**, 2018 p. 2.

PARKER. **Parker O-Ring Handbook**. Parker Hannifin Corporation: O-Ring Division, 2018 p. 2-3.

PEDRO, A. F. P. Ambiente Legal. Óleo lubrificantes biodegradáveis - exemplo vem do mar. 2016. Disponível em: <<http://www.ambientelegal.com.br/oleos-lubrificantes-biodegradaveis-exemplo-vem-do-mar/>>. Acesso em 11 de Outubro de 2019.

REDE SEMI-INTERPENETRANTE DE PHEMA-PCL PARA USO COMO BIOMATERIAL

**Lima, T.P.L.^{1*}; Lima, Y.C.C.¹; Dias Junior, E.M.¹; Pinheiro, C. L.³; Nascimento,
L.A.S.¹; Cardenas, V.C.²; Costa, C.E.F.⁴; Passos, M.F.¹**

¹*Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Biológicas, Faculdade de Biotecnologia,*

²*Universidade Federal de São Paulo, Faculdade de Engenharia Química*

³*Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia Química*

⁴*Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Naturais, Faculdade de Química*

*taydilima@gmail.com

Palavras-chave: biomateriais, rede semi-interpenetrante, PHEMA-PCL

RESUMO

De forma abrangente, os biomateriais têm origem tanto sintética quanto natural, visando desde o reparo tecidual a funções do organismo. Entre os biomateriais poliméricos, destaca-se a poli (ϵ -caprolactona) (PCL), que acaba sendo muito utilizada na área médica, haja vista que apresenta certas vantagens em relação aos demais devido a sua boa biocompatibilidade e biodegradabilidade, além de ser bioabsorvível; sendo assim, pode ser utilizada como implante temporário ou curativo, apesar de apresentar baixa hidrofiliabilidade. No entanto, tal propriedade pode ser alterada por intermédio de modificação química da cadeia polimérica, pela incorporação de hidrogéis na estrutura, neste caso poli (2-hidroxietil metacrilato) (PHEMA), ou pela mistura física entre polímeros, tais como rede semi-interpenetrante (semi-IPNs). Além disso, a adição de substâncias bioativas, com efeitos anti-inflamatórios, tende a tornar mais eficiente a rede formada para fins biomédicos. Assim, o objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar redes semi-IPN de PCL-PHEMA para uso como biomaterial. As membranas de PCL padrão, 0,64% e 1,27%, do óleo de Pracaxi, foram obtidas via técnica de rotofiação, na concentração 20% m/v, usando acetona como solvente. O preparo da solução de HEMA foi realizado na concentração de 60/40% m/v, usando água como solvente e Persulfato de potássio como iniciador térmico da reação de polimerização (1% m/m em relação à massa do monômero). A caracterização das amostras foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com intuito de verificar a morfologia do material, teste de ângulo de contato e teste de absorção de fluidos. Os resultados referentes a morfologia das amostras (MEV) demonstraram a presença de fios emaranhados e desorganizados, contendo uma variação dos diâmetros das fibras nas três condições utilizadas e a presença de porosidade, a qual é interessante para adesão e proliferação celular. Em relação a capacidade de inchamento, verificou-se que as amostras foram capazes de absorver fluido (PBS), confirmando a presença da rede semi-IPN, haja vista que a PCL é um polímero hidrofóbico. Já os testes de ângulo de contato foram realizados com o intuito de observar a hidrofiliabilidade e hidrofobicidade das amostras; sendo assim, observou-se que os materiais continham uma variação da quantidade de PHEMA, explicando, assim, o motivo de umas amostras turgirem mais que as outras. Por conseguinte, os resultados mostraram que foi possível obter a rede semi-IPN nas três condições utilizadas, evidenciando a presença de porosidade para o desenvolvimento celular. Entretanto, deve-

se otimizar o procedimento visando obter uma homogeneidade do PHEMA nas amostras, além de serem feitos testes in vivo para verificar a biocompatibilidade do material e ação anti-inflamatória do composto bioativo (óleo de Pracaxi).

1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais têm origem sintética e natural, variando do reparo tecidual às funções do organismo. Eles têm uma constituição variável e podem ser classificados como metais, cerâmicas, polímeros e compósitos (VITTI; SOBRINHO; SINHORETI, 2013). Sendo assim, dentre os biomateriais poliméricos, optou-se pelo uso da poli (ϵ -caprolactona) (PCL) (PIRES et al., 2015) por apresentar certas vantagens sobre as demais, podendo ser utilizada como implante temporário ou curativo, embora apresente baixa hidrofiliabilidade. No entanto, essa propriedade pode ser alterada por meio de modificação química da cadeia polimérica, pela incorporação de hidrogéis na estrutura, neste caso poli (2-hidroxietilmetacrilato) (PHEMA) ou pela mistura física entre polímeros, como rede semi-interpenetrante (semiIPNs). O interesse em obter redes semi-IPN deve-se à possibilidade de otimização de suas propriedades quando comparadas às propriedades de polímeros puros. Além disso, a adição de substâncias bioativas, com efeitos anti-inflamatórios, tende a tornar mais eficiente a rede formada para fins biomédicos. Assim, o objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar redes semi-IPN do PCL-PHEMA para uso como biomaterial.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DE MEMBRANAS PCL POR PROCESSO DE ROTOFIAÇÃO:

Para obter as membranas, as substâncias ativas, em diferentes concentrações (5 e 10 gotas, contendo, respectivamente, 0,64% e 1,27% da concentração em relação à massa do polímero), foram adicionadas durante a preparação de 20% m/v da PCL em acetona. A solução foi preparada a 45 ° C e agitação constante até a homogeneização completa. Em seguida, 5 mL da solução foram vertidos no recipiente do sistema de rotofiação. Este procedimento foi repetido várias vezes, até as membranas serem obtidas.

2.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE 2-HIDROXIETIL METACRILATO (HEMA):

As soluções HEMA foram preparadas na concentração de 60/40% m/m, usando água como solvente e persulfato de potássio como iniciador térmico (1% m/m em relação à massa de monômero).

2.3 SÍNTESE DE REDES SEMI-INTERPENETRANTES:

As membranas de PCL obtidas pelo processo de rotofiação foram imersas em solução HEMA 60/40% m / m e o excesso de solução foi retido em toalhas de papel. Em seguida, os hidrogéis PHEMA foram obtidos via polimerização em solução na presença de cadeias lineares e / ou ramificadas da PCL. As reações foram conduzidas em um forno a 45 ° C (abaixo da temperatura de fusão do PCL) por 48 horas. Os materiais foram lavados em água destilada para a remoção de monômeros residuais e secos em liofilizador.



2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV):

Foi utilizado MEV JEOL JXA 860A para avaliar a morfologia e a porosidade dos materiais em diferentes concentrações da substância bioativa. As amostras foram colocadas em nitrogênio líquido, fixadas em suporte metálico e cobertas com camada de ouro por 120 segundos, no Sputer Coater BAL-TEC SCD.

2.5 CAPACIDADE DE INTUMESCIMENTO:

O estudo da capacidade de absorção de fluidos da rede PHEMA / PCL foi realizado utilizando solução tampão fosfato-salina (PBS) a 37 ° C. A equação abaixo (1) (SEDA TIĞLI AYDIN et al., 2016) foi usada para calcular a capacidade de intumescimento por 48 horas, sendo M_i massa da amostra inchada e M_s massa da amostra seca:

$$\% \text{ Inchaço: } [(M_i - M_s) / M_s.] 100\% \quad (1)$$

2.6 ÂNGULO DE CONTATO:

O estudo do ângulo de contato foi realizado para uma análise das redes semi-interpenetrantes em diferentes concentrações do composto bioativo, com o auxílio do programa ImageJ. Determinando, desta forma, o grau de hidrofobicidade e hidrofilicidade das amostras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 pode ser observada a forma macroscópica da rede semi-interpenetrante. Os materiais foram obtidos como membranas fibrosas e elásticas e um certo brilho no interior da amostra, indicando a presença do hidrogel (PHEMA).

Figura 1 – Rede semi- IPN de PHEMA-PCL formada



Os resultados da microscopia eletrônica de varredura das redes semi-interpenetrantes na amostra controle e nas concentrações de 0,64% e 1,27% do composto bioativo podem ser observados nas Figuras 2, 3 e 4. Pode-se analisar que na concentração

1,27 % existe uma região mais rugosa e porosa do que na concentração de 0,64%, que acaba sendo uma região de interesse para o processo de proliferação celular. Porém, não foi observada diferença significativa na morfologia da amostra controle em relação aos materiais em que a substância ativa foi utilizada.

Figura 2 – MEV da amostra controle da rede semi-IPN de PHEMA-PCL

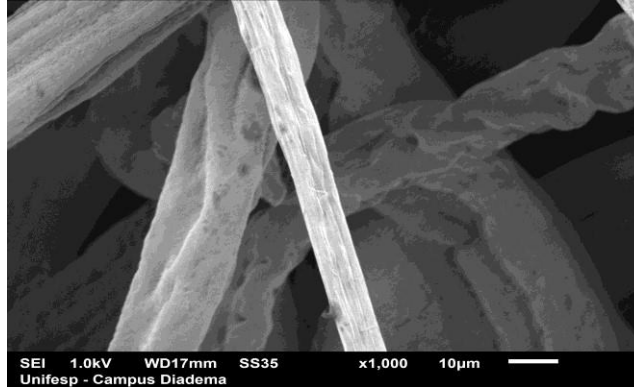


Figura 3 – MEV amostra da rede semi-IPN de PHEMA-PCL (0,64 %)

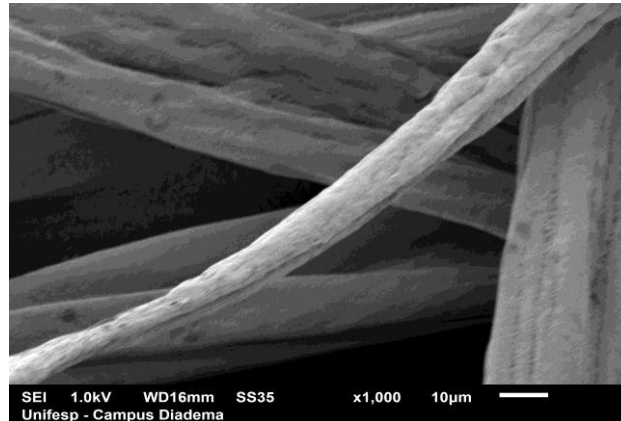
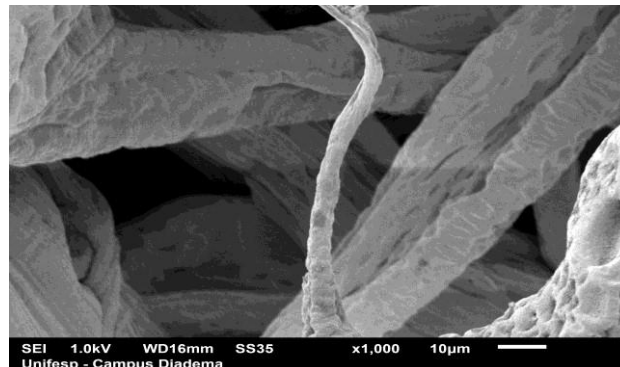


Figura 4 - MEV amostra da rede semi-IPN de PHEMA-PCL (1,27 %)



Para obter o resultado do ângulo de contato, uma gota de água destilada foi colocada nas amostras com 0,64% e 1,27% da concentração da substância ativa. Posteriormente, as imagens das gotas na superfície do material foram analisadas pelo programa ImageJ e foi possível obter a angulação formada pela gota. Entretanto, durante o processo de formação da rede semi-IPN, verificou-se uma variação do PHEMA nas

amostras, formando materiais de dupla camada, demonstrando diferentes lados da hidrofiliabilidade (lado A e B). Além disso, foi possível observar que onde há maior concentração do composto bioativo (1,27%), apresenta maior ângulo de contato, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Teste do ângulo de contato (°) das amostras

	Controle (PHEMA-PCL)	0,64 (%) m/m	1,27 (%) m/m
Média (lado A)	80,25± 17,60	53,2 ±0,34	65,82± 10,45
Média (lado B)	81,43± 0,32	84,13± 14,02	80,53± 6,45

Os resultados da capacidade de absorção de fluidos (Tabela 2) demonstram que o material absorve fluidos, confirmando, assim, a formação da rede semi-IPN, uma vez que a PCL é um polímero hidrofóbico. Também foi observado que a substância ativa causa repulsão das moléculas de água na estrutura da rede semi-IPN, à medida que a concentração da substância aumenta. Conseqüentemente, a capacidade de absorção de fluido foi reduzida de 160,5 ± 22,7 (0,64%) para 90,9 ± 9,5 (1,27%). No entanto, uma variação não homogênea na quantidade de PHEMA durante o processamento das membranas deu amostras mais hidrofílicas que as outras, e isso explica os valores de desvio padrão.

Tabela 2 - Teste de absorção de fluidos das amostras

	PBS	PBS	PBS
Concentração	Amostra controle	0.64 (%) m/m	1.27(%) m/m
Média	133.87 ± 29.8	160.5 ± 22.7	90.9 ± 9.5

CONCLUSÕES

Como observado, foi possível obter a formação de redes semi-IPN de PHEMA-PCL nas duas concentrações utilizadas. No entanto, é necessário otimizar o procedimento para que as membranas de PCL obtidas pelo processo de rotofiação tenham quantidades homogêneas do hidrogel na superfície, a fim de evitar variações na capacidade hidrofílica do material. Além disso, estudos devem ser realizados para verificar a biocompatibilidade do material utilizando teste in vivo / in vitro e a ação anti-inflamatória do composto bioativo.

REFERÊNCIAS

- PIRES, A. L. R. et al. BIOMATERIALS: TYPES, APPLICATIONS, AND MARKET. *Química Nova*, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.
- SEDA TIĞLI AYDIN, R. et al. Designing double-layered nanofibrous membranes as a wound dressing material. *Fibers and Polymers*, v. 17, n. 11, p. 1765–1775, 3 nov. 2016.
- VITTI, R. P.; SOBRINHO, L. C.; SINHORETI, M. A. C. Biomateriais na Odontologia: panorama atual e perspectivas futuras Biomaterials in Dentistry: current view and future perspectives. *Rev assoc paul ciR dent*, v. 67, n. 3, p. 178–86, 2013.

BLENDAS DE PCL/PLA INTERCALADAS COM PRINCÍPIO ATIVO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Dias Junior, E.M*¹, Lima, T.P.L¹, Nascimento, L.A.S¹, Costa, C.E.F², Pinheiro, C.L³, Passos, M.F¹

¹Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Biológicas, Faculdade de Biotecnologia

²Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Naturais, Faculdade de Química ³Universidade do

³Estado do Amazonas, Faculdade de Engenharia Química, Curso de Engenharia Química

*elciomalcher1@gmail.com

Palavras-chave: blendas poliméricas, biomateriais e propriedades anti-inflamatórias.

RESUMO

Atualmente, a busca por metodologias para o tratamento de enfermidades na área médica se tornou uma alternativa no emprego de novos materiais com finalidades para tratar ou substituir quaisquer tecidos, chamados biomateriais. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi desenvolver blendas de PCL/PLA com propriedades anti-inflamatórias, para emprego como biomaterial. Foi utilizado o método de rotofiação para síntese das membranas poliméricas, foram desenvolvidas 6 amostras variando as proporções entre os polímeros e o óleo vegetal. As amostras foram caracterizadas quanto a morfologia e estrutura química, utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), respectivamente. Blendas poliméricas intercaladas com princípio ativo foram sintetizadas com sucesso, resultados de MEV demonstraram fibras organizadas e uniformes, variando para estruturas mais uniformes com maiores presenças de PLA e com menores diâmetros com proporções maiores de PCL. Quanto a estrutura química, nos materiais, foram observadas bandas a 1743 cm^{-1} , específica do grupo éster alifático saturado -C=O ; a 1464 cm^{-1} , relativa ao estiramento assimétrico -CH e 1230 e 1160 cm^{-1} , devido a deformação das ligações -C-O-C dos grupamentos ésteres saturados do óleo vegetal, demonstrando assim, a incorporação do óleo vegetal com princípio anti-inflamatório nos materiais, e a futura aplicação dos mesmos como biomateriais para área médica.

1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da pesquisa na área médica, os biomateriais poliméricos têm se mostrado vantajosos em relação a outros materiais, devido às propriedades de biocompatibilidade e bioabsorção. Os biomateriais são todas as substâncias ou combinação de substâncias, de origem natural ou sintética, e que podem ser utilizadas para tratar, aumentar ou substituir quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo (ZEITHMAL et al., 2003). Desde então, diversas aplicações para estes materiais foram surgindo, a exemplo do uso como curativos, fios de sutura, substituição de cartilagem, próteses, scaffolds, etc (KUMAR et al., 2013). Entre os biomateriais mais estudados, destacam-se o poli (ácido láctico) (PLA) e a policaprolactona (PCL) (VALERO et al., 2016), devido a excelente biocompatibilidade. Entretanto, o PLA necessita de grupos

funcionais na estrutura que permitam o crescimento de células (PASSOS et al., 2013) para uso em engenharia tecidual. A PCL apresenta ótima bioabsorção e maior tempo de biodegradabilidade em condições fisiológica (LI et al., 2017). Mas, pouco se relata sobre a obtenção de blendas de PCL/PLA intercaladas com ativos biológicos de origem vegetal. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi obter e caracterizar blendas de PLC/PLA (híbridos) com propriedades anti-inflamatórias, a partir da técnica de rotofiação, para uso como biomaterial.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Na síntese dos polímeros e das blendas poliméricas, foi utilizado o método de rotofiação (BRITO, 2013). As amostras e seus respectivos componentes foram listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição das amostras

Identificação das amostras	Composição
amostra 1	PCL 20% m/v em Diclorometano
amostra 2	PCL/PLA (2:1) em Diclorometano
amostra 3	PCL/PLA (1:1) em Diclorometano
amostra 4	% m/v + Óleo vegetal (0,35% m/m)
amostra 5	LA (2:1) + Óleo vegetal (0,35% m/mPCL)
amostra 6	LA (1:1) + Óleo vegetal (0,35% m/mPCL).

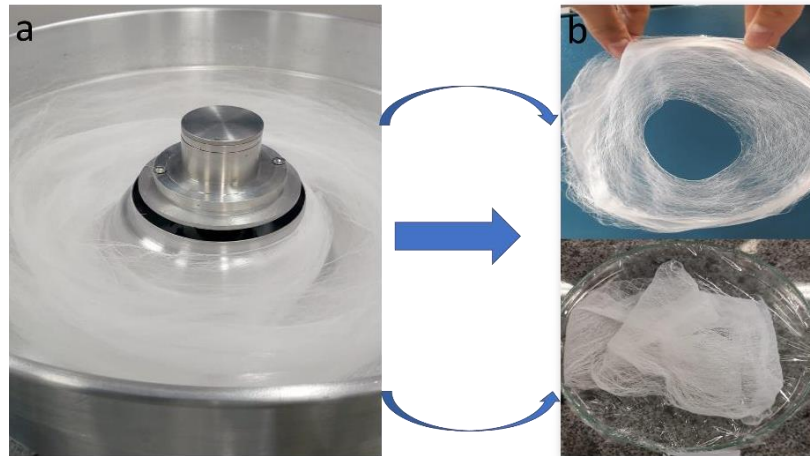
Os materiais foram caracterizados quanto a morfologia e estrutura, utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipamento MEV, modelo INSPECT S50 FEI, a aumentos de 500x e 1000x e, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), usando os espectrofotômetros Perkin Elmer (Spectrum 2000 FTIR), no modo de Reflectância Total Atenuada, de 4000 a 640 cm^{-1} , respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o processo de rotofiação (a) e a obtenção de mantas rotofiadas (b). Observou-se, macroscopicamente, a influência da concentração e do tipo de polímero no diâmetro das fibras. Materiais contendo PCL, em maiores proporções, apresentaram elasticidade e distribuição regular das fibras na superfície coletora do sistema. Um emaranhado de fios sobrepostos e aleatórios também foi verificado conforme mudança na composição da blenda. Durante o processo de rotofiação, observou-se, ainda, a

formação de películas poliméricas (filmes) na parede do coletor, consequência da baixa evaporação do solvente na formação das mantas. O teor de óleo não apresentou mudança visual significativa.

Figura 1 – Síntese de mantas poliméricas: (a) sistema de rotofiação; (b) membranas rotofiadas



A Figura 2 mostra o espectro típico do óleo vegetal (OV), da policaprolactona pura e dos materiais híbridos. Foram observadas bandas atribuídas à vibração de estiramento simétrica dos grupamentos funcionais $-CH_3$ e $-CH_2$, em 2922 e 2852cm^{-1} , respectivamente; banda a 1743 cm^{-1} , específica do grupo ester alifático saturado $-C=O$; a 1464 cm^{-1} , relativa ao estiramento assimétrico $-CH$ e 1230 e 1160 cm^{-1} , devido a deformação das ligações $-C-O-C$ dos grupamentos ésteres saturados (ZHAO et al., 2004) da substância ativa biologicamente – OV (Figura 1a). Na Figura 1b e 1c, uma investigação cuidadosa da região de “impressão digital” revelou diferenças visuais significativas na intensidade de absorção e nas formas das bandas do polímero puro, das blends e dos materiais híbridos. Há uma grande similaridade nos perfis espectrais das amostras e sobreposição de bandas no espectro infravermelho, típico de materiais com os mesmos grupamentos funcionais. Bandas a 2942 , 1728 e 1242 cm^{-1} são evidenciadas em todas as amostras, características da estrutura da PCL. Na Figura 1c foi confirmada a efetiva formação das blends de PCL/PLA, com a presença de bandas específicas do PLA, atribuídas a 2922 , 1754 e 1197 cm^{-1} . Dessa forma, comprovando a adição do óleo vegetal na estrutura da PCL e nas blends de PCL/PLA.

Quanto à aspectos morfológicos, a Figura 3 demonstrou pela análise de microscopia, fibras organizadas e uniformes de acordo com as concentrações de cada polímero, variando para estruturas mais uniformes com maiores presenças de PLA, melhorando assim, as ordenações das fibras. Em relação às concentrações de PCL, observou-se uma diminuição do diâmetro do material proporcional ao teor do mesmo, e menor porosidade. Ainda foi avaliado que a presença do óleo vegetal diminuiu o número de poros presentes nas fibras, devido ao seu aspecto liso.

Figura 2 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier das amostras

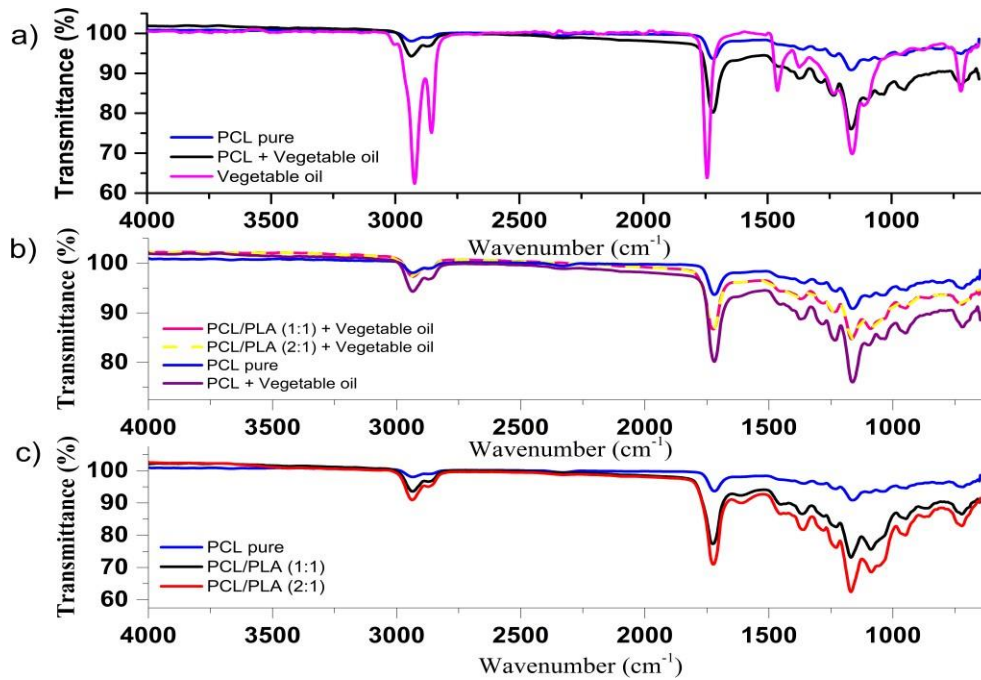
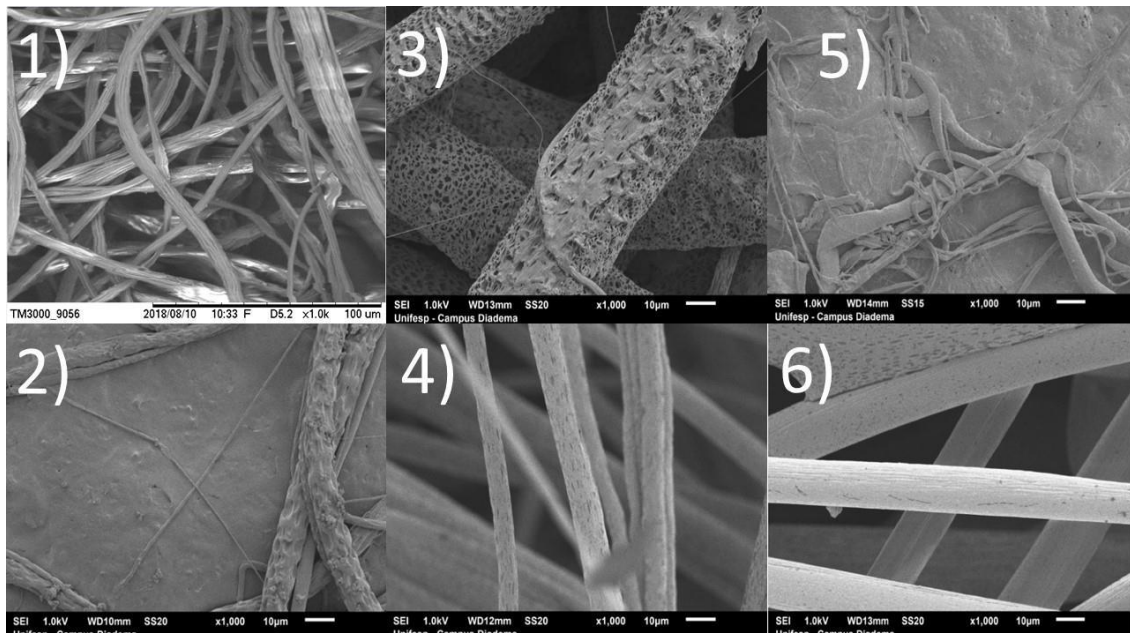


Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras



CONCLUSÕES

Mantas poliméricas foram sintetizadas com sucesso pela técnica de rotofiação. Observou-se a influência do tipo e concentração do polímero na morfologia dos produtos obtidos. A intercalação do óleo vegetal foi confirmada por FTIR e exerceu efeito

significativo na porosidade das fibras. A caracterização das mantas rotofiadas demonstrou-se relevante para a compreensão dos produtos finais e potencial uso das blendas de PCL/ PLA na área médica.

REFERÊNCIAS

A. KUMAR AND K. SAWANT, “Encapsulation of exemestane in polycaprolactone nanoparticles: optimization, characterization, and release kinetics,” **Cancer Nanotechnol.**, 2013 pp. 57–71.

A. ZEITHAML, V., BERRY, L.L. & PARASURAMAN, “Book reviews,” *Deliv.Qual. Serv. Balanc. Cust. perceptions Expect.*, 2003, p. 1801, 1990.

J. ZHAO, X. YUAN, Y. CUI, Q. GE, AND K. YAO, “Preparation and characterization of poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) fibrous scaffolds for cartilage tissue engineering,” **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 91, no. 3, 2004, pp. 1676–1684.

M. F. PASSOS, M. FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, B. VÁZQUEZ-LASA, J. S. ROMÁN, AND R. M. FILHO, “PHEMA-PLLA semi-interpenetrating polymer networks: A study of their swelling kinetics, mechanical properties and cellular behavior,” **Eur. Polym. J.**, vol. 85, 2016, pp. 150–163.

T. A. V. DE BRITO, “Preparação e Caracterização de Nanofibras da Blenda PLLA/PCL obtidas pelos Processos de Eletrofição e Rotofiação”. **Dissertação de mestrado**. 2013, p. 108.

Y. VALERO-VALDIVIESO, MANUEL FERNANDO; ORTEGÓN, YAMILETH; USCATEGUI, “Biopolímeros: avances y perspectivas,” **Dyna**, vol. 80, 2013, pp. 171–180.

X. LI et al., “Fabrication and characterization of electrospun PCL/*Antheraea pernyi* silk fibroin nanofibrous scaffolds,” **Polym. Eng. Sci.**, vol. 57, no. 2, 2017, pp. 206–213.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLICAPROLACTONA INTERCALADOS COM ÓLEO VEGETAL

Silva, D.F*¹, Nascimento L.A.S², Costa, C.E.F³, Pinheiro C. L⁴, Passos, M.F².

¹Universidade Federal do Pará, Faculdade de Biotecnologia, Curso de Engenharia de Bioprocessos

²Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Biológicas, Faculdade de Biotecnologia

³Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Naturais, Faculdade de Química

⁴Universidade do Estado do Amazonas, Faculdade de Engenharia Química, Curso de Engenharia Química

* dfsdeborafreitas@gmail.com

Palavras-chave: PCL, óleo vegetal, curativo.

RESUMO

A hibridização da policaprolactona (PCL) com o óleo de andiroba une as propriedades bioreabsorvíveis do polímero com as características cicatrizantes do óleo. Por se mostrar uma inovação tecnológica na área da saúde, o foco foi desenvolver um biomaterial de caráter curativo que envolve a valorização de produtos e processos da região Amazônica. Utilizou-se da técnica de evaporação do solvente, alternando os solventes para se verificar a influência desses sobre as propriedades dos filmes sintetizados. Os filmes foram obtidos através de uma solução de 5% m / v, acrescentando diferentes concentrações do óleo vegetal nos filmes híbridos. A caracterização envolveu análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA). A morfologia foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os grupos funcionais foram identificados através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados demonstraram pouca distinção nítida entre o material controle e as membranas híbridas. No entanto, verificou-se a influência da cadeia amorfa do óleo vegetal na estrutura do polímero. De modo geral, os resultados evidenciaram a viabilidade de obter filmes híbridos PCL / andiroba com propriedades curativas, tendo caráter térmico estável e superfícies com porosidade interessante para adesão e proliferação celular.

INTRODUÇÃO

A policaprolactona é um polímero que se destaca não apenas pelas suas propriedades biodegradáveis e termo flexíveis, como também, possui uma vasta gama de aplicações na engenharia tecidual e biomédica, devido às características de biocompatibilidade e bioabsorção (SÁNCHEZ CEPEDA et al., 2016). Por outro lado, óleos vegetais destacam-se na medicina popular pelas propriedades anti-inflamatórias, analgésicas, etc. Ou seja, possui a característica de desinflamar e estimular a regeneração de machucados – desde um dedo cortado a uma garganta inflamada (SILVA et al., 2015). Dessa maneira, filmes de PCL com óleo vegetal, típico da região Amazônica, foram preparados através da técnica de evaporação do solvente, com foco na obtenção de

curativos para o tratamento de feridas cutâneas. Buscou-se, aqui, unir as características de fácil modelagem, biocompatibilidade e bioabsorção do polímero com

as propriedades anti-inflamatórias do óleo vegetal. A caracterização envolveu análises térmicas e morfológicas: calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica e sua derivada (TGA-DrTGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), que comprovaram a obtenção de filmes híbridos de PCL intercalados com óleo vegetal na matriz do polímero.

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. OBTENÇÃO DOS FILMES DE PCL E PCL/ÓLEO

A priori, foram preparadas soluções controle de policaprolactona, nas concentrações de 5% m/v, utilizando, como solvente, o ácido etanoico (ácido acético glacial). As soluções foram mantidas sob agitação por 4 horas e, em seguida, vertidas em moldes de silicone até a evaporação total do solvente e formação dos filmes. Os filmes de PCL intercalados com o óleo vegetal (PCL/Óleo) foram feitos de maneira similar ao controle, com acréscimo de 2% m/m de óleo em relação à massa de PCL (m / mPCL), sob agitação constante, na temperatura de 303 K.

2.2. CARACTERIZAÇÃO

2.2.1. Análises Térmicas

Os filmes de PCL e PCL/Óleo foram avaliados quanto às propriedades térmicas, utilizando, respectivamente, as seguintes técnicas analíticas: calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA), nos equipamentos DSC-60 e DTG-60H, ambos da marca Shimadzu. Utilizou-se varredura dinâmica nos parâmetros: Taxa de aquecimento à 283K/min), rampa de temperatura de 298 a 523K, e fluxo de nitrogênio a 50mL / min, então após resfriamento e temperatura isoterma de 298K por 5 minutos, foi feito um segundo aquecimento nas mesmas condições. A primeira curva serviu para eliminar a história térmica do material e somente a segunda foi utilizada para análise de dados. As condições para TGA-DrTGA foram: aquecimento de 298 a 823K, razão de 10 °C / min e atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL / min.

A análise de DSC para polímeros permite o estudo dos pontos de fusão, de cristalização e transição vítrea, incluindo as variações de entalpias das reações. Enquanto o TGA registra curvas da perda de massa em função da variação de temperatura, avaliando as características físicas do material como degradação e estabilidade térmica. O ponto de maior variação de massa e a temperatura máxima de degradação podem ser obtidos a partir das curvas de DrTGA.

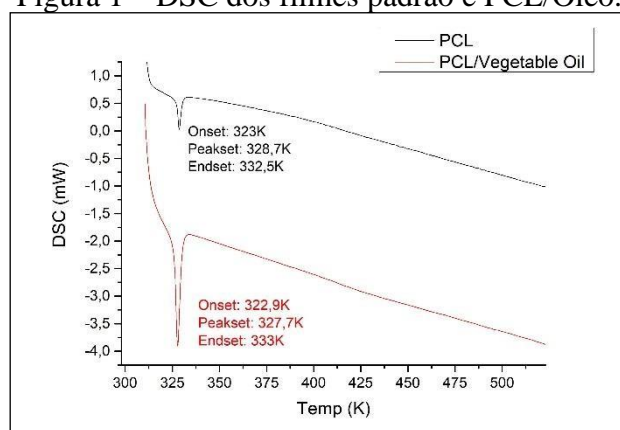
2.2.2. Análise Morfológica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipamento MEV JEOL JXA 860, foi realizada para observar a porosidade e validar a adição e influência do óleo vegetal nos materiais sintetizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura de fusão, relacionada à fase cristalina dos materiais, foram semelhantes à temperatura de fusão da PCL pura, conforme dados da literatura (CHANG et al., 2014), tendo seu pico de fusão em 328,7K (Figura 1). Já a curva das membranas com o óleo apresentou uma janela de fusão levemente estendida, com diferença de 1K no pico máximo e Endset aos 333K, isso devido ao óleo vegetal ser um material amorfo, capaz de interagir com a cadeia polimérica a tornando menos cristalina. Contudo, essa redução é mínima e ainda se mantém acima da temperatura corpórea (310K), o que permite que o material possa ser usado como curativo sem fundir.

Figura 1 – DSC dos filmes padrão e PCL/Óleo.



Os materiais apresentaram estabilidade térmica (Figura 2) até a faixa de 523K, temperatura na qual se inicia a degradação da PCL e do óleo vegetal (JAFFAR ALMULLA et al., 2014). A perda de massa (Figura 2) dos filmes controle foi de 96,51% aos 753K, enquanto as membranas com óleo mostraram outra curva de perda de massa (2,99%) aos 798K relacionados à degradação do restante de óleo. A derivada da curva de TGA (DrTGA) dos filmes padrão, na Figura 3, mostra dois picos característicos da cisão da cadeia do polímero, aos 656K, com a pirólise do grupo éster (JAFFAR AL-MULLA et al., 2014). Essa reação libera ácido hexanoico e água. O pico máximo de degradação encontrado foi em torno de 680K a 690K. Na amostra PCL/ óleo, observa-se um segundo pico de degradação, em menor intensidade, na faixa de temperatura de 713K a 826K. O outro pico de degradação (760K), refere-se à degradação da cadeia do óleo vegetal presente na estrutura do material híbrido

A eficiência da evaporação de solvente e formação de poros nas membranas podem ser analisadas nas Figuras 4 e 5. A porosidade dos materiais está distribuída por toda a extensão das membranas com diâmetros variáveis. Com a adição do óleo vegetal, notase a obstrução de alguns poros, o que indica a incorporação do óleo à matriz polimérica. Ainda assim, há grande quantidade de poros espalhados na superfície do material que pode ser interessante para o cultivo de células.

Figura 2 –TGA dos filmes padrão e PCL/Óleo.

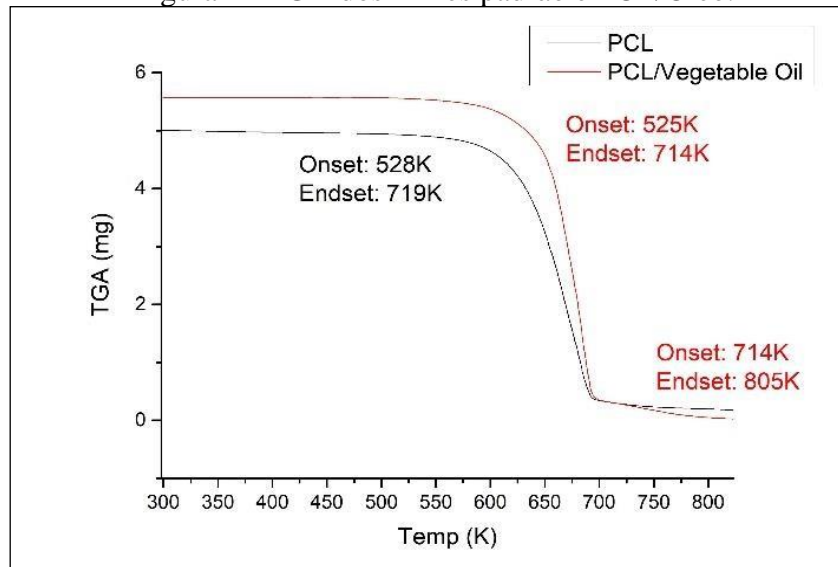


Figura 3 – DrTGA dos filmes padrão e PCL/Óleo.

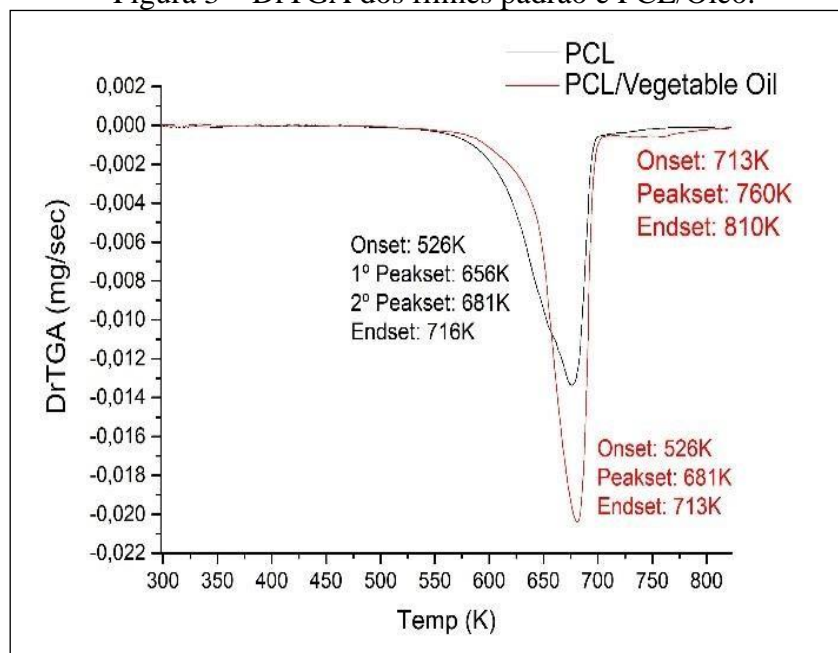


Figura 4 – MEV dos Filmes Padrão.

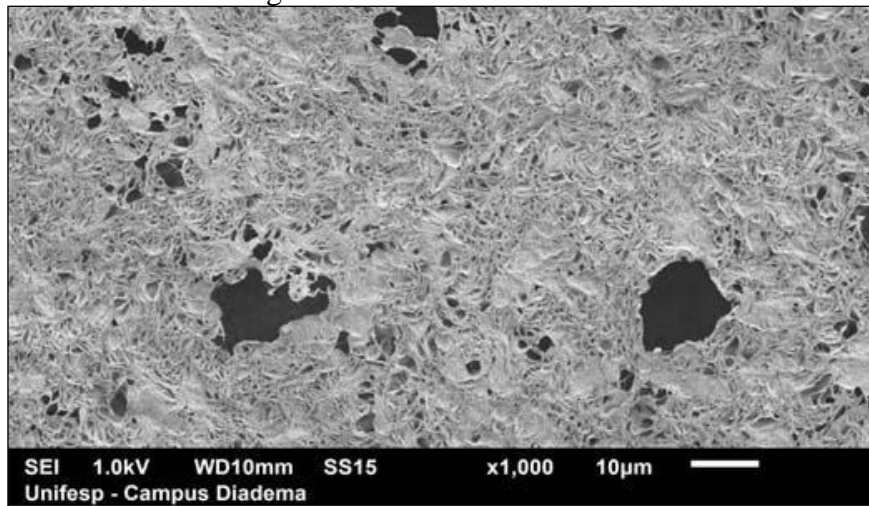
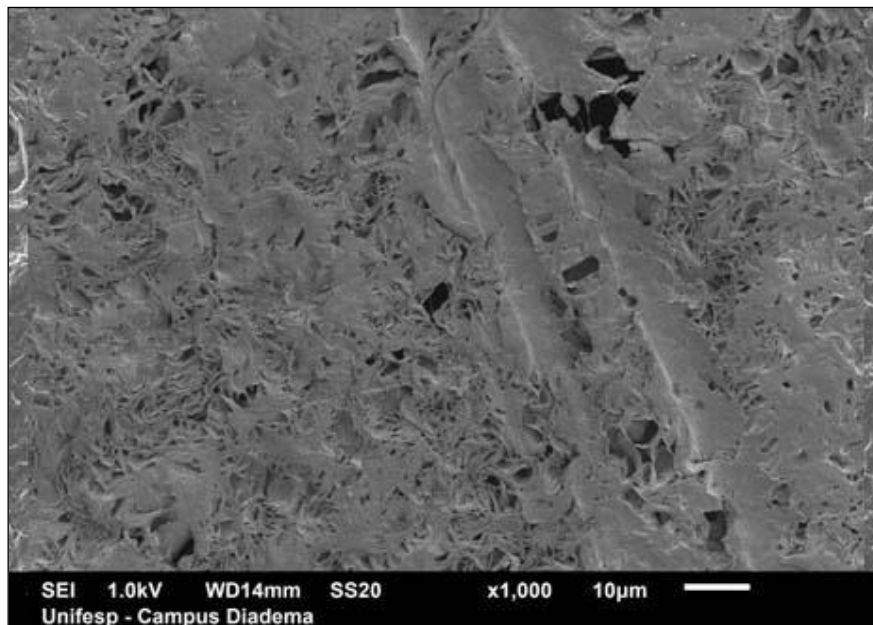


Figura 5 – MEV dos Filmes com Óleo



CONCLUSÕES

A síntese e a caracterização dos filmes de poli- ϵ -caprolactona com o óleo vegetal trouxeram bons resultados térmicos e morfológicos. Observou-se viabilidade para sintetizar materiais com propriedades anti-inflamatórias, características térmicas estáveis

e superfície porosa, interessante para adesão e proliferação celular. Para tanto, ainda são necessários estudos para testar a compatibilidade do material com organismos vivos e a ausência de toxicidade (biocompatibilidade)

REFERÊNCIAS

CHANG, H.-M. et al. Ex vivo evaluation of biodegradable poly(ϵ -caprolactone) films in digestive fluids. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 828–833, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214013671>>.

JAFFAR AL-MULLA, E. A. et al. Effect of epoxidized palm oil on the mechanical and morphological properties of a PLA–PCL blend. **Research on Chemical Intermediates**, v. 40, n. 2, p. 689–698, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11164-012-0994y>>.

SANCHEZ CEPEDA, Ángela Patricia et al. Preparación y caracterización de membranas poliméricas electrohiladas de policaprolactona y quitosano para la liberación controlada de clorhidrato de tiamina. *Ciencia en Desarrollo, Tunja*, v. 7, n. 2, p. 133-151, 2016. Available from <http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0121-74882016000200012&lng=en&nrm=iso>.

SILVA, Cícero Evandro Soares et al. Effect of *Carapa guianensis* Aublet (Andiroba) and *Orbignya phalerata* (Babassu) in colonic healing in rats. *Rev. Col. Bras. Cir.*, Rio de Janeiro, v. 42, n. 6, p. 399-406, 2015. Access on <http://dx.doi.org/10.1590/0100-69912015006009>.

GERAÇÃO DE POROS NO DESENVOLVIMENTO DE BIOCERÂMICA DE HIDROXIAPATITA EXTRAÍDA DE ESCAMA DE PIRARUCU (*Arapaima gigas*)

Vicenzi, G. R.*¹, Bezerra, V. A.¹, Cavalcante, L. A.³, Aum, Y. K. P. G.¹ e Andrade, J. C. S.²

¹Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia Química

²Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia de Materiais

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas, Curso de Tecnologia de Processos Químicos.

* guilhermervicenzi@gmail.com

Palavras-chave: biomaterial, hidroxiapatita, porosidade.

RESUMO

A hidroxiapatita $\{Ca_{10}[PO_4]_6(OH)_2, HAp\}$ é um dos principais constituintes dos ossos e dentes humanos, devido a isso vem sendo amplamente estudada, especialmente na área biomédica e de engenharia de tecidos. O objetivo dessa pesquisa é produzir e caracterizar uma biocerâmica de hidroxiapatita extraídas da escama do pirarucu (*Arapaima gigas*) com a criação de porosidade através de um agente formador de poros. A extração da hidroxiapatita das escamas ocorreu através de calcinação, e a obtenção da hidroxiapatita cristalina foi comprovada por difração de raios X (DRX), então houve a adição do bicarbonato de amônio (BCA), como agente formador de poro, em diferentes proporções. Foram realizados testes de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e analisados quanto a densidade bulk e porosidade aparente. Observou-se que com o aumento da porosidade nas amostras de menor percentual de HAp, os *scaffolds* tenderam a uma sinterização menos efetiva, já em maiores porcentagens de HAp observou-se uma maior dificuldade na compactação. Quanto a temperatura de sinterização observou-se que as amostras à 1200 °C apresentaram-se mais densificadas. A partir da análise de MEV e densidade bulk, pode-se observar o aumento do número de poros com o aumento da porcentagem de BCA, sendo possível verificar a presença de macroporos interconectados. Na análise da porosidade aparente foi possível observar altíssimas porosidades (72%). Os resultados obtidos indicam a potencialidade da utilização desta hidroxiapatita, junto ao BCA, para produção de uma biocerâmica de alta porosidade com possível aplicação na engenharia de tecidos.

1 INTRODUÇÃO

A extração e a caracterização da hidroxiapatita (HAp) obtida a partir de escamas de diferentes tipos de peixe visando o desenvolvimento de biocerâmicas para o uso de tratamento de defeitos ósseos, vem sendo amplamente estudada devido a biocompatibilidade e bioatividade da HAp (CHAI; TAGAYA, 2018). A HAp $\{Ca_{10}[PO_4]_6(OH)_2\}$ é uma biocerâmica que faz parte da composição de ossos e dentes

humanos, devido a sua similaridade com a estrutura cristalina e composição, logo é um dos materiais mais empregados em aplicações biomédicas (GUO et al., 2014).

O pirarucu (*Arapaima gigas*) possui um material rico em hidroxiapatita e colágeno (Huang; hsiao; chai; 2011) principalmente na camada externa da escama altamente mineralizada e nas fibras de colágeno na forma de nanocristais de HAp (AROLA et al., 2018; SHERMAN et al., 2017). Geralmente, as escamas deste peixe regional são descartadas e consideradas como resíduos, entretanto possuem um alto potencial pois contém componentes orgânicos e inorgânicos valiosos, principalmente colágeno e hidroxiapatita (HUANG; HSIAO; CHAI, 2011).

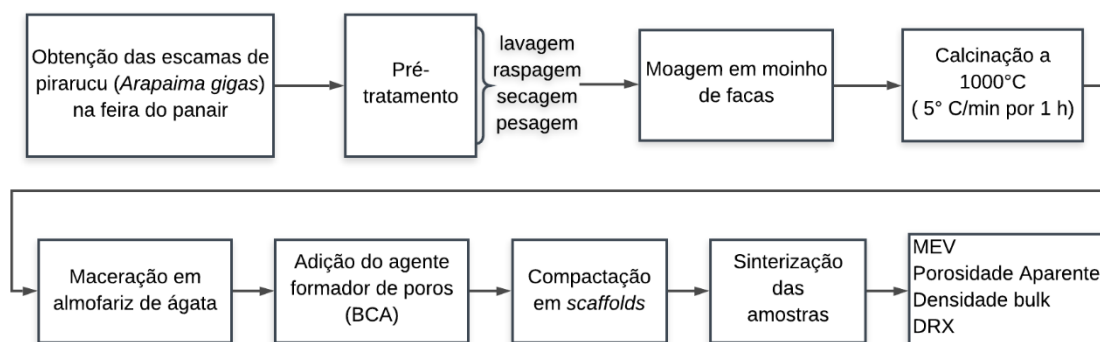
Na engenharia de tecidos ósseos, a porosidade influencia na maneira que os mecanismos biológicos atuam nos materiais implantados, pois alteram o tamanho, a forma, a interconectividade e a distribuição dos poros de uma biocerâmica. Esses fatores afetam o número espaço disponíveis para proliferação, multiplicação, excreção de metabólitos tóxicos e regeneração dos tecidos normais do corpo pelos processos celulares. Devido a isso, para ser estudado a formação de poros foram obtidos *scaffolds* de HAp, que são uma matriz extracelular artificial que suporta a formação de tecido ósseo, que posteriormente foram caracterizados em relação a porosidade. Visto que, *Scaffolds* macroporosos com poros com diâmetro superior a 50 µm podem facilitar o transporte de íons enquanto *scaffolds* microporosos possuem uma elevada área da superfície para absorção de proteínas e proporcionar adesão de células osteoblásticas (DEB, 2019).

Portanto, o desenvolvimento de novas pesquisas é importante para uma maior compreensão da potencialidade dessa escama e da influência da porosidade no desenvolvimento biocerâmicas de HAp para aplicação na área biomédica e de engenharia de tecidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As escamas de Pirarucu (*Arapaima gigas*) foram obtidas na Feira da Panair do município de Manaus e foram destinadas as seguintes etapas dispostas na forma de fluxograma na figura 1.

Figura 1 – Fluxograma geral dos processos realizados



2.1 OBTENÇÃO DOS SCAFFOLDS POROSOS

O método de formação de poros em *scaffolds* escolhido foi a utilização do bicarbonato de amônio (BCA) como agente formador de poros, devido ao baixo custo e a rapidez do processo. Utilizou-se bicarbonato de amônio com pureza de 99,0% da marca Sigma-aldrich (Ofudje, 2017). Dessa forma, diferentes proporções de BCA de (0, 20, 40, 60 %) foram empregadas nas amostras de hidroxiapatita previamente obtidas.

Após a adição de BCA as amostras foram agitadas até a homogeneidade e então submetidas a uma prensa hidráulica a 1, 2 e 3 toneladas, para análise da melhor pressão, os *scaffolds* foram então submetidos à sinterização em 1000°C e 1200°C com uma taxa de 5° C/min durante 1 h, dando origem a 24 amostras. Fez-se necessário a escolha de uma única pressão de compactação e temperatura de sinterização para posteriores análises. As amostras selecionadas foram caracterizadas quanto a estrutura, morfologia e composição, pelas análises de DRX, MEV, testes de porosidade aparente e densidade bulk.

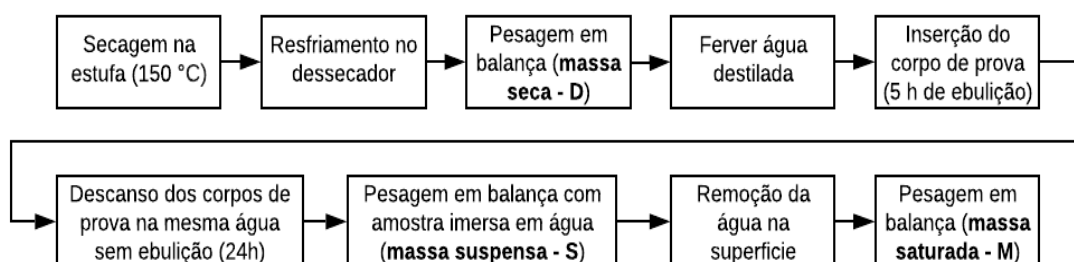
2.3 ANÁLISES REALIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO

Inicialmente o pó, obtido após a calcinação, e a biocerâmica obtida após a sinterização, foram caracterizadas, para análise da obtenção de Hap, por difração de raios - X (DRX) em um difratômetro modelo Empyrean da marca PANalytical, com radiação $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda=1,5408 \text{ \AA}$ - 40 kV - 30 mA). As fases evidenciadas nos difratogramas foram identificadas com o auxílio do programa X Pert HighScore Plus e a base de dados ICSD (Inorganic crystal structure database).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para a visualização das amostras em *scaffolds*, estas foram inicialmente recobertas por uma camada de ouro por um metalizador BAL-TEC SCD050, e então destinadas ao microscópio de varredura eletrônica, do modelo VEGA3-TECLAN, onde foi possível, além de visualizar as amostras em *scaffolds*, averiguar a efetividade do BCA como agente formador de poros. A análise da densidade bulk e porosidade aparente seguiram a norma ASTM C373-18, indicada pela norma ASTM F2883-11 para caracterização de *scaffolds* de cerâmica. Este método ocorre como descrito na Figura 2, onde determina-se a massa seca do *scaffold*, posteriormente os mesmos são submetidos à fervura em água destilada, então é determinada a massa suspensa, onde o corpo de prova é pesado em um pêndulo totalmente imerso em água, a última pesagem ocorre após a retirada de água da superfície do corpo de prova.

Com estas medidas foi possível calcular o volume externo e então a porosidade aparente e a densidade bulk do corpo de prova.

Figura 2 - Método de análise da densidade de bulk.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 3 mostra os difratogramas das fases encontradas nas amostras de hidroxiapatita em pó (HA), obtidos após a calcinação a 1000 °C e do *scaffold* de hidroxiapatita obtido após a sinterização (SHAp) a 1200 °C. Na parte 1, compara-se os difratogramas encontrados nas amostras com os padrões identificados de hidroxiapatita (ICSD 26205) e de óxido de cálcio (ICSD 90486); na parte 2, seus perfis experimentais refinados por Método de Rietveld (MR).

Comparando a amostra calcinada e a sinterizada é possível perceber uma melhora na estrutura cristalina. Os picos de maior intensidade encontram-se entre 25 e 45 graus, podendo ser observados também na HAp padrão, sendo representados pelos planos (hkl) = (211), (002) e (300). Sendo estes utilizados para a análise de largura a meia altura (FWHM) e consequentemente, tamanho de cristalito, utilizando o MR. Sendo assim, comprovou-se a obtenção de hidroxiapatita cristalina.

3.2 EFEITO DA COMPACTAÇÃO

Inicialmente avaliaram-se as variações de pressão de compactação (14, 28 e 42 MPa). Na pressão de 14 MPa, os *scaffolds* mostraram-se resistentes, alguns apresentaram apenas imperfeições nas bordas. Entretanto observou-se que com o aumento da porosidade decorrente da liberação do BCA através de aquecimento, os *scaffolds* tenderam a uma sinterização menos efetiva, na qual observou-se a desestruturação da biocerâmica, particularmente nas amostras de menor percentual de HAp. Sendo assim não foi possível realizar análises posteriores nestas amostras. Entretanto, na pressão de 42 MPa, observou-se que o desgaste na amostra com HAp (100%) era elevado, ocasionando rupturas, apesar das amostras com BCA sofreram um aumento da eficiência de sinterização. As amostras compactadas a 28 MPa (2 t) tiveram o melhor resultado, nesta pressão os *scaffolds* de maior porosidade mantiveram uma estrutura firme mesmo após a sinterização, já os *scaffolds* menos porosos, apresentaram rigidez e não possuíam rupturas visíveis.

Foram feitos testes com duas temperaturas de sinterização, 1000°C e 1200°C. As amostras à 1000°C apresentaram uma grande quantidade de farelo residual após o processo de sinterização, enquanto as de 1200°C apresentaram-se mais densificadas.

Dessa forma, concluiu-se que as análises posteriores seriam realizadas no conjunto de amostras compactadas a 28 MPa (2 t), e sinterizadas a 1200 °C. Estas amostras diferem-se apenas em composição como observado na Tabela 1.

Figura 3 – Difratogramas das amostras (a) HA, (b) SHAp

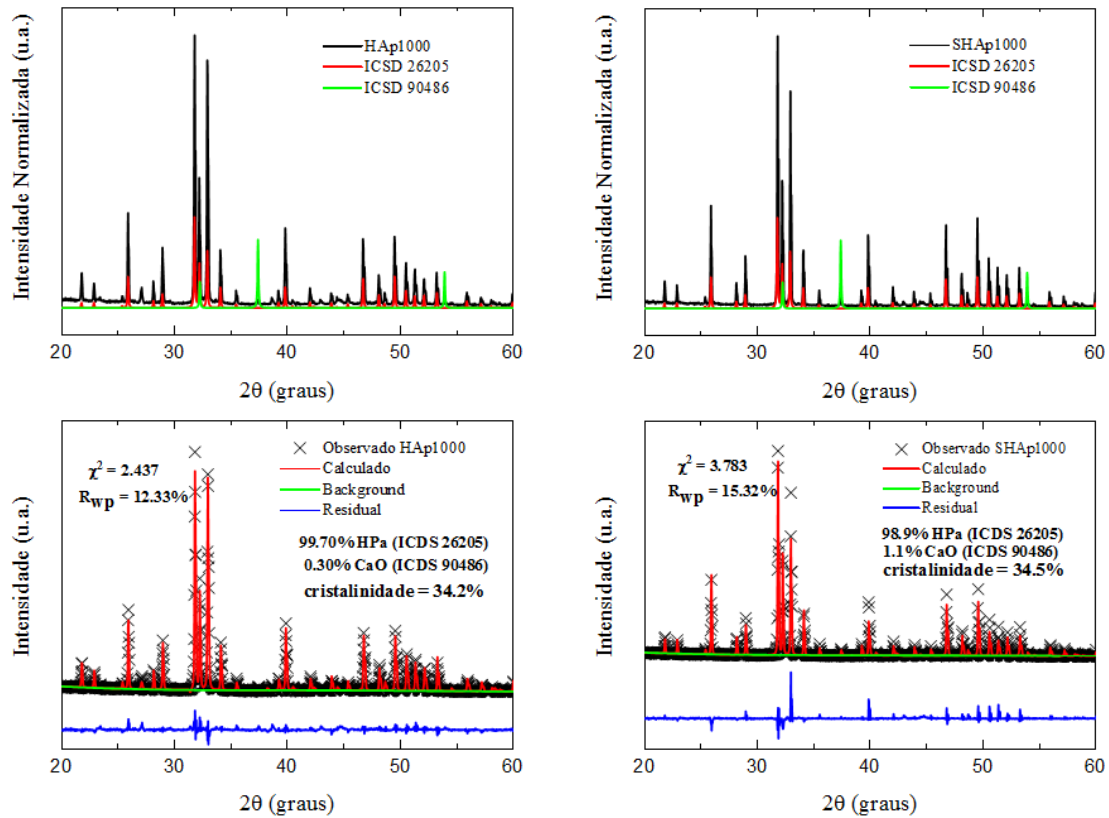


Tabela 3 - Proporção de HAp e BCA por amostra

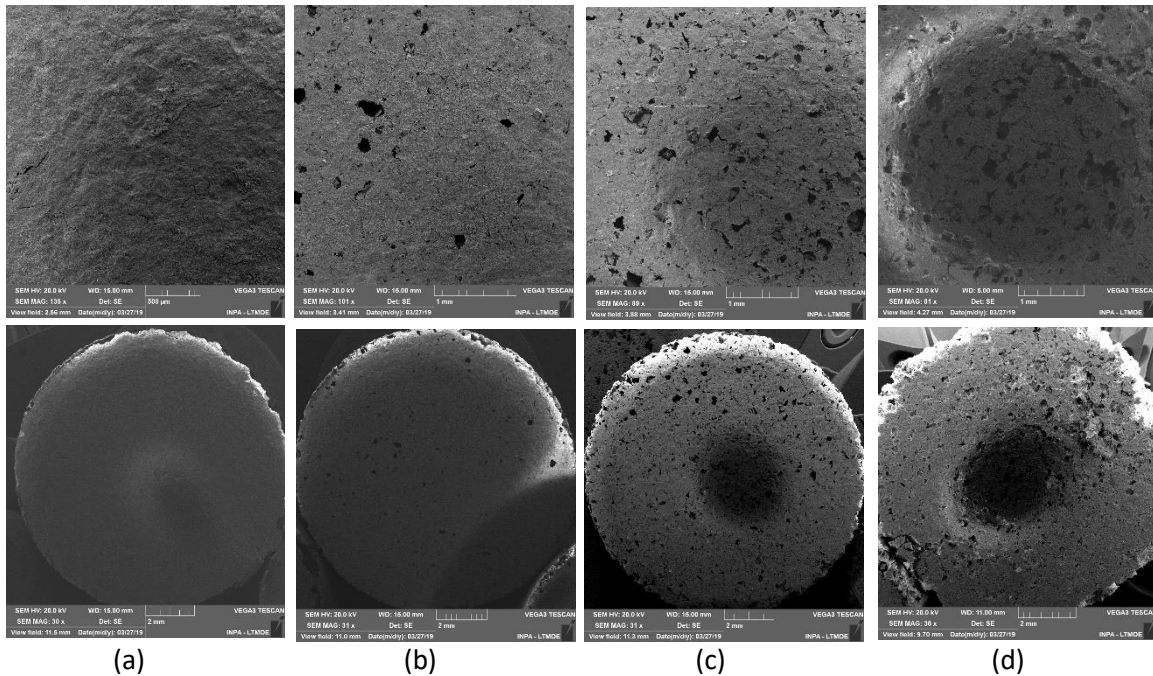
Composição\Amostra	HAp_100	HAp_80	HAp_60	HAp_40
HAp (%)	100	80	60	40
BCA (%)	0	20	40	60
Compactação (t)	2	2	2	2
Sinterização (°C)	1200	1200	1200	1200

3.3 POROSIDADE APARENTE E DENSIDADE BULK

A partir dessa análise pode-se observar o aumento de poros da amostra sem BCA, para as amostras com BCA, sendo possível verificar, a partir de medições realizadas no MEV, a presença de macroporos interconectados, de tamanho entre 50 μm a 400 μm, nas amostras HAp_60 e HAp_40.

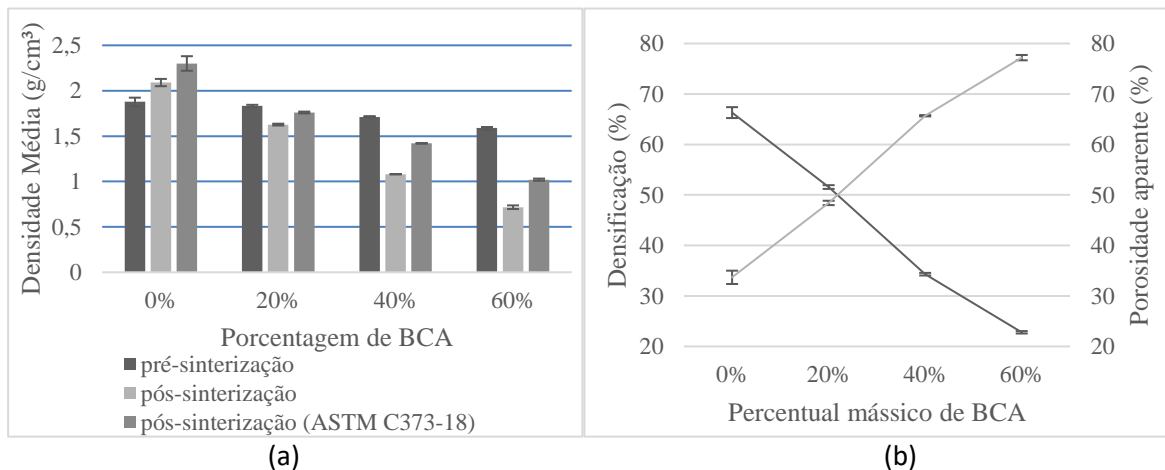
As imagens da microscopia de varredura eletrônica (MEV), realizadas na superfície das amostras compactadas a 2 toneladas, foram condensadas na Figura 4.

Figura 4 – Micrografia de superfície: (a) HAp_100 (b) HAp_80 (c) HAp_60 (d) HAp_40



A Figura 5 (a) apresenta a densidade dos *scaffolds* porosos e mostra que a densidade destes diminui à medida que a porcentagem mássica de BCA aumenta. Após a sinterização a grande diferença na densidade representa os poros formados nos *scaffolds* com presença de BCA, que pode ser vista nos dois métodos de análise. No gráfico que compõem a Figura 5 (b) pode-se perceber que a menor porosidade aparente obtida foi de 29% referente aos *scaffolds* sem BCA, já a maior porosidade aparente foi de 72% para a amostra com 60% em massa de BCA.

Figura 5 – (a) Gráfico de densidade para diferentes porcentagens de BCA. (b) Gráfico de densidade para diferentes porcentagens de BCA.



CONCLUSÕES

O uso das escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*) se mostrou bem-sucedida para produção de uma biocerâmica de hidroxiapatita porosa. Os resultados mostraram a efetividade da utilização da hidroxiapatita junto ao bicarbonato de amônio, como agente criador de poros, na obtenção de um *scaffold* poroso.

O método mostrou-se viável por utilizar um reagente de baixo custo e um procedimento simples. A obtenção de uma biocerâmica com alta porosidade e macroporos interligados foi comprovada por caracterização realizada em termos quantitativos e qualitativos, o que mostra a potencialidade da utilização desta biocerâmica porosa na engenharia de tecidos.

REFERÊNCIAS

AROLA, D.; MURCIA, S.; STOSSEL, M.; PAHUJA, R.; LINLEY, T.; DEVARAJ, A.; RAMULU, M.; OSSA, E. A.; WANG, J. The Limiting Layer of Fish Scales: Structure and Properties. **Acta Biomaterialia**, v. 67, p. 319-330, 2018.

CHAI, Y., TAGAYA, M., Simple preparation of hydroxyapatite nanostructures derived from fish scales. **Materials Letters**, v. 222, p.156-159, 2018.

DEB, P.; BARUA, E; DEOGHARE, A; LALA, S. Development of bone scaffold using Puntius conchonus fish scale derived hydroxyapatite: Physico-mechanical and bioactivity evaluations. **Ceramics International**, 45, p.10004–10012, 2019.

GUO. Y.P.; LONG. T.; TANG. S.; GUO. Y. J.; ZHU. Z. A. Hydrothermal fabrication of magnetic mesoporous carbonated hydroxyapatite microspheres: biocompatibility. Osteoinductivity, drug delivery property and bactericidal property. **J. Mater. Chem. B.** 2, n.19, p. 2899–2909, 2014.

SHERMAN, V. R.; QUAN, H.; YANG, W.; RITCHIE, R. O.; MEYERS, M. A. A comparative study of piscine defense: The scales of *Arapaima gigas*, *Latimeria chalumnae* and *Atractosteus spatula*. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, n. 73, p. 1-16, 2017.

HUANG. Y.; HSIAO. P.; CHAI. H. Hydroxyapatite extracted from fish scale: Effects on MG63 osteoblast-like cells. **Ceramics International**, v. 37, n. 6, p. 1825-1831, 2011.

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO ALCALINO NA FIBRA DA COROA DO ABACAXI UTILIZADA COMO REFORÇO EM COMPÓSITO DE MATRIZ POLIURETANA À BASE DO ÓLEO DA MAMONA

Melo, G.M.*¹, Pontes, K.L.¹ e Giacon, V. M.¹

¹*Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia de Materiais*

* *gabriel.medeiros13@gmail.com*

Palavras-chave: mercerização, resíduos lignocelulósicos, compósitos poliméricos.

RESUMO

O trabalho tem como objetivo avaliar a influência da mercerização em fibras da folha da coroa do abacaxi, as quais são utilizadas como reforço em compósito com matriz poliuretana à base do óleo da mamona. Inicialmente, as folhas foram secas e moídas, sendo parte delas, mercerizadas com solução de 5% em concentração de NaOH antes da moagem. Foram produzidos dois painéis, um reforçado com fibras *in natura*, e outro com fibras tratadas, por meio de prensagem térmica. Para avaliação do tratamento, os compósitos foram caracterizados fisicamente, através do ensaio de inchamento em 24 horas e mecanicamente, através do ensaio de flexão em três pontos. As fibras *in natura* e tratada também foram caracterizadas, através da Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X. Foi realizada a análise morfológica das fibras e da superfície do compósito, ambas por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados do inchamento indicaram que ambos os compósitos estão de acordo com o limite estabelecido pela norma NBR 14810-2:2013. Os Módulos Elásticos e de Ruptura dos compósitos, com fibras *in natura* e tratadas, se encontraram abaixo do padrão normativo. Por outro lado, análises da composição química elementar das fibras indicaram que, após o tratamento, há redução do teor de potássio, evidenciando remoção de componentes da folha. A análise morfológica demonstrou que a mercerização foi eficaz na retirada de componentes não-celulósicos, além de promover melhor adesão entre fibra e matriz.

1 INTRODUÇÃO

O acúmulo de resíduos agroindustriais é crescente no contexto mundial, sendo isto um fator de alto impacto ao meio ambiente, visto que, muitas vezes são descartadas inadequadamente em aterros municipais, causando danos sociais, econômicos e tecnológicos (PRADO; SPINACÉ, 2015). Uma alternativa para esse resíduo consiste no seu uso como reforço em compósitos poliméricos.

Dentre as fibras utilizadas, pode-se citar o abacaxi (*Ananas comosus*), uma fruta que ocupa importante posição dentre os frutos de maior produção nacional. O Brasil é o segundo maior produtor mundial com 2,7 milhões de toneladas produzidas ao ano. Devido ao alto percentual de celulose nas fibras do abacaxi, este estudo oferece uma oportunidade para explorar a sua utilização para a obtenção de compósitos sustentáveis de baixo custo para diversas aplicações (PEREIRA, 2015).

Entretanto, o uso dessa fibra acarreta algumas desvantagens, tais como a elevada absorção de água, baixa resistência à chama e propriedades mecânicas inferiores, as quais são decorrentes da natureza hidrofílica das fibras. Em compósitos, isso resulta na baixa aderência entre fibra e matriz, o que afeta negativamente as propriedades mecânicas do produto final (MOHAMMED et al., 2015).

Para solucionar esse problema, o uso de modificação química pode ser eficaz para aprimorar as propriedades interfaciais das fibras, como adesão, molhabilidade, tensão superficial e porosidade (JOHN; ANANDJIWALA, 2008).

Um dos processos mais comuns consiste na mercerização, a qual altera a composição das fibras, reduzindo sua hidrofiliabilidade, a partir da remoção das ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila, presentes na cadeia. Além disso, impurezas, como cera, sais minerais e hemicelulose, também podem ser retiradas com o tratamento, implicando em um rearranjo e compactação das microfibrilas, bem como melhor adesão interfacial entre reforço e matriz (JOHN; ANANDJIWALA, 2008).

Com isso, o presente trabalho busca avaliar o processo de mercerização nas fibras da coroa do abacaxi, de forma a comparar o desempenho das fibras tratadas com as fibras *in natura*, quando estas são requisitadas como reforço em compósitos poliméricos de matriz poliuretana à base do óleo da mamona.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para produção dos compósitos, foram utilizados os seguintes materiais:

- Coroa do abacaxi cedidas pelos comércios locais.
- Resina poliuretana derivada do óleo da mamona doada pela Plural Indústria e Comercio de Produtos Químicos Ltda.

A princípio as folhas da coroa foram cortadas, secas em estufa, e parte delas foram tratadas quimicamente (mercerizadas) com NaOH em 5%. Por fim, todas foram moídas para a produção dos compósitos. Foram produzidos dois compósitos poliméricos de matriz poliuretana, um contendo fibras *in natura*, e outro, fibras tratadas, sendo ambos confeccionados com base na norma NBR 14810/2013. A proporção de fibra e resina foi, respectivamente, 85 e 15%. Esse processo foi realizado no Laboratório de Ensaio dos Materiais - UFAM. Durante o processo de fabricação, ocorreu a montagem do molde metálico. As fibras foram misturadas manualmente com a resina poliuretana e inseridas em um molde de madeira (28x28x1cm³) para serem pré-prensadas. Após isso, com a utilização da prensa hidráulica da marca HIDRALMAC com capacidade de carga de 10 toneladas, o material pré-compactado e inserido no molde metálico foi prensado a quente, a uma temperatura de $100 \pm 5^\circ\text{C}$, por 10 minutos, a uma pressão de 100 bar. Posteriormente, o painel foi deixado em repouso pelo período de 72 horas para o seu devido processo de cura.

2.1 CARACTERIZAÇÕES DAS FIBRAS E COMPÓSITOS

As fibras foram caracterizadas por meio da Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (FRX). O equipamento utilizado para realização da análise foi o PANalytical Epsilon3-XL. A análise foi realizada no LEM/UFAM – Laboratório de Ensaio de Materiais.

Os compósitos foram caracterizados fisicamente através do ensaio de inchamento 24 horas, e mecanicamente por meio da flexão estática em três pontos, ambos baseados na norma NBR 14810/2013. Ambas as caracterizações foram realizadas no LaMAC – Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos. Para o ensaio mecânico, utilizou-se a Máquina Universal de Ensaio Mecânicos da Marca Oswaldo Filizola – AME-5kN.

A superfície das fibras e dos compósitos foram caracterizadas morfologicamente através do MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Óptica, do Instituto Nacional de Pesquisas do Amazônia (INPA), e as imagens foram obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca TESCAN, modelo VEJA 3, em voltagem de 3 kV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Os resultados da Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X realizados nas fibras *in natura* e tratadas, são apresentados na tabela 1. Os seguintes resultados referem-se à composição química elementar das amostras submetidas ao ensaio; nesse caso, a tabela apresenta alguns dos elementos encontrados em maior quantidade.

Tabela 1 – Porcentagem de componentes elementares encontrados nas amostras.

Elemento	Fibras <i>in natura</i> (%)	Fibras tratadas (%)
K	64,122	4,435
Cl	5,749	0,371
Mn	0,766	0,695

O elevado teor de potássio encontrado nas amostras *in natura* era esperado, visto que este se configura como um dos principais nutrientes encontrado da folha. O uso de fertilizantes, tipo de solo e condições climáticas também podem exercer influência na composição elementar da folha (BOTREL et al., 2004).

A redução significativa do teor de potássio e de outros elementos após a mercerização pode estar aliada à retirada de nutrientes e substâncias da fibra. O resíduo gerado no tratamento e nas subsequentes lavagens da amostra contém componentes da folha que são perdidos, o que explica a perda de grande parte dos nutrientes contidos na folha.

3.2 INCHAMENTO EM 24 HORAS

As diretrizes da norma NBR 14810-2:2013, a qual também foi utilizada como base para execução desse ensaio, pontuam que, no caso de painéis não estruturais para uso em condições úmidas, os valores de inchamento em 24 horas não podem ultrapassar o percentual de 17%, quando estes possuem espessura nominal entre 6 a 13 mm. Como o painel desenvolvido nesse trabalho apresentou espessura de 10 mm, e foi designado como não estrutural, buscando avaliar seu desempenho em condições úmidas, foi adotado esse requisito da norma como base para análise dos resultados.

O compósito com fibras *in natura* apresentou 14,82% em inchamento, com desvio de 2,52, ao passo que o compósito reforçado com fibras tratadas atingiu 14,44%, com desvio de 2,68.

Sendo assim, pode-se concluir, preliminarmente, que ambos os compostos obtiveram resultados satisfatórios para esse ensaio; todavia, é importante ressaltar que os resultados não apresentaram diferença significativa entre amostras produzidas com fibras mercerizadas ou não.

Era esperado uma redução do percentual de inchamento do compósito reforçado com fibras tratadas, quando este comparado ao compósito reforçado com fibras *in natura*, uma vez que tratamentos alcalinos podem reduzir a hidrofobicidade da fibra (JOHN; ANANDJIWALA, 2008). Isso demonstra que a concentração de NaOH pode não ser eficaz para causar modificação superficial na fibra, ou retirar os componentes hidrofílicos da fibra.

3.3 ENSAIO DE FLEXÃO ESTÁTICA EM 3 PONTOS

A norma NBR 14810-2:2013, a qual descreveu as diretrizes para execução desse ensaio, exige que painéis não estruturais para uso em condições úmidas, atinjam o mínimo valor aceitável, para o Módulo de Ruptura (MOR), de 15 MPa. Para o caso do Módulo Elástico (MOE), o valor mínimo equivale a 2050 MPa.

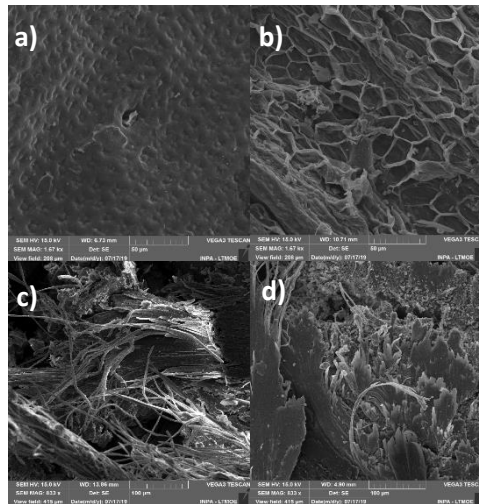
Para o seguinte trabalho, os Módulos Elásticos dos compostos com fibras *in natura* e tratadas foram, respectivamente, 212,26 e 506,11 MPa. Já os Módulos de Ruptura foram, respectivamente, 1,82 e 7,35 MPa. Sendo assim, nenhuma das duas placas atingiu os valores especificados, permanecendo abaixo do requisito exigido, tanto para o Módulo de Ruptura (MOR) quanto para o Módulo Elástico (MOE).

Entretanto, é possível observar que o compósito reforçado com fibras tratadas obteve desempenho visivelmente superior que o compósito reforçado com fibras *in natura*. Esse comportamento pode ser explicado em função do possível aumento da cristalinidade do material, o que pode deduzir que o tratamento tenha exercido influência no desempenho mecânico das fibras utilizadas como reforço nos compostos (JOHN; ANANDJIWALA, 2008).

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A figura 1 abaixo apresenta as imagens obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura para as superfícies das fibras e dos compósitos.

Figura 1 – Imagem da superfície: (a) da fibra *in natura* (b) da fibra tratada (c) do compósito com fibras *in natura* e (d) do compósito com fibras tratadas.



Como pode ser observado nas figuras 1a e 1b, o tratamento propiciou a remoção de componentes da fibra, tal qual esperado. Ao passo que a figura 1a mostra uma superfície uniforme e preenchida, a figura 1b evidencia a ausência desses elementos, visto que há uma grande quantidade de vazios, que podem ter sido gerados a partir da retirada dos componentes não-celulósicos da fibra (JOHN; ANANDJIWALA, 2008; MOHAMMED et al., 2015).

A figura 1c evidencia que a adesão entre a matriz e reforço não foi adequada; isso pode ser perceptível pela disposição das fibras na superfície, a qual se encontra aleatória e pouco homogênea. A figura 1d também demonstra parcialmente esse padrão, entretanto, algumas regiões da superfície exibem maior organização, e uniformidade do reforço, as quais foram devidamente ligadas à matriz para formação de uma componente única.

Esses aspectos superficiais corroboram com os resultados encontrados no desempenho mecânico dos compósitos. Ambos os compósitos não atingiram o MOR e MOE mínimos, tal como exigido pela NBR 14810-2:2013, e isso está relacionado com essas regiões de baixa adesão entre a fibra e resina.

CONCLUSÕES

Os resultados de inchamento 24 horas foram satisfatórios para ambos os compósitos, em compensação, o compósito com fibra tratada não apresentou variação expressiva dos resultados, quando comparado ao compósito com fibras *in natura*, o que

sugere que a mercerização pode não ter afetado o caráter hidrofílico das fibras, tal como esperado.

Os resultados de Fluorescência de Raios-X identificaram a redução de Potássio e outros elementos, o que pode representar a perda dos componentes oriundos à folha.

Os resultados encontrados para o MOR e MOE dos compósitos mostraram que o desempenho mecânico de ambos os compósitos estão abaixo do que é exigido pela norma; contudo, o comportamento mecânico do compósito com fibras tratadas foi superior, o que evidencia que o tratamento exerceu alguma influência nas fibras.

A análise morfológica demonstrou que a mercerização foi eficaz na retirada de componentes não-celulósicos da fibra, além de promover melhor adesão entre fibra e matriz no compósito.

Em suma, nota-se que o tratamento das fibras exerceu visível influência em suas propriedades.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos (LaMAC) por fornecer todo o aparato para a realização deste trabalho, e ao Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA).

REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 14810-2 Painéis de partículas de média densidade, parte 2: Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2013.

BOTREL et al. Influência do potássio na suscetibilidade ao escurecimento interno do abacaxi “perola” (*Ananas comosus* L.). **Revista Iberoamericana de Tecnologia**, 2004.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R.D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v.29, p. 187 – 207, 2008.

MOHAMMED, L. et al. A review on natural fibers reinforced polymer composites and its applications. **International Journal of Polymer Science**, v.15, 15 p., 2015.

PEREIRA, Paulo Henrique Fernandes et al. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 9-22, 2015.

PRADO, K.S.; SPINACÉ; M.A. Characterization of fibers from pineapple’s crown, rice husks and cotton textile residues. **Materials Research**, v. 18, n. 3, p. 530-537, 2015.

THERMIC CHARACTERIZATION OF PCL-BASED MATERIALS FOR USE AS BIOMATERIALS.

Araújo, E. V. O. ^{*},¹, Canelas, C. A. A¹, Nascimento, L. A. S¹, Costa, E. F², Dias, C. G. B. T³ Pinheiro, C. L. Pinheiro⁴, Passos, M. F¹.

¹Federal University of Para, Institute of Biological Sciences, Faculty of Biotechnology, Belem, PA, Brazil

²Federal University of Para, Institute of Natural Sciences, Faculty of Chemistry, Belem, PA, Brazil

³Federal University of Pará, Faculty of Mechanical Engineering, Belém, PA, Brazil

⁴State University of Amazonas, Faculty of Chemical Engineering

**edoeiras123@gmail.com*

Keywords: biomaterials, PCL, blend.

ABSTRACT

The constant growth in the area of biomaterials means that there is a greater need for materials that contain increasingly complete characteristics. For such obtaining, it is possible to produce blends, which is the physical mixture between two polymers. Among the polymer classification, Polycaprolactone (PCL) and Poly - Lactic Acid (PLA) are the two most prominent. PCL has a semi-crystalline characteristic and melting point close to 59° C, whereas PLA has a high crystallinity with a melting point of 179° C. Combining the biocompatible and bioabsorbable characteristics of the materials, the objective of this work was to obtain of materials through rotary jet-spinning technique, as well as the thermal study of materials, aiming at their viability for use in the biomedical area. Thermal analysis showed independent peaks suggesting immiscibility between the polymers. The crystallinity analysis showed common peaks for the PCL and the PLA amorphous phase, which when added to the material, reduces the material's crystallinity peak, thus showing interaction between the polymers, thus being satisfactory results.

1 INTRODUCTION

Biomaterials are defined as devices that come into contact with biological systems (including biological fluids), with diagnostic, vaccine, surgical or therapeutic applications, and may consist of compounds of synthetic or natural origin, as well as chemically modified natural materials (BRITO et al, 2012). They can be classified as: metals, ceramics and polymers. Among the commonly used biomaterials, poly (ϵ -caprolactone) (PCL) and poly (lactic acid) (PLA) are the few synthetic polymers approved by the Food and Drug Administration (USA) for in vivo use (KUMAR et al, 2010). PLA is a thermoplastic, biocompatible and biodegradable aliphatic polyester with potential use in the medical field (LI et al, 2017). It can be used as a material for surgical implants, drug delivery systems and fibers for suturing⁴. But this polymer has high fragility and rigidity, which prevents it from being used in some applications. The most practical and economical way to overcome the fragility and rigidity of PLA is by obtaining blends (LIU et al, 2010; QUIM. NOVA, 2015, p. 957-971) with other biomaterials, namely PCL. In this work, the thermal properties and the crystallinity of the fibrous PCL/PLA blends for potential use as biomaterial were studied.

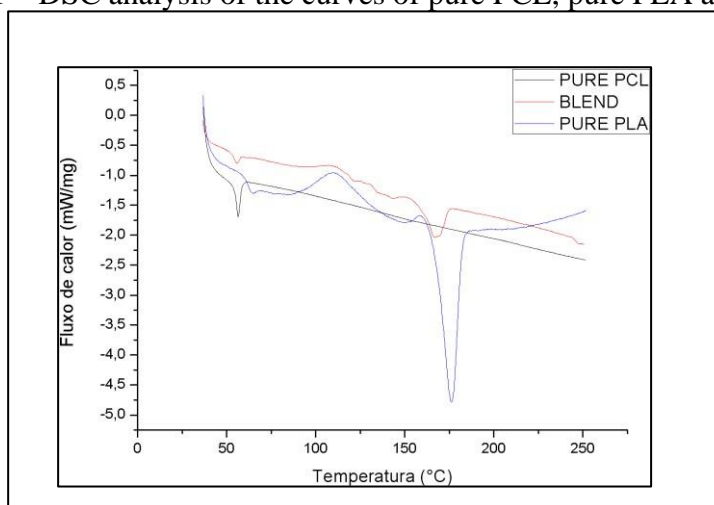
2 MATERIALS AND METHOD

PCL and PLA blends (50 / 50 ratio) was obtained by jet spinning process. Standard solutions of individual polymers were prepared at the concentration 20% w/v at room temperature and dichloromethane as solvent. The solution was placed on the central axis of the jet spinning system and expelled into the collector wall due to the centrifugal force thus forming the polymer fibers. The materials were characterized by thermal properties, via Differential Exploration Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TGA), using DSC-60 and DTG-60H equipment, respectively, both of the Shimadzu brand. The parameters for thermogravimetric analysis were heating ramp from 25° C to 550° C, heating rate of 10 °C / min, inert atmosphere and nitrogen flow of 50 mL / min. For DSC, a dynamic method was used with two heating ramps, from 25° C to 250° C, and isotherm at 250° C for 5 minutes, with a cooling of 250° C to 25° C. The X-ray diffractograms were obtained through a Bruker diffractometer, model D2 PHASER, employing CuK α radiation at 30kV and 30 mA. The tests were obtained in the range of 2 θ (5-40°) angles, at a speed of 2° / min. All the results obtained were compared with the standard samples (pure PCL and PLA).

3 RESULTS AND DISCUSSION

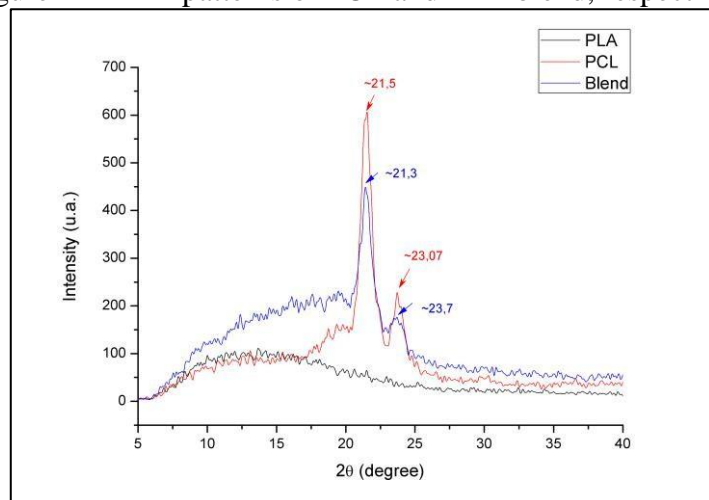
In the DSC curves (Figure 1) it is possible to verify the thermal events associated to the polymers. Only one endothermic event on the pure PCL curve is observed, typical of the low melting point of the material, approximately 56.47° C. The melting temperature of the PLA is about 171.5° C. A glass transition temperature of the PLA at 55.8° C and cold crystallization temperature is observed at 125° C. All quoted temperatures of the individual polymers are also found in the blends as independent peaks. This suggests the formation of immiscible polymers. In addition, the results suggest a greater flexibility of PCL - an important requirement to improve the rate of degradation and fragility of PLA for use as biomaterial (PATRÍCIO, T., BÁRTOLO, 2013; TAYLOR et al., 2009).

Figure 1 – DSC analysis of the curves of pure PCL, pure PLA and Blend.



In the PCL diffractogram (Figure 2) peaks are observed at $2^\circ \sim 21.5^\circ$ and $\sim 23.7^\circ$, these values represent the standard peaks of crystallinity of PCL, typical of the regions of organization of the polymer chains, which generates higher density to the polymer. In contrast, in the PLA diffractogram, only amorphous phase was observed, and the addition of this in the PCL structure led to a considerable reduction of the peaks of crystallinity of the blend, suggesting interaction between the polymers (CATARINA et al., 2017; CORREA; MONCADA; ZAPATA, 2017).

Figure 2 – XRD patterns of PCL and PLA blend, respectively.



CONCLUSIONS

The rotary jet spinning technique proved to be effective in obtaining polymeric blankets with great potential for medical use. In addition, the thermal properties evaluated by DSC confirmed the formation of immiscible and semi-crystalline blends.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Federal University of Pará for their support, as well as Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPESP) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). We also thank the Amazonian Oils Laboratory and the Eco-composites Laboratory for their help with the analysis. To the research Grupo de Desenvolvimento Tecnológico em Biopolímeros e Biomateriais da Amazônia (GDTECBio Amazon and for the magnificent orientation, Marcele Passos

REFERENCES

BRITO, GUSTAVO F., Agrawal, Pankaj, Araújo, Edcleide M., & Melo, Tomás J. A. de. (2012). Tenacificação do poli(ácido láctico) pela adição do terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila). *Polímeros*, 22(2), 164-169. Epub May 08, 2012. <https://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000025>

CATARINA, A. N. A. et al. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS BIODEGRADÁVEIS DE QUITOSANA E POLICAPROLACTONA.** 2017. 2017.

CORREA, E.; MONCADA, M. E.; ZAPATA, V. H. Electrical characterization of an ionic conductivity polymer electrolyte based on polycaprolactone and silver nitrate for medical applications. **Materials Letters**, v. 205, p. 155–157, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.046>>.

KUMAR, M.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. & Parvaiz, M. R. – Bioresource Technology, 101, p.8406 (2010). PMID:20573502. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.075>

LI, X. et al. Fabrication and characterization of electrospun PCL/Antheraeapernyisilkfibroinnanofibrousscaffolds. *Polymer Engineering & Science*, [s.l.], v. 57, no 2, p. 206–213, 2017. ISSN: 1548-2634, DOI: 10.1002/pen.24402.

Liu, H.; Chen, F.; Liu, B.; Estep, G. & Zhang, J. – *Macromolecules*, 43, p.6058 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/ma101108g>

PATRÍCIO, T., BÁRTOLO, P. Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process. *Procedia Engineering*, v. 59, p. 292–297, 2013.

Quim. Nova, Vol. 38, No. 7, 957-971, 2015, **BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO**

SUZUKI, S.; Ikada, Y. Medical Applications. In: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.

TAYLOR, Publisher e colab. *Polymer-Plastics Technology and Engineering Study on the Crystallization, Miscibility, Morphology, Properties of Poly (lactic acid) / Poly (ε-caprolactone) Blends Study on the Crystallization, Miscibility, Morphology, Properties of Poly (lactic acid) / Poly (ε-caprolactone) Blends*. n. December 2014, p. 37–41, 2009.

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA MINERALÓGICA DE CIMENTOS COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE MANAUS-AM

Amaral-Carvalho, H. R.*¹, Figueiredo, T. C. G.¹. e Silva, C. C.¹.

¹*Grupo Crowfoot de Métodos de Raios X, Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia Química
Av Darcy Vargas 1200, Parque Dez de Novembro, Manaus-AM 69050-020*

* hracarvalho@gmail.com

Palavras-chave: cimento, caracterização, fluorescência de raios-X.

RESUMO

O cimento é um pó fino com propriedades aglutinantes e ligantes que endurece na presença de água, sendo considerado um aglomerante hidráulico. Após seu endurecimento e mistura com outros componentes, o cimento é chamado de concreto. Os materiais usados para sua fabricação são: clínquer Portland, constituído majoritariamente de silicato de cálcio ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), gesso (CaSO_4), escória de alto forno (minério de ferro tratado em alto forno), materiais pozzolânicos (materiais silicosos ou sílico-aluminosos formando compostos com propriedades hidráulicas) e materiais carbonáticos (formados principalmente por CaCO_3). Este trabalho teve como objetivo a caracterização química das principais marcas de cimento comercializados na cidade de Manaus. Para tanto foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de ondas, que analisa e quantifica elementos presentes na amostra com números atômicos entre 9 e 94. Foram detectados 17 elementos, todos quantificados. Observou-se que as marcas estudadas possuem composição mineralógica bem distintas, mas todas dentro das especificações características do cimento Portland, podendo ser denominadas como tal. As variações na sua composição podem levar a concretos com maior ou menor capacidade de aglutinação, diretamente relacionadas com as propriedades estruturais e mecânicas, bem como propriedades hidráulicas diferentes. Estudos posteriores devem ser realizados no sentido de determinar possíveis aplicações diferenciadas na área de construção civil, com base em suas diferentes propriedades. A presença em maior ou menor concentração dos elementos traço deve ser melhor investigada, com o intuito de saber como eles afetam as propriedades estruturais, mecânicas e hidráulicas dos concretos por eles gerados.

1 INTRODUÇÃO

A construção civil tem papel imprescindível na atualidade, pois, é considerado um dos maiores setores que consomem recursos naturais. Um dos recursos mais utilizados na construção civil é o cimento. O cimento é um pó fino com propriedades aglutinantes e ligantes que endurece na presença de água, assim, sendo considerado um aglomerante hidráulico (BARBOSA et al., 2007). Após seu endurecimento e mistura com outros componentes, o cimento é chamado de concreto (PORTLAND CEMENT ASSOCIATION, 2019). Este foi patenteado por Joseph Aspdin e nomeado por Cimento Portland, feito a partir de rochas calcárias da cidade de Portland. A rocha quando moída

é o cimento conhecido. A partir disso, as propriedades físico-químicas do cimento foram aprimoradas (TAVARES; LUIZ, 1997).

O cimento Portland é composto em sua maioria (entre 90 e 95%) de minerais como $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, e $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$, e como minoria sendo CaSO_4 , CaO , MgO , sulfatos alcalinos e elementos traços. O $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ contribuem com a geração do principal produto da hidratação, o C-S-H gel, sendo o silicato tricálcico mais solúvel que o silicato dicálcico. Esses são responsáveis pela força do cimento Portland. O $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ representa até 14% do cimento Portland, ele também é altamente reativo causando reações exotérmicas durante a hidratação. No entanto, esse contribui muito pouco para a capacidade aglutinante e outras propriedades do cimento. (THOMAS; JENNINGS, 2019).

Os materiais usados para sua fabricação são: clínquer Portland, constituído majoritariamente de silicato de cálcio ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), gesso (CaSO_4), escória de alto forno (minério de ferro tratado em alto forno), materiais pozolânicos (materiais silicosos ou sílico-aluminosos não possuindo propriedades aglomerantes, mas que, ao reagir com o hidróxido de cálcio na água, formando compostos com propriedades hidráulicas) e materiais carbonáticos (formados principalmente por CaCO_3) (MASON; LEA, 2018). O processo de obtenção do cimento é prolongado visando obter as características necessárias para a sua utilização, como a maleabilidade ao unir-se com a água e a resistência mecânica na secagem (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTOS PORTLAND, 2019).

Tendo em vista a importância desse recurso para a construção civil, este trabalho teve como objetivo a caracterização química das principais marcas de cimento comercializados na cidade de Manaus.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAS

Após levantamento em 20 lojas de material de construção, observou-se que quatro marcas de cimento, aqui denominadas: Marca 1, Marca 2, Marca 3 e Marca 4, eram as comercializadas na cidade de Manaus. Então, foram obtidas três amostras de cada marca, em três estabelecimentos diferentes, para melhorar a qualidade da amostragem, e armazenadas em emporfs.

2.2 ANÁLISE QUÍMICA

A técnica analítica escolhida para este trabalho foi a fluorescência de raios-X por dispersão de ondas. Esta técnica analisa os elementos químicos presentes na amostra, partindo do princípio de interação dos raios-X com a matéria e resultando em análises qualitativa e quantitativa (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

Para tais análises foram confeccionadas três pastilhas de cada marca de cimento, visando a análise em triplicata. As pastilhas foram prensadas com uma prensa pneumática a pressão de 40 MPa. Foi pesado aproximadamente 4 g de ácido bórico (H_3BO_3) de padrão analítico, como material aglutinador, e aproximadamente 1 g de amostra para cada

pastilha. As amostras foram analisadas em triplicata, pelo equipamento de WD-XRF, modelo Supermini, da marca Rigaku. Operando com uma potência de 200 W, tudo de Pd, detectores SC e PC, além de três cristais analisadores (LiF200, PET e RX25). O tempo de exposição à radiação foi de 720 segundos para cada amostra, a uma atmosfera de vácuo (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003; R. JENKINS, 2003). As análises qualitativas foram feitas por meio da observação dos espectros de cada amostra e a análise quantitativa por meio do software do próprio equipamento utilizando padrões pré-estabelecidos para o cálculo de cada concentração (ZSX - Spectrometer Status, 2008).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nas análises qualitativas e quantitativas das amostras de cimento das marcas supracitadas. Os dados estão apresentados já na forma de médias obtidas para as análises em triplicata. A média apresentada é a de todas as análises e o desvio padrão apresentado em relação a todas as medidas.

3.1 ANÁLISE QUALITATIVA

Observando a tabela 1, tem-se um panorama qualitativo bem claro das amostras a composição química mineralógica é bem semelhante para todos os cimentos estudados. Os principais óxidos esperados foram observados para as três marcas (SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$), bem como CaSO_4 , podendo todas serem classificadas como cimento Portland. As exceções foram os óxidos de bário (que aparece apenas nas amostras da marca Marca 1) e cobre (apenas nas amostras da marca Marca 4). Estes são considerados óxidos traço, podendo ou não estarem presentes, dependendo da rocha calcária de onde foi originado.

3.2 ANÁLISE QUANTITATIVA

Apesar da análise qualitativa mostrar um alto grau de semelhança entre as marcas aqui estudadas, o mesmo não acontece com a análise quantitativa. Estas variam consideravelmente de uma para outra, podendo os concretos resultantes terem diferentes propriedades mecânicas e hidráulicas. O componente majoritário é, sem dúvida o óxido de cálcio. Logo em seguida os óxidos de silício, alumínio e ferro, como era esperado, quando comparado com a literatura. (THOMAS; JENNINGS, 2019). A variação nas proporções dos óxidos de cálcio e silício já é indício claro de que as marcas possuem composições mineralógicas bem distintas, podendo ser tomadas como suas identidades. Marca 1 e Marca 3 possuem maior quantidade de óxido de silício, enquanto Marca 2 e Marca 4 possuem maior quantidade de óxido de cálcio. Esta variação pode levar a concretos de maior ou menor aglutinação, sendo os mais silicosos mais aglutinantes. As concentrações dos óxidos de alumínio e ferro estão diretamente relacionadas com as propriedades hidráulicas do concreto obtido (MASON; LEA, 2018). Suas concentrações variam significativamente entre as marcas, sugerindo possíveis aplicações distintas para as diferentes marcas.

Os demais óxidos observados têm concentrações que variam de uma marca para outra, mas não tanto e com menos influência no resultado da utilização, sendo estes mais relacionados com a rocha de origem.

Tabela 1 – Composição química das diversas marcas cimento Portland encontrados na cidade de Manaus em concentração (% massa) de seus elementos.

Elementos	Marca 1 (% massa)	Marca 2 (% massa)	Marca 3 (% massa)	Marca 4 (% massa)	Média (% massa)	Desvio Padrão
Mg	0,267	0,144	0,111	0,045	0,142	0,081
Al	0,756	0,843	0,434	0,591	0,656	0,157
Si	3,008	1,425	2,791	1,087	2,078	0,834
P	6,835	4,785	7,581	3,967	5,792	1,469
S	0,028	0,066	0,022	0,042	0,040	0,017
Cl	0,523	0,710	0,582	0,792	0,652	0,105
K	0,063	0,011	0,020	0,010	0,026	0,022
Ca	0,511	0,516	0,270	0,428	0,431	0,099
Ti	14,241	19,512	17,043	21,368	18,041	2,677
Cr	0,123	0,082	0,093	0,083	0,095	0,016
Mn	0,010	0,009	0,015	0,004	0,009	0,004
Fe	0,026	0,016	0,049	0,014	0,026	0,014
Cu	1,135	0,653	0,779	0,852	0,855	0,177
Zn	0,000	0,000	0,000	0,014	0,003	0,006

CONCLUSÕES

As marcas de cimentos vendidas na cidade de Manaus possuem composição mineralógica bem distintas, mas todas dentro das especificações características do cimento Portland, podendo ser denominadas como tal. As variações na sua composição podem levar a concretos com maior ou menor capacidade aglutinante, bem como propriedades hidráulicas diferentes. Estudos posteriores podem ser realizados no sentido de determinar possíveis aplicações diferenciadas na área de construção civil, com base em suas diferentes propriedades. A presença em maior ou menor concentração dos elementos traço deve ser melhor investigada, com o intuito de saber como eles afetam as propriedades estruturais, mecânicas e hidráulicas dos concretos por eles gerados.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTOS PORTLAND. Cimento: Fabricação. Disponível em: <<https://www.abcp.org.br/cms/basico-sobre-cimento/fabricacao/fabricacao/>>. Acesso em: 20 mar. 2019.

BARBOSA, A. V. H.; CAZAL, C.; NASCIMENTO, D. C. A.; VALVERDE, D. F. S.; VALVERDE, R. S.; SOBRAL, A. P. V. Propriedades do cimento portland e sua utilização na odontologia: revisão de literatura. **Pesquisa Brasileira em Odontopediatria e Clínica Integrada**, Paraíba, v. 7, n. 1, p.89-94, 7 abr. 2007.

CEMEX. **Products**. Disponível em: <<https://www.cemex.com/products-services/products/cement>>. Acesso em: 20 mar. 2019.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

MASON, T. O.; LEA, F. M. Cement: building material. Encyclopædia Britannica, inc.. Disponível em: <<https://www.britannica.com/technology/cement-building-material>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

PORTLAND CEMENT ASSOCIATION. Cement & Concrete Applications: How Cement is Made. Disponível em: <<https://www.cement.org/cement-concrete-applications/how-cement-is-made>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. John Wiley & Sons, INC. New York, 1999.

TAVARES, A.; LUIZ, N. Cimento Portland Composto e Cimento Portland Pozolânico - Propriedades físico-mecânicas e de durabilidade. Itapessoca Agroindustrial S.A., Goiânia, 1997. 4p.

THOMAS, J.; JENNINGS, H. The Science of Concrete. Disponível em: <<http://iti.northwestern.edu/cement/index.html>>. Acesso em: 20 mar. 2019.

ZSX - Spectrometer Status, Version 5.74. Rigaku Corporation. [S.I.] 2008.



ÁREA TEMÁTICA 4

Mineração

Petróleo e Gás

Energia

APLICAÇÃO DA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL EM UM PROCESSO DE AQUECIMENTO DE SÓLIDOS DE PERFURAÇÃO EM MICRO-ONDAS

Magalhães, G. R.¹, Silva, W. C.¹ e Rossi, A. S.*¹

¹Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química

* arleyrossi@ufam.edu.br

Palavras-chave: descontaminação, micro-ondas, COMSOL *Multiphysics*.

RESUMO

A remediação e tratamento de sólidos de perfuração contaminados com fluidos não aquosos são umas das principais dificuldades nas indústrias petrolíferas da atualidade uma vez que as leis ambientais que determinam seu descarte estão cada vez mais rigorosas. Deste modo, o tratamento utilizando a tecnologia de micro-ondas, vem sendo estudada e tem se mostrado uma alternativa bastante promissora para o tratamento de sólidos oriundos do processo de perfuração de poços de petróleo e gás. No presente trabalho o procedimento de simulação computacional foi empregado com intuito de investigar e descrever a cinética de aquecimento do cascalho de perfuração, através do tratamento por radiação eletromagnética. Foi utilizado o *software* COMSOL *Multiphysics* versão 5.0. Devido à complexidade da mistura cascalho fluido de perfuração algumas simplificações foram adotadas para o modelo computacional. Entretanto, os resultados mostraram boa concordância entre os valores experimentais e simulados. Estes resultados são de grande relevância para o desenvolvimento e aprimoramento de melhorias em fornos de micro-ondas utilizados na operação de descontaminação de sólidos de perfuração, assegurando um tratamento rápido, eficaz e com baixo custo energético.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a técnica de escavação rotativa é a mais empregada na perfuração de poços de petróleo. O processo se baseia em comprimir a broca contra a rocha a ser perfurada, executando movimentos de rotação, gerando assim, o esmerilhamento da rocha. Estes fragmentos de rochas gerados no processo de perfuração são conhecidos como cascalho de perfuração e devem ser removidos dessa operação pelo fluido de perfuração, que entra pelo interior da broca e retorna à superfície, pelo espaço anular entre a coluna de perfuração e as paredes do poço, carreando consigo os cascalhos.

Os fluidos sintéticos empregados neste trabalho foram dois tipos largamente utilizados nas operações de perfuração *onshore* pela PETROBRAS e são denominados pela empresa de BR-MUL. O primeiro emprega na formulação da emulsão inversa de uma n-parafina como base sintética (BR-MUL-parafina) e o segundo utiliza uma olefina interna linear como base sintética (BR-MUL-olefina). Esses cascalhos, misturados com fluido de perfuração, constituem o resíduo da etapa de perfuração. Os sólidos derivados desse processo contêm certa quantidade de base orgânica aderida entre 12 a 15%, o que impede o seu descarte em alto mar. No Brasil, em processos de perfuração

de poços de petróleo, quando se emprega fluidos com base sintética, o teor aderido ao cascalho desta base não deve ultrapassar 6,9% em massa para ser descartado em alto-mar (PEREIRA et al., 2014). Deste modo, é inevitável a utilização de um equipamento que promova essa separação para ajustar os cascalhos aos parâmetros ambientais vigentes na legislação atual.

Com o objetivo de atender aos parâmetros ambientais regulamentares de descarte de resíduos, foi introduzido ao final do sistema de controle de sólidos o secador de cascalho, que na verdade é uma centrífuga filtrante vertical. Este equipamento é considerado peça fundamental na adequação dos resíduos aos padrões ambientais. Entretanto, devido a algumas limitações quanto à segurança e eficiência, o presente equipamento trabalha no limiar da legislação vigente. Com o propósito de melhorar a descontaminação de cascalho de perfuração e ultrapassar as limitações da centrífuga filtrante, o processo de secagem térmica se mostra uma tecnologia viável (MEREDITH, 1998; BARRANCO et al., 2010).

O aquecimento e secagem por micro-ondas desponta, na atualidade, como uma tecnologia inovadora para promover a descontaminação de cascalho com fluido de perfuração. A simulação computacional é mais uma ferramenta para otimização e simulação de operações de aquecimento via micro-ondas. Buscando encontrar a relação ótima entre as propriedades do cascalho e fluidos de perfuração a serem aquecidos e a cavidade do forno em questão. Para o presente trabalho foi realizado simulações eletromagnéticas utilizando o software COMSOL *Multiphysics* 5.0 e dados de propriedades dielétricas foram empregadas com interesse de descrever a cinética de aquecimento da mistura cascalho fluidos de perfuração (SHANG et al., 2006; PEREIRA, 2014; SANTOS et al., 2014; PETRI et al., 2015; ROSSI et al, 2017).

2 METODOLOGIA

2.1 UNIDADE EXPERIMENTAL E MALHA COMPUTACIONAL

A unidade de aquecimento e secagem por micro-ondas (Figura 1a) utilizado no presente trabalho era composta de um micro-ondas comercial da marca SHARP® modelo R-23GT com 1600W de potência de saída divididos em dois magnétrons, frequência nominal de 2,45GHz. O equipamento ainda dispõe de um sistema de exaustão, responsável pela eliminação completa de vapor gerado na cavidade do forno. Foram realizadas algumas adaptações com o objetivo de coletar dados importantes nos ensaios, como a instalação de termopares, para monitorar as temperaturas do vapor e do leito, também um transmissor de pressão, para informar a pressão no interior da cavidade. Além disso, foi instalado também um sistema de injeção de gás inerte (N₂) e ar comprimido.

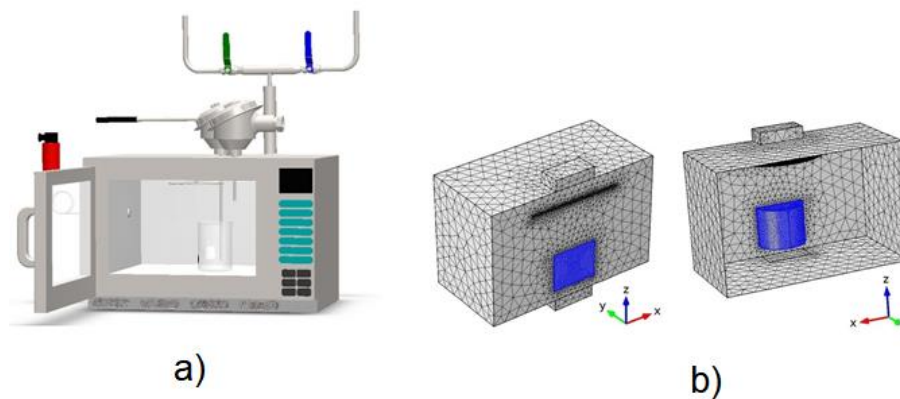
Para a análise de simulação computacional foi empregado as mesmas medidas do forno da unidade experimental. Com dois guias de onda posicionados na vertical do equipamento bem como o modelo da cavidade interna do forno desenvolvido no *software* COMSOL para realização das simulações eletromagnéticas. Devido a simetria na geometria do forno, os testes de simulação foram realizados utilizando apenas a metade do forno, diminuindo assim, o esforço computacional. Foi empregada uma malha computacional (Figura 1b) do tipo tetraédrica com tamanhos máximos de elementos

(S_{max}) aplicando o critério de Nyquist (Eq. 1), muito utilizado em problemas eletromagnéticos em geral (SALVI et al., 2011; VAZ et al., 2014).

$$S_{max} = \frac{\lambda}{2} = \frac{c}{2f\sqrt{\epsilon'\mu}} \quad (1)$$

Em que λ é comprimento de onda (m), c é a velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m/s), f é a frequência de oscilação do campo (Hz), ϵ' é a constante dielétrica do material e μ é permeabilidade magnética do material (H/m).

Figura 1 - Esquema da unidade experimental de aquecimento e secagem por micro-ondas e sua respectiva malha computacional.



2.2 MÉTODO UTILIZADO

A modelagem numérica de aquecimento via micro-ondas inclui o acoplamento de dois fenômenos físicos; eletromagnetismo e transferência de calor. O simulador COMSOL disponibiliza o módulo *Microwave Heating* (MH), que é parte integrante do módulo geral *Radio Frequency Module* (RF Module). Trata-se de um módulo específico para aquecimento via micro-ondas, onde são resolvidas as equações de eletromagnetismo e de transferência de calor. A equação de Maxwell é resolvida para determinar a distribuição de campo elétrico em uma cavidade de micro-ondas (Eq. 2).

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu} \nabla \times \vec{E} \right) - \frac{\omega^2}{c} (\epsilon' - \epsilon''j) \vec{E} = 0 \quad (2)$$

\vec{E} é a intensidade do campo elétrico [V/m], ω é a frequência de onda angular [rad/s], e ϵ'' é o fator de perdas dielétricas do material. A intensidade do campo elétrico obtido, a partir, da Eq. 2 e as propriedades dielétricas do material, são necessárias para se calcular a potência volumétrica gerada, devido a exposição por micro-ondas de acordo com a Eq. 3.

$$Q = \sigma |\vec{E}|^2 = 2\pi\epsilon_0\epsilon''f |\vec{E}|^2 \quad (3)$$

Q é a densidade de potência [W/m³], σ é a condutividade elétrica do material [S/m], ϵ_0 é a permissividade no espaço livre ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m) e f é a frequência [Hz]. Ainda é necessário resolver a equação do balanço de energia para calcular a distribuição de temperatura do material devido a condução (Eq. 4).

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \vec{u} \nabla T = k \nabla^2 T + Q \quad (4)$$

Em que, \vec{u} [m/s] é o vetor velocidade que faz parte do termo de transferência de calor por convecção, não utilizado nos modelos da simulação desse trabalho, k [W/mK] que é a condutividade térmica, é C_p a capacidade calorífica [J/kgK] e ρ é a densidade [kg/m³]. As variáveis dependentes do módulo e resolvidas no presente trabalho são o gradiente de temperatura T (°C) da mistura a ser aquecida e a distribuição do campo elétrico \vec{E} [V/m] na cavidade do sistema.

3 RESULTADOS

A malha computacional foi aplicada em todo volume da cavidade e possui o formato triangular no plano (2D) e formato tetraédrico no volume (3D) com tamanho máximo de elementos obedecendo o critério de Nyquist (Eq. 1). Um maior refinamento da malha computacional foi empregado, exatamente na região onde a amostra do material, a ser aquecido, era acondicionado no forno. O objetivo principal do refinamento ou subdivisão era aumentar o número de elementos nessa região local devido a maior complexidade e conferir maior confiabilidade nos resultados numéricos (Figura 1b).

Para as simulações computacionais da cinética de aquecimento dos cascalhos misturados com fluidos parafina e olefina (Figura 2) foram utilizadas as propriedades dielétricas da Tabela 1 obtidas em temperatura constante.

Tabela 1 - Propriedades dielétricas dos cascalhos misturados com fluidos

	cascalho + fluido parafina	cascalho + fluido olefina
ϵ'	7,422	7,967
ϵ''	2,521	3,329

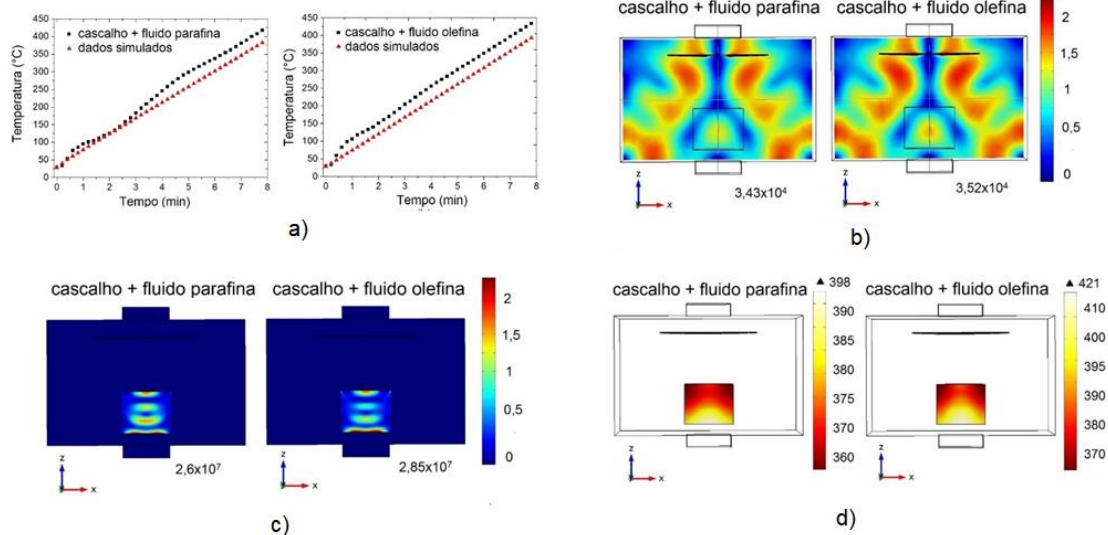
Os valores das simulações computacionais, da cinética de aquecimento do cascalho + fluidos (Figura 2a) apresentaram divergências, quando comparados com os dados experimentais, isso ocorre principalmente devido a uma simplificação imposta ao modelo acerca das propriedades dielétricas mensuradas em temperatura constante. É de conhecimento geral que tais propriedades variam com a temperatura e devido a limitação do equipamento de medida não se conseguiu obter dados de propriedades dielétricas com variação de temperatura.

A Figura 2b descreve a distribuição de campo elétrico (V/m) para a operação de aquecimento do cascalho misturados com 20% de fluidos. As simulações numéricas mostram a formação de um campo elétrico com padrões simétricos para as duas misturas avaliadas. Foi ainda observada uma pequena diferença nos valores finais de campo elétrico, para as duas misturas de cascalho, isso deve-se, principalmente, a diferença nas propriedades dielétricas das amostras. Assim, o cascalho misturado com fluido olefina tem maior probabilidade de absorver energia através da formação do campo elétrico que posteriormente será convertida em energia térmica.

A Figura 2c mostra a distribuição de potência por unidade de volume (W/m^3), responsável pela energia absorvida pelas amostras através do campo elétrico e posteriormente dissipada na forma de calor. Observando as duas distribuições de potência nota-se uma pequena diferença no padrão de oscilação entre as duas amostras, com uma região de máxima energia localizada na parte inferior das misturas. Assim, existe uma maior concentração de densidade energética nessa região que, conseqüentemente, irá irradiar para as outras regiões das amostras. Ainda foi observado uma pequena diferença

nos valores referentes as distribuições de potência (Figura 2c), com valores superiores para mistura cascalho/fluido olefina. Esta diferença está associada à formação do campo elétrico, que por sua vez, está ligada ao valor da permissividade complexa. Assim, a mistura cascalho/fluido olefina possui maior constante dielétrica (ϵ'), propriedade responsável pela absorção de energia através da formação de campo elétrico.

Figura 2 – a) Dados experimentais e simulados para aquecimento de cascalho misturados com fluido, b) Distribuição de campo elétrico para misturas, c) Distribuição de densidade de potência, d) Distribuição de temperatura ($^{\circ}C$) para misturas.



A Figura 2d apresenta a distribuição de temperatura para as duas misturas de cascalhos com fluidos. Concordando com a Figura 2c, a região mais quente, nas misturas, está localizada na parte de inferior. Região essa indicada pela maior densidade de potência. Para um mesmo tempo de simulação computacional (8 minutos) obteve-se temperaturas diferentes para cada mistura. Isto ocorre, principalmente, devido as propriedades dielétricas das misturas. Como o fator de perdas dielétrica (ϵ'') é superior para a mistura contendo fluido olefina, essa mistura possui maior capacidade de dissipar energia absorvida em calor. Desta forma, a diferença final de temperatura foi de aproximadamente $20^{\circ}C$, praticamente a mesma diferença encontrada nos ensaios experimentais para as amostras.

CONCLUSÕES

As simulações eletromagnéticas foram realizadas nos mesmos intervalos de tempo e frequência de micro-ondas dos ensaios experimentais. Mesmo não se preocupando com

representações fidedignas da operação de aquecimento experimental, os resultados obtidos mostraram uma ótima concordância com os valores experimentais, apesar da utilização de propriedades aproximadas para a mistura cascalho/fluidos de perfuração. Acredita-se que com incremento dessas propriedades físico-químicas nesse sistema os resultados serão ainda melhores. Portanto, o principal objetivo do trabalho de simulação computacional, associado ao trabalho de cinética de aquecimento via micro-ondas, foi auxiliar com o acréscimo de mais uma ferramenta computacional, para contribuir na melhoria do tratamento de sólidos provenientes das operações de perfuração de poços de petróleo e gás.

REFERÊNCIAS

BARRANCO, R.; BRADLEY, M. S. A.; BRADSHAW, S. M.; ROBINSON, J. P.; KINGMAN, S. W.; SHANG, H.; SNAPE, C. E. Scale-up and design of a continuous microwave treatment system for the processing of oil-contaminated drill cuttings. **Chemical Engineering Research and Design**, 88, p. 146–154, 2010.

MEREDITH, R. *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*, London: **The Institution of Engineering and Technology** 1998, 380p.

PEREIRA, M. S.; PANISSET, C. M. A.; MARTINS, A. L.; SÁ, C. H. M.; BARROZO, M. A. S.; ATAIDE, C. H. Microwave treatment of drilled cuttings contaminated by synthetic drilling fluid. **Separation and Purification Technology**. v. 124, 68–73, 2014.

PETRI, I.; PEREIRA, M. S.; SANTOS, J. M.; DUARTE, C. R.; ATAIDE, C. H.; PANISSET, C. M. A. Microwave remediation of oil well drill cuttings. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 134 p. 23-29, 2015.

ROSSI, A. S.; FARIA, M. G.; PEREIRA, M. S.; ATAÍDE, C. H. Kinetics of Microwave Heating and Drying of Drilling Fluids and Drill Cuttings. **Drying Technology**, 2017.

SALVI, D.; BOLDOR, D.; AITA, G.M.; SABLIOV, C.M. COMSOL Multiphysics model for continuous flow microwave heating of liquids. **Journal of Food Engineering**, 104, p.422–429, 2011.

SANTOS, J. M.; PEREIRA, M. S.; JUNIOR, I. P.; PENA, M. M. R.; ATAIDE, C. H. Microwave Drying of Drilled Cuttings in the Context of Waste Disposal and Drilling Fluid Recovery. **Energy Technol.** 2. p. 832–838, 2014.

SHANG, H., SNAPE, C. E., KINGMAN, S. W., ROBINSON, J. P., 2006. Microwave treatment of oil-contaminated North Sea drill cuttings in a high power multimode cavity, **Separation and Purification Technology**, v. 49(1), p. 84-90.

VAZ, R.H.; PEREIRA, J.M.C; ERVILHA, A.R.; PEREIRA, C.F. Simulation and uncertainty quantification in high temperature microwave heating. **Applied Thermal Engineering**, (70), 1025-1039, 2014.

ESTUDO DE VIABILIDADE DA SUBSTITUIÇÃO DA LENHA POR GÁS NATURAL COMO COMBUSTÍVEL EM UMA CALDEIRA INDUSTRIAL

Souza, D. M.*¹ e Gomes, F. A².

¹*Núcleo Engenharia Química S.A*

²*Engenheiro Químico autônomo*

* marquesdavi07@gmail.com.br / davimarques.Nucleo@Petrobras.com.br

Palavras-chave: geração de vapor e energia, combustíveis.

RESUMO

A busca por combustíveis mais eficientes, que gerem menos impactos ambientais sem comprometer o processo produtivo e atrelado a uma economia financeira são os elementos que norteiam as escolhas dentro de uma indústria. Com isso, objetivou-se demonstrar, por meios de estudos técnicos, econômicos e ambientais, que a substituição da lenha por gás natural é mais eficiente, gera menos impactos ambientais e se torna mais econômica quando aplicada em uma caldeira industrial para geração de vapor. Para isso realizou-se os cálculos comparativos de consumo de lenha e gás natural, o dimensionamento de uma Rede de Distribuição de Gás Natural (RDGN) até a unidade consumidora, um estudo comparativo de emissões de gases poluentes gerados através da combustão do gás natural e da lenha em uma caldeira industrial e analisou-se a viabilidade econômica do projeto através do Período de Recuperação do Investimento (*Payback*). Pôde notar-se que o gás natural é muito mais eficiente que a lenha, visto que necessita de uma quantidade menor de combustível para gerar a mesma quantidade de energia. Notou-se também que com a troca para o gás natural obteve-se uma redução bruta de cerca de 75 % na emissão de gás carbônico, mas com relação à viabilidade econômica, o gás natural apresentou um aumento de 2 % no custo mensal com combustível (não foram contabilizados os custos com manutenção e funcionários que operam a caldeira).

1 INTRODUÇÃO

O processo de industrialização brasileira, começou de forma tardia em comparação com a primeira revolução industrial, em ascensão em boa parte da Europa no início do século XVIII. Deslanchada pela utilização da máquina a vapor movimentada principalmente pelo carvão fóssil, que possuía padrões de qualidade razoável e era escasso. Com isso a madeira ou mais comumente chamada de lenha, que possui esta designação quando tem sua aplicabilidade como combustível para obtenção de energia térmica, foi o principal combustível deste processo e até os dias atuais ainda possui bastante aplicabilidade nas industriais, principalmente no processo de produção de vapor em caldeiras industriais.

Porém, este panorama ainda encontra-se nos dias atuais, devido a diversas indústrias brasileira ainda possuírem esta característica, de utilizarem a lenha como combustível, ocasionando assim uma produção cada vez maior de lenha afim de suprir

as necessidades das indústrias, gerando um aumento das áreas desmatadas, na emissão de poluentes atmosféricos gerados através da queima da lenha para geração de energia térmica, um custo elevado em manutenção dos equipamentos, uma menor eficiência energética do sistema de combustão e a necessidade de destinação correta dos resíduos gerados pela queima da lenha.

Uma alternativa a este combustível é a utilização do Gás Natural como matriz energética para queima em caldeiras industriais, um combustível que possui uma queima mais limpa em comparação a outros combustíveis fósseis; seu fornecimento é de forma contínua através de gasodutos; por ser mais leve que o ar, em caso de vazamentos tende a se dissipar na atmosfera; possui uma grande diversidade de aplicações nos setores industriais e está em abundância no Estado do Amazonas.

Considerando o exposto sobre as fontes energéticas utilizadas, o objetivo deste estudo é demonstrar por meio de estudos técnicos, econômicos e ambientais que o gás natural pode ser uma alternativa para a substituição da lenha quando aplicado em uma caldeira industrial para geração de vapor.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho é caracterizado como um estudo de caso em uma empresa do Polo Industrial de Manaus. Teve como matéria prima, para seu processo produtivo, a utilização de vapor gerado a partir de uma caldeira flamotubular, com capacidade de produção de 6.500 kgv/h de vapor utilizando como combustível a lenha.

Primeiramente, foram realizados os cálculos referentes ao consumo de gás natural necessário para a produção da mesma quantidade de vapor gerado pela lenha. Devido à ausência de parâmetros que possam caracterizar as propriedades físicas e químicas da lenha, foi utilizado como parâmetro o consumo de água da caldeira para geração de vapor, levando em consideração o princípio de conservação de massa, no qual todo o volume de água que entra na caldeira será convertido em vapor.

Considerando o princípio de conservação de massas, o objetivo é obter a quantidade em massa do vapor que será produzido por mês, para ir a ser necessário a multiplicação dos volumes de água consumidos pelo peso específico da água (1.000 kg/m³), conforme equação 1.

$$m = V \cdot \rho \quad (1)$$

Após a obter os valores de vapor produzido no mês, foram encontrados os valores referentes ao vapor produzido/consumido por hora. Para isso, se fez necessário a divisão dos valores obtidos através da equação 1 pelas horas trabalhadas no mês pela empresa, na qual a mesma tem um expediente de 3 turnos (24 horas por dia) e 6 dias por semana.

Para obtenção dos valores referentes ao consumo de combustível necessário para geração de vapor atual da empresa, será necessário aplicar, segundo Bazzo (1995), a equação (2), onde ela relaciona as principais características do meu sistema, tais como: a capacidade de produção de vapor (\dot{m}_v – kg/h), as entalpias de vapor saturado (h_v –

kcal/kg) e da alimentação da água (h_a – kcal/kg), o poder calorífico do combustível (kcal/m³ ou kcal/kg) utilizado e o rendimento da caldeira.

$$\dot{m}_{cb} = \frac{\dot{m}_v \cdot (h_v - h_a)}{PCI \cdot \eta} \quad (2)$$

Para o dimensionamento da rede de distribuição, foi levantando o perfil de consumo de gás natural da caldeira, de forma a se determinar o consumo máximo instantâneo da rede de distribuição interna. Para efeito do estabelecimento do consumo máximo instantâneo, foi considerado o poder calorífico inferior (PCI). Para o dimensionamento do diâmetro da tubulação necessária, foi utilizado a metodologia A (equação 3), conforme especificado na norma ABNT NBR 15.358.

$$PA^2(ABS) - PB^2(ABS) = 4,67 \times 10^5 \times S \times L \times Q^{1,82} / D^{4,82} \quad (3)$$

Para avaliação do impacto ambiental gerados através da queima da lenha e do gás natural, será necessário a determinação dos constituintes gerados através da queima destes combustíveis bem como seus respectivos volumes por unidade de combustível utilizado. Para o cálculo do volume dos componentes gerados através da combustão de combustíveis gasosos será utilizado as equações presentes na tabela 1. Para a determinação dos volumes dos componentes gerados através da queima de combustíveis líquidos e sólidos, será determinada utilizando as equações presentes na tabela 2.

Para obtenção do tempo de retorno do investimento necessário para implementação do projeto de substituição da lenha pelo gás natural, calculou-se o *Payback* com base nos valores referentes a construção da rede interna de gás natural, que fica compreendida a partir da EMRP (Estação de Medição e Regulagem de Pressão), essa de responsabilidade da CIGÁS, até o ponto consumidor, que nesse caso trata-se da caldeira. Levantaram-se, também, os valores referentes a adequação da caldeira para que possa ser movida através do gás natural.

Tabela 1 - Equações dos componentes gerados através da queima de combustíveis gasosos.

CÁLCULO DOS COMPONENTES GERADOS ATRAVÉS DA COMBUSTÃO DE COMBUSTÍVEIS GASOSOS			
Componente	Equação	Unidade	Número
Dióxido de Carbono (CO ₂)	$V_{CO_2} = 0,01(CO_2 + CO + \sum mC_m H_n)$	Nm ³ /Nm ³	15
Vapor de Água	$V_{H_2O} = 0,01 \cdot H_2$	Nm ³ /Nm ³	16
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	$V_{SO_2} = 0,01 \cdot H_2S$	Nm ³ /Nm ³	17
Nitrogênio da Combustão	$V_{N_2} = 0,01N_2 + 0,79\lambda V_{ar}^0$	Nm ³ /Nm ³	18
Oxigênio (O ₂)	$V_{O_2} = 0,21(\lambda - 1)V_{ar}^0$	Nm ³ /Nm ³	19

Tabela 2 - Equações dos componentes gerados através da queima de combustíveis líquidos e sólidos.

CÁLCULO DOS COMPONENTES GERADOS ATRAVÉS DA COMBUSTÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS E SÓLIDOS			
Componente	Equação	Unidade	Número
Dióxido de Carbono (CO ₂)	$V_{CO_2} = 0,01866C^t$	Nm ³ /kg	20
Vapor de Água, através da queima do hidrogênio	$V_{H_2O,H_2} = 0,111H^t$	Nm ³ /kg	21
Vapor de Água, através da umidade do combustível	$V_{H_2O,W} = \frac{W^t}{100\rho_{H_2O}} = 0,0124W^t$	Nm ³ /kg	22
Vapor de Água presente no Ar Atmosférico	$V_{H_2O,ar} = 0,016W_{ar} = 0,0161 \cdot \lambda \cdot V_{ar}^0$	Nm ³ /kg	23
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	$V_{SO_2} = 1,998 \frac{S^t}{100\rho_{SO_2}} = 0,00699S^t$	Nm ³ /kg	24
Nitrogênio da Combustão	$V_{N_2,c} = \frac{1}{\rho_{N_2}} \frac{N^t}{100} = 0,008 \cdot N^t$	Nm ³ /kg	25
Nitrogênio do Ar Atmosférico	$V_{N_2,ar} = 0,79 \cdot \lambda \cdot V_{ar}^0$	Nm ³ /kg	26
Volume total de Nitrogênio	$V_{N_2} = 0,008 \cdot N^t + 0,79 \cdot \lambda \cdot V_{ar}^0$	Nm ³ /kg	27
Oxigênio (O ₂)	$V_{O_2} = 0,21(\lambda - 1)V_{ar}^0$	Nm ³ /kg	28

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CONSUMO DE COMBUSTÍVEIS

Para efeitos de cálculos se fez necessário a obtenção dos poderes caloríficos inferiores dos respectivos combustíveis, para isso foram obtidos os valores reais medidos pela CIGÁ, considerou-se o valor médio de 7.662 kcal/m³ e para a lenha será considerado o valor de 2.400 kcal/kg conforme dados apresentados pela Aalborg (2018).

A tabela 3 apresenta os valores referentes ao consumo de lenha e gás natural necessários para as vazões mássicas de vapor produzidas.

Como a empresa possui todo o seu controle interno e de faturamento através das unidades de energia em kWh, foi levado em consideração tais energias e seus respectivos consumos de gás natural para geração destes mesmos quantitativos de energia, tais consumos de gás natural já correspondem aos valores que seriam faturados, ou seja, seu valor já está convertido para Nm³ e com sua conversão de energia. Os valores dos volumes de gás natural teóricos e faturados são diferentes, pois algumas variáveis e complexidades do

processo não conseguem ser expressas através da fórmula apresentada, nem mesmo as perdas do processo.

Tabela 3 – Consumo teórico de lenha e gás natural.

Mês	Vapor Hora (kg/h)	Lenha			Gás Natural		
		Consumo (kg/h)	Consumo (kg/dia)	Consumo (kg/mês)	Consumo (m ³ /h)	Consumo (m ³ /dia)	Consumo (m ³ /mês)
jan/17	4.450	1.837	44.085	1.146.225	416	9.973	259.304
fev/17	4.135	1.706	40.958	1.064.912	386	9.266	240.909
mar/17	4.875	2.012	48.292	1.255.605	455	10.925	284.049
abr/17	4.197	1.732	41.577	1.081.009	392	9.406	244.551
mai/17	3.524	1.454	34.909	907.651	329	7.897	205.333
jun/17	4.377	1.806	43.355	1.127.238	409	9.808	255.009
jul/17	4.215	1.740	41.751	1.085.549	394	9.445	245.578
ago/17	5.322	2.197	52.721	1.370.764	497	11.927	310.101
set/17	5.155	2.128	51.070	1.327.837	481	11.553	300.390
out/17	5.514	2.276	54.626	1.420.295	515	12.358	321.306
nov/17	5.138	2.121	50.896	1.323.297	480	11.514	299.362
dez/17	3.410	1.408	33.782	878.346	318	7.642	198.703
jan/18	5.138	2.121	50.896	1.323.297	480	11.514	299.362
Média	4.573	1.877	45.301	1.711.848	427	10.248	266.458

3.2 COMPONENTES GERADOS ATRAVÉS DA QUEIMA

Através dos resultados obtidos pode-se notar que os valores da emissão de CO₂, quando se utiliza o gás natural em comparação com a lenha, apresentou redução bruta, sem considerar a quantidade de dióxido de carbono necessária para o crescimento da lenha, de cerca de 75 %, devido ao baixo rendimento e poder calorífico da lenha, sendo assim necessita de um quantitativo maior de combustível para se obter o mesmo resultado caso utilizasse o gás natural, visto que os consumos específicos de CO₂ para o gás natural foi de 0,98 Nm³/Nm³ e da lenha de 0,914 Nm³/kg.

Com relação ao nitrogênio, pode-se notar que quando se utiliza o gás natural a emissão de N₂ na atmosfera é de cerca de 90 % a mais, mas como ele é um gás inerte na combustão, ou seja, não participa da reação. Porém, quando a combustão ocorre a temperaturas acima de 1600 °C, pode formar óxidos nitrosos (NO, NO₂, NO₃ ou genericamente NO_x), que são compostos que podem originar “chuvas ácidas”, devido à reação química com a umidade do ar. Em caldeiras, a formação de NO_x é muito pequena, pois a temperatura média não ultrapassa os 1350 °C.

3.3 DIMENSIONAMENTO DO SISTEMA DE TRANSPORTE DE GÁS NATURAL

A tubulação de gás natural estará compreendida entre a Estação de Medição e Regulagem de Pressão (EMRP) e o ponto de consumo, ou seja, até o sistema de combustão da caldeira. Para tal dimensionamento utilizou-se a equação 3. Para o cálculo da vazão máxima de combustível necessária foi considerada a capacidade máxima de produção de vapor da caldeira, no caso é de 6.500 kgv/h. Aplicando-se a equação 2

obteve-se o consumo máximo de gás de natural igual a 612 Nm³/h. Através da aplicação da equação 3 obteve-se um diâmetro de 2 1/2” necessário para atendimento da vazão máxima de 612 Nm³/h de gás natural.

3.4 VIABILIDADE ECONÔMICA

Primeiramente, os custos relacionados as instalações internas de gás natural foram obtidas através de orçamentos de empresas que tem como escopo a execução dos serviços de construção e montagem de redes de gás. Para adequação da caldeira a lenha para gás natural, obtiveram-se três cotações de fornecedores distintos, ambos com o escopo do projeto contemplando serviço de adequação da caldeira e materiais a serem utilizados, tais como: trem de gás natural, queimador a gás natural e painel de comando completo. A empresa, possui um custo de R\$ 0,15 por kWh gerado de energia pela caldeira, ou seja, sua medição de faturamento é realizada pelo quantitativo de energia gerado através do vapor. Para o efeito comparativo de custos energéticos entre os dois combustíveis, o valor do kWh do gás natural ficou de aproximadamente R\$ 0,1533, preço correspondente a tarifa sem impostos tais como ICMS (Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Serviços), PIS (Programa de Integração Social) e COFINS (Contribuição para Financiamento da Seguridade Social).

Para fim de análise, achou-se um valor de payback negativo de aproximadamente -1,12%. Tal análise econômica, demonstra uma deficiência competitiva do gás natural do Amazonas no quesito preço quando comparado com alguns combustíveis e até mesmo em comparação com os valores praticados por outras companhias de gás de outros estados.

CONCLUSÕES

A fim de avaliar os resultados obtidos, notou-se que a eficiência energética do gás natural é muito maior do que a lenha, demonstrado pelo consumo necessário de gás natural ser muito menor para gerar a mesma quantidade de energia que a lenha, resultado dos altos investimentos em tecnologias de combustão, controle de processo e por se tratar de um combustível relativamente novo no mercado e que ainda tem muito a ser explorado.

Do ponto de vista da viabilidade técnica a mudança para o gás natural aumenta o grau de automação do processo, onde possui um maior controle tanto do consumo de gás quanto do controle de temperaturas aumentando assim a eficiência energética do sistema.

Com relação à viabilidade econômica, notou-se que a substituição da lenha pelo gás natural acarretaria um aumento de 2%, ou seja, no prazo de 13 meses o custo aumentaria em R\$ 91.548,69, representado assim em um payback de -1,12%. Porém, existem algumas peculiaridades no caso (alguns custos não estão contemplados nesta análise, tais como os custos de manutenção e de mão de obra qualificada para operação da caldeira).

No estudo do impacto ambiental, com a troca da lenha para o gás natural pode-se notar em uma redução drástica do quantitativo de gás carbônico produzido através da queima da lenha, representando uma redução de cerca de 75%. Porém este número

representa apenas o valor bruto da emissão, não se levando em consideração o quantitativo de dióxido de carbono consumido para o crescimento da lenha, caso aplicado a política de reflorestamento e também foi possível notar um quantitativo maior de nitrogênio emitido pelo processo de combustão do gás natural, representando um aumento de cerca de 90%, como é característico do gás natural da região amazônica.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/gas-natural>>. Acesso em: 28 abr.2018.

AALBORG, <<http://www.aalborg-industries.com.br/downloads/poder-calorifico-inf.pdf>>, acessado em 28/10/2018.

ANDRICH, E. G.; CRUZ, J. A. W.; ANDRICH, R. G.; GUINDANI, R. A. **Finanças corporativas: Análise de Demonstrativos Contábeis e de Investimentos.** 1 ed. São Paulo: IBPEX, 2014.

BAZZO, E. **Geração de Vapor.** 2. ed. Florianópolis: Ed. Da UFSC, 1995

COMPANHIA DE GÁS DO AMAZONAS (CIGÁS). O que é o Gás Natural?. Disponível em: < <http://cigas-am.com.br/o-que-e-gas-natural/>>. Acesso em: 28 abr. 2018

GARCIA, R. **Combustíveis e combustão industrial.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. **Geração termelétrica: planejamento, projeto e operação.** Rio de Janeiro: Interciência, 2004

VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da termodinâmica clássica.** 4. ed. São Paulo: E.Blucher, 2003.

VLASSOV, D. **Combustíveis, combustão e câmaras de combustão.** Curitiba, Editora da UFPR, 2001

_____. **NBR 15358:** Rede de distribuição interna para gás combustível em instalações de uso não residencial de até 400 kPa – Projeto e execução. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DA IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA FOTOVOLTAICO NA UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

Martins, M. A. O.¹, Melo, E. G. V.¹ e Almeida, A. C. M.^{*1}.

¹Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo e Gás

* monte.anacarolina@gmail.com

Palavras-chave: energia solar fotovoltaica, perfil de consumo, universidade

RESUMO

O objetivo deste trabalho é analisar os benefícios da implantação de um sistema fotovoltaico a partir de um estudo de caso na fatura de energia da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), localizado na cidade de Manaus. Após análise de faturas de energia disponibilizadas pelo departamento financeiro da UFAM, correspondentes ao período de abril de 2018 a março de 2019, constatou-se que a UFAM teve um consumo de 13.809.836 kWh, equivalente a R\$ 6.105.445,51. Foi realizada análise para instalação das placas solares, definidos por critérios específicos e selecionada a área de convivência do Setor Sul como ideal para instalação desse sistema. Mediante a área disponível, respeitando os limites nas bordas para evitar sombreamento da vegetação, foi projetado, no software PVsyst, o posicionamento de 2400 módulos fotovoltaicos, formando um sistema de 804 kWp de potência instalada. A perspectiva de geração anual do sistema proposto foi de 1.186.997 kWh e que atende 8,59% do consumo anual da UFAM. Em perspectivas financeiras, o sistema proporciona uma economia anual correspondente a 8,02% do gasto total com energia elétrica. Por fim, foi feita uma simulação de custos para implantação do projeto, obtendo-se um ótimo retorno do capital investido (*payback*) de 4,5 anos, baseado na garantia de eficiência de 25 anos dos módulos solares.

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que a energia tem desempenhado um papel fundamental na era da inovação tecnológica, equipando todas as sociedades modernas. As soluções comumente utilizadas para se obter energia em larga escala, baseiam-se na construção de grandes usinas centralizadoras de geração para posterior transmissão e distribuição dessa energia. Neste contexto estão as usinas hidrelétricas, termelétricas e nucleares. Esta prática obriga a utilização de grandes somas de recursos para realização destas obras, além de uma complexa análise de custos para que o empreendimento cumpra com seu objetivo principal e não se torne inviável (VILLALVA; GAZOLI, 2012).

Com a preocupação em desenvolver meios de produção de energia de forma sustentável, observa-se uma crescente demanda por métodos que atendam os interesses econômico e ambiental. O sistema fotovoltaico é um sistema de conversão da radiação solar em energia aproveitável, sob a forma de eletricidade (PINHO; GALDINO, 2014).

Nesse sistema, a radiação solar incide sobre os materiais semicondutores e é transformada em corrente contínua, sendo uma fonte de energia limpa (JARDIM et al., 2008).

Dessa maneira, as instituições públicas e privadas que demandam grande quantidade de consumo de energia elétrica para o desenvolvimento de suas atividades buscam constantemente meios de reduzir seus custos através de métodos alternativos.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma alternativa para redução e otimização do uso de energia elétrica na Universidade Federal do Amazonas, através da implantação do sistema fotovoltaico de modo que as reduções atinjam os anseios de redução de custos, otimização dos recursos e sensibilização para o uso equilibrado da energia elétrica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma das variáveis limitantes para instalação da energia solar fotovoltaica é a área disponível para instalação dos módulos solares. Usando o Website Google Maps, pode-se localizar áreas no campus da UFAM passíveis de utilização para esse fim. O local escolhido foi a área de convivência do Setor Sul, cujas dimensões foram verificadas através do website Google Maps, obtendo-se 64m x 134m, equivalente a uma área de 8576m², conforme figura 1.

A disponibilidade de área comportou a quantidade de 2400 módulos de 335W, formando um Sistema Fotovoltaico de 804.000 Wp, ou seja, 804 kWp de potência nominal instalada.

Figura 1 – Vista aérea de parte do setor sul da UFAM



A segunda etapa do estudo é a análise das faturas de energia da unidade consumidora da UFAM. A titularidade das faturas está em nome da “Fundação Universidade do Amazonas-HUGV UFAM UNIVERSIDADE”, registrado no código único 0087091-9.

Para dimensionamento do sistema de energia solar fotovoltaico foi utilizado o software livre PVsyst. PVsyst é utilizado para auxílio no dimensionamento de sistemas

de energia solar fotovoltaica com recursos de simulação, cálculo, emissão de relatório e documentação técnica de sistemas fotovoltaicos de qualquer porte. Foi usado a versão PVSyst V6.81, para avaliação de 30 dias.

Para levantamento de questões técnicas e valores, foi consultado no Fornecedor Aldo Componentes, através do website “www.aldo.com.br”. A fornecedora dispunha de três modelos de módulos, de diferentes marcas e potências. As especificações seguem na tabela 1.

Tabela 1 – Módulos fotovoltaicos e especificações

Módulo	Potência (W)	Valor (R\$)	R\$/Wp
BYD - POLICRISTALINO	335	799,00	2,385
QCELLS - MONOCRISTALINO	365	899,00	2,463
TRINASOLAR – MONOCRISTALINO	400	999,00	2,498

A escolha do módulo fotovoltaico utilizado para esse projeto tem principal fundamento o custo-benefício do equipamento. Com isso, o Módulo que será utilizado para esse projeto será o BYD Policristalino de 335W, tendo R\$ 0,11 de custo-benefício em comparação ao TRINASOLAR 400W.

O módulo escolhido possui as seguintes características técnicas: 144 (6 x 24) células, dimensão 1,992m x 0,992m x 0,035m, peso de 22,2 kg e eficiência média de 18,8%.

Foi deixado uma margem nas extremidades do telhado para evitar sombreamento sobre os módulos. A norte e a sul, as margens foram de 6,5m. Nas margens oeste e leste foram deixados 10,90m e 4m de margem, respectivamente. Após subtrair a área total da edificação pelas margens laterais, foram posicionadas fileiras, cada fileira com 100 módulos em uma configuração (50x2). Os espaçamentos entre os módulos de uma mesma fileira é de 2cm em qualquer extremidade, lateral ou superior. Logo, uma fileira de módulos possui 4,004m de largura e 50,58m de comprimento, com uma área de 203,33m².

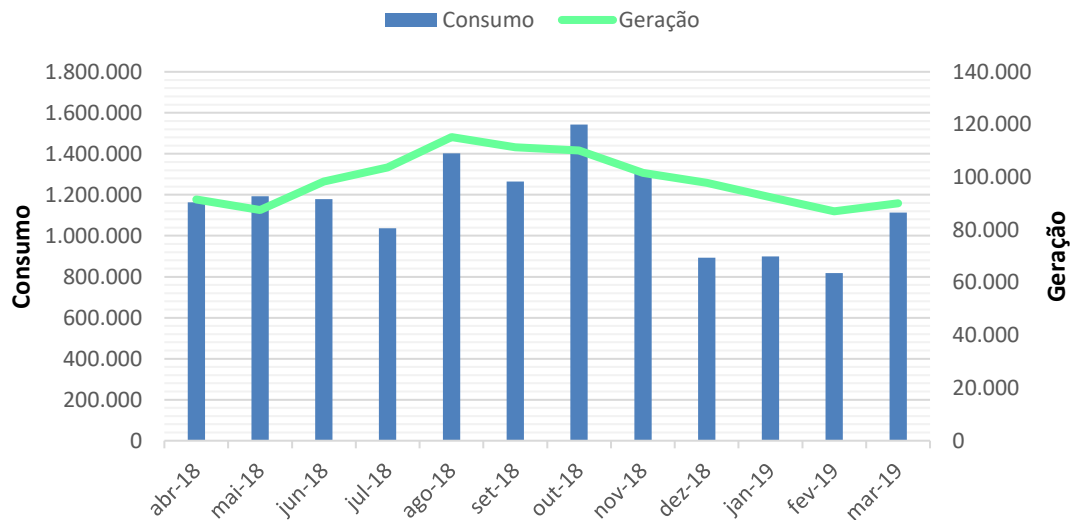
Os cálculos de geração foram executados pelo software PVSyst, tendo em vista as características do prédio. O cálculo de geração é baseado primeiramente na Irradiação solar diária média, dado em (kWh/m²/dia) de determinado local onde será instalado o sistema. Esta grandeza expressa o número de horas em que a irradiância solar deve manter-se constante e igual a 1 kWh/m² (PINHO; GALDINO, 2014). Para a cidade de Manaus-AM, esse dado é fornecido pelo próprio Software PVSyst.

O Termo *Payback*, em português, significa em uma tradução livre “*retorno do pagamento*” e é uma metodologia utilizada para análise do prazo de retorno do investimento em um projeto. Não foi levado em conta a inflação energética e nem a depreciação normal da eficiência dos módulos fotovoltaicos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

É possível visualizar na figura 1 o consumo total com a perspectiva de geração de energia.

Figura 1 – Consumo de geração mensal baseado no consumo total mensal



Analisando os números de consumo e geração, observa-se algumas anomalias. A primeira é a redução abrupta do consumo no mês de julho de 2018, na ordem de 12%, comparado ao mês anterior. Essa situação é justificada, tendo em vista o mês de férias. Com essa situação, a geração atende um percentual maior do consumo, atingindo 8,91%. Similarmente aconteceu nos meses de férias entre os períodos dezembro de 2018 a março de 2019, o consumo reduz consideravelmente, em uma média de 33%, aumentando o percentual de geração em função do consumo de energia elétrica para um range de 11 a 14%.

A universidade gastou no período analisado R\$ 6.104.445,51 de conta de energia elétrica. A unidade consumidora está contratada na modalidade Verde, em que é faturado somente um valor de demanda contratada. Como podemos observar, houve ultrapassagem de demanda contratada acima de 5% nos meses de junho, agosto, setembro, outubro e novembro de 2018 e no mês de março de 2019.

A metodologia de energia solar instalada será a *On-grid*, e por se tratar de um percentual pequeno de geração em função do consumo, ela será consumida instantaneamente após a geração e conversão do inversor e dificilmente essa energia será injetada na rede da concessionária gerando créditos.

Além do grande apelo ecológico e ambiental que a universidade transmitiria a sociedade com investimento em energia limpa, e a preocupação com as futuras gerações, o fator principal que justifica comercialmente o investimento é a redução dos gastos com energia elétrica. A seguir, a figura 2 dispõe os gastos de faturamento.

Figura 2 – Gastos com cada modalidade de faturamento

MESES	VALOR DEMANDA	VALOR ULTRAPAS. DEMANDA	VALOR CONSUMO PONTA	VALOR CONSUMO FORA-PONTA	MULTA POR ATRASO / CORREÇÃO	OUTROS	TOTAL
abr/2018	R\$ 61.781,52	R\$ -	R\$ 86.638,85	R\$ 375.299,18		-R\$ 32.861,69	R\$ 490.857,86
mai/2018	R\$ 61.617,12	R\$ -	R\$ 86.638,85	R\$ 386.729,62		-R\$ 33.514,85	R\$ 501.470,73
jun/2018	R\$ 66.598,44	R\$ 10.587,36	R\$ 86.638,85	R\$ 381.014,40		-R\$ 34.651,72	R\$ 510.187,33
jul/2018	R\$ 62.570,64	R\$ -	R\$ 70.394,06	R\$ 341.007,89		-R\$ 29.979,89	R\$ 443.992,70
ago/2018	R\$ 69.442,56	R\$ 16.275,60	R\$ 102.881,81	R\$ 453.407,14		-R\$ 40.643,22	R\$ 601.363,88
set/2018	R\$ 77.169,36	R\$ 31.729,20	R\$ 86.637,31	R\$ 415.305,70		-R\$ 39.654,55	R\$ 571.187,02
out/2018	R\$ 80.580,50	R\$ 38.514,19	R\$ 98.282,51	R\$ 515.012,26		-R\$ 47.132,15	R\$ 685.257,30
nov/2018	R\$ 78.484,80	R\$ 33.166,80	R\$ 109.111,30	R\$ 429.420,43		-R\$ 42.055,14	R\$ 608.128,19
dez/2018	R\$ 61.901,40	R\$ -	R\$ 75.014,02	R\$ 292.876,61		-R\$ 27.371,23	R\$ 402.420,79
jan/2019	R\$ 61.901,40	R\$ -	R\$ 81.833,47	R\$ 288.918,82		-R\$ 27.479,51	R\$ 405.174,18
fev/2019	R\$ 61.901,40	R\$ -	R\$ 68.194,56	R\$ 269.129,86		-R\$ 25.583,12	R\$ 373.642,70
mar/2019	R\$ 67.246,60	R\$ 10.690,40	R\$ 88.652,93	R\$ 370.053,55	R\$ 9.897,66	-R\$ 34.778,32	R\$ 511.762,82
TOTAL	R\$ 811.195,74	R\$ 140.963,55	R\$ 1.040.918,51	R\$ 4.518.175,44	R\$ 9.897,66	-R\$ 415.705,39	R\$ 6.105.445,51

Na coluna de Consumo Fora de Ponta é onde haverá impacto de redução de valores com a energia gerada. Esse valor é referente a toda energia ativa consumida das 0h às 20h e das 23h às 24h para a Distribuidora Amazonas Energia. Essa categoria de faturamento acumula o gasto de R\$ 4.518.175,44 no período em estudo e corresponde em média a 69% de todos os custos do valor total da fatura.

Com a inserção da energia gerada, ocorre a redução da necessidade de consumo da energia advinda a concessionária, impactando diretamente o Consumo Fora de Ponta, conforme figura 3.

Figura 3 – Valores de Consumo e Geração e Economia Final

MESES	VALOR DAS OUTRAS CATEGORIAS DE	VALOR CONSUMO FORA DE PONTA	PERSPECTIVA DE GERAÇÃO	TARIFA FORA DE PONTA	ECONOMIA MENSAL COM A GERAÇÃO	TOTAL
abr/2018	R\$115.558,68	R\$375.299,18	91.612	R\$0,412270	R\$37.768,88	R\$453.088,98
mai/2018	R\$114.741,12	R\$386.729,62	87.586	R\$0,412270	R\$36.109,08	R\$465.361,65
jun/2018	R\$129.172,93	R\$381.014,40	98.396	R\$0,412270	R\$40.565,72	R\$469.621,61
jul/2018	R\$102.984,81	R\$341.007,89	103.728	R\$0,412270	R\$42.763,94	R\$401.228,76
ago/2018	R\$147.956,75	R\$453.407,14	115.230	R\$0,412270	R\$47.505,87	R\$553.858,01
set/2018	R\$155.881,32	R\$415.305,70	111.357	R\$0,412270	R\$45.909,15	R\$525.277,87
out/2018	R\$170.245,05	R\$515.012,26	110.092	R\$0,412270	R\$45.387,63	R\$639.869,67
nov/2018	R\$178.707,76	R\$429.420,43	101.615	R\$0,412270	R\$41.892,82	R\$566.235,37
dez/2018	R\$109.544,19	R\$292.876,61	97.843	R\$0,412270	R\$40.337,73	R\$362.083,06
jan/2019	R\$116.255,36	R\$288.918,82	92.406	R\$0,412270	R\$38.096,22	R\$367.077,96
fev/2019	R\$104.512,84	R\$269.129,86	87.057	R\$0,412270	R\$35.890,99	R\$337.751,71
mar/2019	R\$141.709,27	R\$370.053,55	90.075	R\$0,412270	R\$37.135,22	R\$474.627,60
TOTAL	R\$1.587.270,07	R\$4.518.175,44	1.186.997		R\$489.363,25	R\$5.616.082,25

A energia gerada impacta primeiramente a categoria de faturamento Consumo Fora de Ponta, e posteriormente o valor total pago pela fatura, tendo uma economia de R\$ 489.363,25, o que representa 8,02% para esse período de faturamento.

A implementação do sistema de energia solar é dividida em três grupos: equipamentos de energia fotovoltaica, projeto executivo elétrico e instalação do sistema. Estima-se que a totalização desse projeto custaria em torno de R\$ 2.144.100,00.

É verificado que o capital investido retornará em 4,5 anos e, ao final de 25 anos, a UFAM após recuperar o capital investido, deixará de pagar mais de 10 milhões de energia para a concessionária.

CONCLUSÕES

Esse trabalho foi realizado para apresentar as viabilidades técnicas e econômicas para implantação de um sistema de energia solar fotovoltaica no Campus da UFAM e avaliar os impactos sobre a fatura de energia elétrica. Conclui-se que a melhor metodologia para instalação será a *On-grid*, tendo em vista o alto investimento em equipamentos de armazenamento de energia que seriam necessários com a metodologia *Off-grid*.

Com isso, pela disponibilidade de área de telhado, resguardando as bordas para evitar sombreamentos, foi projetado o posicionamento de 2.400 módulos fotovoltaicos de 335W, em 24 fileiras de 100 módulos, totalizando um sistema *On-grid* com potência de 804 kWp de capacidade instalada. Para atender essa potência dos módulos, foi dimensionado 7 inversores de 100 kW cada, totalizando uma potência de 700 kW de potência.

Observou-se que a perspectiva de geração anual (1.186.997 kWh) atendeu 8,59% do consumo total de energia (13.809.836 kWh) da UFAM, com média de produção mensal de 98.916 kWh para 1.150.820 kWh de média de consumo mensal, correspondente ao período estudado.

Pelo lado financeiro a perspectiva de economia anual é de R\$ 489.363,25, 8,02% do gasto total de energia de R\$ 6.105.445,51 anualmente, relativo ao período de 12 meses em estudo. Analisando por essa perspectiva de comparação, o impacto parece pequeno, no entanto, se investirmos essa economia mensal em bolsas de R\$ 400,00 aos acadêmicos, a UFAM poderia ampliar disponibilidade para 100 novos beneficiários.

Conclui-se que os preços relativos aos equipamentos de energia solar representam 76,9% (R\$ 1.649.200) do valor total dos custos de implantação de R\$ 2.208.109,68. Analisando o Payback, verifica-se o retorno do capital investido em 4,5 anos. Essa perspectiva se torna ótima, analisando a garantia de eficiência dos módulos fotovoltaicos de 25 anos.

Os impactos positivos estão além da questão econômica, mas são também ambientais e sociais. Na questão ambiental, o investimento em geração de energia em uma fonte renovável permitirá a redução de emissões de milhões de toneladas de CO₂ à atmosfera, reduzindo a necessidade da utilização de usinas termelétricas para suprir a demanda de energia do município de Manaus. Por outro lado, a universidade transmitirá a sociedade uma mensagem de preocupação com a natureza, não formando somente pessoas em suas áreas técnicas, mas cidadãos com consciência de sustentabilidade.

REFERÊNCIAS

JARDIM, C. D. S., RUTHER, R., SALAMONI, I. T., VIANA, T. D. S., REBECHI, S. H., KNOB, P. J. The strategic siting and the roofing area requirements of building-integrated photovoltaic solar energy generators in urban areas in Brazil, *Energy and Buildings*, 40, p. 365-370, 2008.

PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. Manual de engenharia para sistemas fotovoltaicos: volume. 1. Rio de Janeiro, 2014, p. 47-499.

VILLALVA, M.; GAZOLI, J. Rafael. Energia solar fotovoltaica—sistemas isolados e conectados à rede. 2ª edição, 2012.

ÁREA TEMÁTICA 5

Fenômenos de Transporte

Modelagem, Simulação e Otimização de Processos

Engenharia das Reações Químicas

Operações Unitárias

Termodinâmica

DESTILAÇÃO EXTRATIVA DE MISTURAS ETANOL/ÁGUA USANDO 1-ETIL-3-METILIMIDAZÓLIO DICIANAMIDA: OTIMIZAÇÃO A PARTIR DE SIMULAÇÃO E METODOLOGIA DE PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Pessoa, M¹., Maciel, M. R. W². e Figueroa, J. E. J*¹.

¹*Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Engenharia Química*

²*Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química*

* jaiver.figueroa@ufma.br

Palavras-chave: etanol anidro, destilação extrativa, líquido iônico.

RESUMO

O etanol é amplamente utilizado como matéria-prima na indústria química e como biocombustível de alto valor energético, podendo ser produzido como hidratado ou anidro. Para a produção de etanol anidro é necessário um processo de desidratação. Um dos processos mais simples para desidratação é a destilação extrativa que consiste em um processo de separação líquido-vapor pela adição de um solvente, alterando as volatilidades relativas dos componentes, separando as misturas azeotrópicas. Os solventes utilizados apresentam desvantagens, por alguns serem corrosivos e outros causarem poluição ambiental. Os líquidos iônicos (LI) são uma alternativa ao uso de solventes convencionais. Os líquidos iônicos são sais orgânicos e formados por um cátion orgânico e um ânion inorgânico e possuem ponto de fusão inferior a 100 °C, pressão de vapor insignificativa, grande faixa de temperatura no estado líquido e volatilidade desprezível. Neste trabalho, foi realizado a otimização do processo de obtenção do etanol anidro a partir de uma mistura de etanol e água, abaixo do ponto azeotrópico, utilizando diversos líquidos iônicos. O uso dos líquidos iônicos como solventes no processo de desidratação de etanol foi eficiente, obtendo altas purezas de etanol com recuperação de até 99% e um requerimento energético de 1785 kJ/kg de etanol para o líquido iônico [emim][DCA]. As simulações foram realizadas utilizando o simulador comercial Aspen Plus

1 INTRODUÇÃO

A mistura etanol-água forma um azeótropo mínimo de ebulição 89,4% molar de etanol e 10,6% em moles de água a 78,2 °C e 101,325 kPa de pressão atmosférica. Os azeótropos são conhecidos como misturas de ebulição constante, não sendo possível a separação por destilação convencional (KUMAR et al., 2010). Dessa forma, é necessário um processo especial para a desidratação do etanol para a fabricação do etanol anidro. Existem vários processos utilizados para a produção de etanol anidro, como o processo de desidratação química, destilação a vácuo, destilação azeotrópica, processos de membrana, adsorção, destilação por difusão e destilação extrativa (KUMAR et al., 2010). Neste trabalho será abordado a desidratação por destilação extrativa utilizando líquido iônicos.

A destilação extrativa é um processo de separação líquido-vapor, em que permite a separação de misturas azeotrópicas pela adição de um novo solvente, alterando as volatilidades relativas dos componentes e tornando a separação mais eficiente (QUIJADA-MALDONADO et al., 2013). Os solventes convencionais, sais inorgânicos e solventes orgânicos, possuem algumas desvantagens. O uso de sais inorgânicos pode levar à corrosão da tubulação e o uso de solventes orgânicos podem causar poluição ambiental (ZHANG et al., 2017). Assim, a seleção de um solvente eficiente e adequado é a chave para garantir uma operação econômica (CAI et al., 2015).

Os líquidos iônicos são uma alternativa aos solventes arrastadores convencionais pois apresentam propriedades notáveis, como uma pressão de vapor extremamente baixa, volatilidade desprezível, reciclabilidade, entre outras. Além disso, os líquidos iônicos são considerados como “solventes designer” porque podem ser sintetizados para uma tarefa específica empregando combinações diferentes de ânion e cátion (CAI et al., 2015). A destilação extrativa usando líquidos iônicos possuem vantagens como fácil operação e alta capacidade de separação (ZHU et al., 2017).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de simulação foi realizado usando o simulador comercial Aspen Plus® e o processamento estatístico foi realizado com o software Statistica, graças à parceria com o Laboratório de Desenvolvimento de processos Química (LDPS) da Faculdade de engenharia Química – UNICAMP. A metodologia deste trabalho foi dividida em tópicos:

2.1 MODELO TERMODINÂMICO

Foi determinado, com base em dados da literatura, líquidos iônicos que pudessem atuar como agente de separação mássica na desidratação do etanol, possuindo dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol/água/LI, e valores de suas propriedades físico-químicas.

Como os líquidos iônicos são compostos novos, suas propriedades não estão presentes no banco de dados do Simulador Aspen Plus®. Assim, foram inseridos no programa os valores das propriedades físico-químicas reportadas na literatura, como densidade, massa molar, temperatura de ebulição e pressão de vapor. Em seguida, foram calculados os parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL, a partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor do etanol/água/LI obtidos na literatura.

2.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Após ter sido inserido no simulador as propriedades físico-químicas do líquido iônico e os parâmetros termodinâmico do modelo NRTL (non-random two-liquid), definiu-se o diagrama de fluxo da simulação. Foi determinado a quantidade de colunas de destilação, o tipo de refeedor de cada coluna e a quantidade de trocadores de calor foram estabelecidos. Foi determinado também como seria realizada a recuperação do líquido iônico, se seria misturado com o líquido iônico de reposição ou ingressado diretamente à coluna.

A primeira simulação foi realizada com o objetivo de obter etanol anidro, usando o valor das variáveis encontradas na literatura em processos similares. Assim, os valores das variáveis foram modificados até conseguir o etanol nas condições requerida. Esta etapa teve como objetivo demonstrar que era possível obter o etanol anidro.

2.3 OTIMIZAÇÃO EMPREGANDO A TÉCNICA DE DELINEAMENTO FATORIAL

Após aplicar a metodologia anterior para obtenção de etanol anidro, não é possível afirmar se as condições estabelecidas eram ótimas. Assim, foi escolhida a técnica de delineamento fatorial a fim de auxiliar na otimização das variáveis. A primeira etapa do delineamento foi determinar as variáveis do processo.

Como o número de variáveis independentes é elevado, inicia-se com delineamento Plackett-Burman (PB), com objetivo de realizar uma triagem. O delineamento PB é aplicado até que o número de variáveis seja reduzido e possa ser utilizado o delineamento composto central rotacional (DCCR), o que geralmente acontece com 4 ou menos variáveis independentes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados de acordo à metodologia apresentada anteriormente.

3.1 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO TERMODINÂMICO

Inicialmente, é necessário o ingresso das propriedades do líquido iônico no simulador Aspen Plus®. As propriedades do líquido iônico 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([emin][DCA]), a massa molar, a pressão de ebulição e a pressão crítica foram tiradas da literatura (VALDERRAMA et al., 2008). Em seguida, foi determinado os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases. ORCHILLÉS et al., (2011) forneceu os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol/água/LI à 100 KPa e os valores de $\Delta g_{i,j}$ do modelo termodinâmico NRTL da mistura ternária.

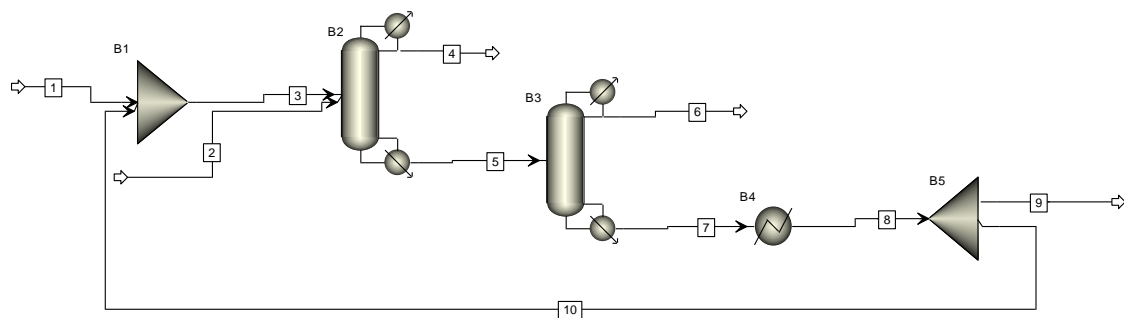
3.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO

O diagrama de fluxo do processo de destilação extrativa foi definido e está apresentado na Figura 1.

Na coluna de purificação de etanol (B2), ingressa a corrente de alimentação (2) e a corrente do líquido iônico (3), que é composta pelo LI de reposição (1) mais o LI de reciclo (10). Na corrente de topo (4) sai o etanol purificado e na corrente de fundo (5) é transportado o líquido iônico e a água da desidratação do etanol, sendo enviada para a coluna de recuperação da água (B3). Na coluna de recuperação da água (B3) ocorre a separação da água e do líquido iônico, onde a água sairá pelo topo (6) e o líquido iônico mais uma pequena quantidade de água pelo fundo (7). A corrente 7 é enviada ao trocador de calor para igualar a temperatura da corrente 1, pois o líquido iônico contido nesta

corrente será reciclado, assim a corrente deve ser resfriada para não ocorrer choque térmico na coluna B2. A corrente 8 é enviado ao splitter (B5), um separador, que produz uma corrente de purga (9), que corresponde a corrente que sai líquido iônico do processo, para evitar seu acúmulo, e uma corrente de reciclo (10), a qual é ingressada ao misturador (B1) e se junta a corrente de líquido iônico de reposição (1) para entrarem na coluna B₂.

Figura 1 – Diagrama de fluxo do processo de destilação extrativa para desidratação do etanol empregando líquido iônico.



3.3 SIMULAÇÃO BASE

Após a definição do diagrama de fluxo, foram definidas as variáveis independentes e dependentes, as quais estão descritas na Tabela 1.

Foi realizada a simulação base para identificar as condições de processo que obtivessem pureza mássica de etanol maior que 0,956, que significa que o líquido iônico tem capacidade de separar a mistura azeotrópica do etanol e água. Assim, realizou-se o processamento da alimentação, composta por uma mistura de etanol e água com composição próxima a do ponto azeotrópico, todo o sistema foi operado a pressão constante. Na Tabela 2 estão presentes os valores das variáveis independentes utilizados na simulação base de cada líquido iônico, esses valores foram escolhidos a fim de obter pureza de etanol maior que a do ponto azeotrópico.

A pureza de etanol usando o [emim][DCA] foi de 0,9627. Com isso, conclui-se que todos o líquido iônico estudado foi capaz de separar a mistura azeotrópica de etanol e água.

Tabela 1 - Variáveis dependentes e independentes analisadas no processo.

Abreviação	Variáveis Independentes	
X_1	Temperatura [K]	Na entrada da Coluna B ₁ (2)
X_2		LI na entrada da coluna B ₁ (1)
X_3	Relação Molar de Refluxo	Coluna B ₁
X_4		Coluna B ₂
X_5	Vazão molar do destilado [kmol/hr]	Coluna B ₁
X_6		Coluna B ₂
X_7	Número de Estágios	Coluna B ₁
X_8		Coluna B ₂
X_9	Estágio de Alimentação	Coluna B ₁
X_{10}		Coluna B ₂
X_{11}	Estágio de Alimentação do LI (Corrente 3)	
X_{12}	Fração Mássica de Etanol na Alimentação	
X_{13}	Vazão Mássica do LI / Vazão Mássica da Alimentação	
Abreviação	Variáveis Dependentes	
Y_1	Calor Requerido no Refervedor (cal/hr)	Coluna B ₁
Y_2		Coluna B ₂
Y_3	% mássico de Pureza	Coluna B ₁ + Coluna B ₂
Y_4		Etanol Obtido
Y_5	% mássico de Recuperação	H ₂ O
Y_6		Etanol Obtido
Y_7		H ₂ O

Tabela 2 - Valores das variáveis independentes usadas nas simulações base usando [emim][DCA].

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	X_{10}	X_{11}	X_{12}	X_{13}
351,38	351,38	2	2	340	30	30	15	18	7	2	0,92	1,5636

3.4 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)

O número de variáveis independentes foi reduzido de treze para quatro usando a triagem e metodologia de Plackett & Burman, tornando possível realizar o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Com o DCCR foi possível gerar um modelo de predição que relaciona Y_i com X_i por meio de uma expressão matemática, a qual foi avaliada com análises estatísticas.

O procedimento e os resultados obtidos para o [emim][DCA] estão apresentados a seguir, sendo possível verificar como uma variável X_i influencia na variável Y_i . Dessa forma, como visto anteriormente, as variáveis do líquido iônico [emim][DCA] foram reduzidas de treze para quatro, sendo possível realizar o DCCR. Logo, realizou-se um fatorial de 24 mais 8 pontos axiais e um ponto central, totalizando 25 simulações. A faixa estudada está presente na Tabela 3.

Tabela 3 - Faixa estudada no DCCR para o [emim][DCA].

Variáveis independentes	-2	-1	0	1	2
X ₁	298,15	311,45	324,76	338,07	351,38
X ₅	300	310	320	330	340
X ₆	30	37,5	45	52,5	60
X ₁₂	0,89	0,905	0,92	0,935	0,95

Após a realização das 25 simulações, foi realizada a análise estatística utilizando o software Statistic, obtendo os coeficientes de regressão e o p-valor para cada variável. Assim, foi gerado o modelo de predição de cada uma das variáveis dependentes em função das variáveis independentes. Os modelos obtidos com a análise estatística com nível de significância de 90% e a análise ANOVA (R² e Teste F).

Para um modelo ser considerado significativo o valor de R² tem que ser maior que 70% e o F_{Calculado} > F_{Tabelado}. (JAIMES FIGUEROA; RODRIGUES; MACIEL, 2015). Com isso, analisando a Tabela 12, percebe-se que o modelo de predição de Y₁ e Y₃ não são significativos, pois os R² são menores que 70%.

3.5 CONDIÇÕES ÓTIMAS DE OPERAÇÃO

A partir dos modelos de predição obtidos no item anterior, tornou-se possível definir a condição de operação que otimiza o sistema. A variável a ser otimizada escolhido foi a Y₄, que representa a pureza mássica de etanol na corrente 4. No entanto, como há vários casos de condições de elevada pureza de etanol (>99,5%), foi levado em consideração o consumo de energia (kJ) usado para desidratar um quilograma de etanol (Ψ), sendo possível identificar o ponto de operação mais favorável de produção, em termos energéticos. As condições ótimas e os resultados desta simulação se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores De entrada e saída da simulação otimizada usando [emim][DCA].

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃
351	298	1,5	1,5	320	45	30	10	18	10	2	0,92	1,563
Y ₁		Y ₂		Y ₃		Y ₄		Y ₅		Y ₆		Y ₇
1235062,3		355126,1		1590188,5		0,963		0,1044		85,82		13,69

CONCLUSÕES

O processo de destilação extrativa foi simulado usando o simulador Aspen Plus® e utilizou-se a técnica de delineamento experimental para modelar as variáveis de saída do processo, em função das variáveis de entrada.

Com os modelos obtidos dos delineamentos experimentais, otimizou-se o consumo energético do sistema, com o objetivo de separar a mistura azeotrópica etanol + água, consumindo menos energia e obtendo o máximo valor possível de pureza de etanol. o [emim][DCA] conseguiu separar a mistura azeotrópica de etanol + água até uma valor de pureza mássica de 0,963, com uma relação de 1785 kJ/kg de etanol para o [emim][DCA] Com isso, conclui-se que o uso do líquido iônico como solvente no processo de desidratação de etanol, foi altamente eficiente. A desvantagem do processo é

o custo elevado dos líquidos iônicos, sendo necessário o preço desses líquidos baixarem para poderem ser usados em grande escala.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA (Solicitação: BIC-04569/17).

REFERÊNCIAS

JAIMES FIGUEROA, J. E.; RODRIGUES, M. I.; MACIEL, M. R. W. Sequential strategy of experimental design I: Optimization of extractive distillation process of ethanol-water using [bmim][N(CN)] as entrainer. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 93, p. 56–60, 2015.

ORCHILLÉS, A. V. et al. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for the Extractive Distillation of Ethanol + Water Mixtures Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Dicyanamide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, n. 12, p. 4875–4880, 2011.

QUIJADA-MALDONADO, E. Pilot plant validation of a rate-based extractive distillation model for water-ethanol separation with the ionic liquid [emim][DCA] as solvent. *Chemical Engineering Journal*, v. 223, p. 287–297, 2013.

VALDERRAMA, J. O.; SANGA, W. W.; LAZZÚS, J. A. Critical properties, normal boiling temperatures and acentric factors of another 200 ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 1318–1330, 2008.

ZHANG, Z. et al. Separation of methanol + dimethyl carbonate azeotropic mixture using ionic liquids as entrainers. *Fluid Phase Equilibria*, v. 435, p. 98–103, 2017.

ZHU, Z. et al. Process evaluation on the separation of ethyl acetate and ethanol using extractive distillation with ionic liquid. *Separation and Purification Technology*, v. 181, p. 44–52, 2017.

ESTUDO MATEMÁTICO DOS MODELOS DE FICK PARA A SECAGEM DE SEMENTES DE ANDIROBA EM ESTUFA DE CIRCULAÇÃO FORÇADA DE AR (*Carapa guianensis* AUBLET)

Garcia, L. F. R.*¹, Braga, N. P.¹

¹Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia Química

* laurafregogarcia@gmail.com

Palavras-chave: secagem, coeficiente de difusão efetivo, modelo de Fick.

RESUMO

As plantas oleaginosas são aquelas que possuem um elevado teor de óleo, sejam a partir de suas sementes como de seus frutos, tendo potencial de ser utilizado para a fabricação de óleo vegetal. É necessário considerar que a qualidade do óleo é determinada pelo método de extração que tem como uma de suas principais etapas a operação de secagem. Dessa forma, sugeriu-se determinar experimentalmente as características de secagem em camada fina de sementes de andiroba trituradas usando diferentes temperaturas de secagem, calcular a difusividade efetiva e energia de ativação, utilizando a equação de Fick, tanto para coordenadas esféricas quanto retangulares. Empregou-se uma estufa de circulação forçada de ar, com temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C para o processo de secagem em camada fina. Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados no modelo matemático de Midilli, que é considerado ideal para prever o fenômeno de secagem para a andiroba, por meio do software OriginLab®. A partir das análises realizadas verificou-se que em temperaturas mais altas, o tempo de secagem se reduz, o coeficiente difusivo aumenta consideravelmente para os modelos com coordenadas retangulares e esféricas e a energia de ativação para ambos é de 49,95 kJ/mol.

1 INTRODUÇÃO

A andiroba (*Carapa guianensis* Aublet), é uma espécie que pode ser encontrada em toda a bacia Amazônica, e um de seus principais derivados é o óleo de andiroba, muito empregado pelos nativos da região para fins medicinais e vem sendo cada vez mais utilizado pela indústria para produção de cosméticos (MENDONÇA; FERRAZ, 2007).

Neste sentido, deve-se atentar para a complexidade do processo de extração do óleo, seja por prensagem ou solvente, principalmente em função da qualidade do óleo ser determinada diretamente por etapas-chave, entre elas a secagem das sementes, como afirma Mendonça et al. (2015).

Nesta operação, a temperatura pode afetar as propriedades do óleo, de modo que o ajuste adequado dos parâmetros de secagem é de suma importância para minimização das alterações promovidas pelo processo nos compostos bioativos. É válido ainda destacar que entre as diversas técnicas de secagem, as mais empregadas para remoção de

umidade de sementes está a operação desenvolvida sem secador de bandejas e em secador de leito fixo (MENDONÇA et al., 2015).

Boa parte dos pesquisadores descrevem seus experimentos de secagem com camada fina por meio de modelos matemáticos adequados, que podem ser teóricos, semi-empíricos e empíricos.

As curvas obtidas a partir dos modelos matemáticos são de indispensável relevância para progresso de processos e dimensionamento de equipamentos. A partir delas pode-se prever o tempo de secagem de uma determinada quantidade de semente e dessa forma aprimorar a produção. Com a previsão do tempo pode-se determinar os gastos energéticos que transmitirão no custo do processo e, conseqüentemente, induzirá no valor final do produto (MENDONÇA, 2015; VILLELA; ARTUR, 2008).

Os objetivos do presente estudo foram determinar experimentalmente as características de secagem em camada finas de sementes de andiroba trituradas usando diferentes temperaturas de secagem, calcular a difusividade efetiva e energia de ativação, tanto em coordenadas esféricas e retangulares.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Controle de Qualidade, da Faculdade de Tecnologia, no campus da Universidade Federal do Amazonas. Foram utilizadas sementes de andiroba com teor de água inicial de 43,49%. A secagem foi realizada nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C por meio de uma estufa de circulação forçada de ar com velocidade do ar de 0,0167 m/s. A pesagem, para todas as temperaturas, foi realizada em intervalos de 3 min em uma balança semi-analítica com precisão de 0,01 g (SHIMADZU, modelo BL-320H) até que a massa não apresentasse variação.

Os teores de água das sementes foram obtidos em estufa a 103 ± 2 °C, por 17 h, em triplicata conforme as Regras de Análise de Sementes (BRASIL, 2009).

As curvas de secagem foram obtidas pela conversão dos dados relacionados à perda de água na razão de teor de água adimensional (RU). Essa razão é fundamental para descrever os diferentes modelos de secagem em camada delgada. Para cada tempo de secagem, um teor de água é relacionado com o teor de água inicial e de equilíbrio. As razões de teor de água do produto foram determinadas pela expressão:

$$RU = \frac{X^* - X_e^*}{X_i - X_e^*} \quad (1)$$

Onde RU é Razão de teor de água, adimensional; X^* é teor de água do produto (b.u.); X_i é o teor de água inicial do produto (b.u.); X_e^* é o teor de água de equilíbrio do produto (b.u.);

2.1 MODELAGEM MATEMÁTICA

O ajuste matemático da curva de cinética de secagem foi elaborado utilizando o software OriginLab®, versão 2018, por meio de análise de regressão não linear baseado no algoritmo iterativo dos mínimos quadrados de Levenberg-Marquardt. Empregou-se o modelo matemático de Midilli et al. (2002), descrito na Equação 2, uma vez que constatou-se ser o modelo mais eficaz para prever o fenômeno de secagem de sementes da andiroba (*Carapa guianensis* Aublet) conforme descrito por Souza (2017) e Garcia (2018).

$$RU = a \times \exp(-k \times t^n) + b \times t \quad (2)$$

Onde t é tempo em min; k a constante de secagem; a, b, c e n são constantes do modelo. O diâmetro médio das partículas trituradas foi determinado supondo que elas têm raio igual a de uma esfera de raio R, conforme a Equação 3.

$$\bar{d}_p^3 = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{D_i}\right)} \quad (3)$$

Onde Xi é a fração mássica retida na peneira; Di é o diâmetro médio da abertura.

2.2 ESTUDO DA SECAGEM PARA COORDENADAS ESFÉRICAS

A difusividade efetiva (D) da água no interior da andiroba foi estabelecida pressupondo a equação de Fick para coordenadas esféricas para a semente triturada, com valores constantes para o volume, assim como para as temperaturas e teores de água inicial, sendo definida por meio da Equação 4.

$$RU = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 D \pi^2}{R_e^2} t\right) \quad (4)$$

Por longos períodos de secagem, uma forma limitante tanto da Equação 4 pode ser obtida e expressa em forma logarítmica (SILVA et al. 2014; MOHAPRATA; RAO, 2005).

Uma forma mais geral da Equação 4 pode ser definida onde o K, a inclinação da reta, é relacionada a difusividade, conforme a Equação 5.

$$K = \frac{D_e \pi^2}{R_e^2} \quad (5)$$

Onde X é a média do teor umidade livre em um tempo em h; X₀ é o teor de umidade livre no tempo igual a zero; X_e é a umidade em equilíbrio; D_e é o coeficiente difusivo efetivo m²/s; n é o número de dados experimentais; R_e é o raio equivalente em m; K é o coeficiente de inclinação da reta; t é o tempo de secagem em s.

2.3 ESTUDO DA SECAGEM PARA COORDENADAS RETANGULARES

A difusividade efetiva (D_c) foi determinada predizendo que a umidade seja uniformemente distribuída em toda a andiroba, onde a transferência de massa é simétrica em relação ao centro da amostra, com teores de umidade e temperatura constantes com as condições do ar que circula no sistema como pode ser observado na Equação 6 (Equação de Fick para coordenadas cartesianas).

$$RU = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n + 1)^2} \exp \left[-(2n + 1)^2 \pi^2 D \frac{t}{4L^2} \right] \quad (6)$$

De forma semelhante ao item 2.2, após longos períodos de secagem, a Equação 5 pode ser reescrita para:

$$K = \frac{D_r \pi^2}{4L^2} \quad (7)$$

Onde X é a média do teor umidade livre em um tempo em h; X_0 é o teor de umidade livre no tempo igual a zero; X_e é a umidade em equilíbrio; D é o coeficiente difusivo efetivo m^2/s ; n é o número de dados experimentais; K é o coeficiente de inclinação da reta; L é o comprimento equivalente em m; t é o tempo de secagem em s.

2.4 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Para analisar a influência da temperatura no coeficiente de difusão efetivo foi empregado a equação de Arrhenius que é retratada na Equação 8.

$$D_{ef} = D_0 \exp \left(\frac{E_a}{R T_a} \right) \quad (8)$$

Onde o D_{ef} é o coeficiente difusivo efetivo; D_0 é o Fator pré-exponencial; R é a constante universal dos gases (8,314 kJ/kmol K); T_a é a temperatura absoluta (K); E_a é a energia de ativação (kJ/mol).

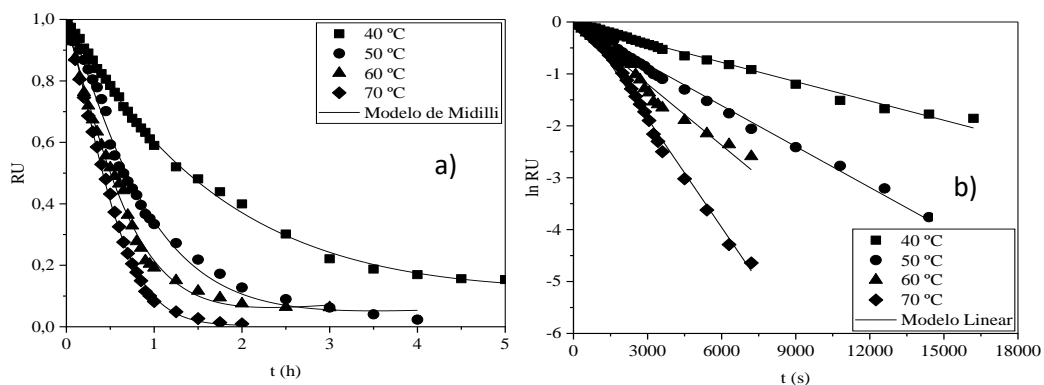
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aumento da temperatura de secagem faz com que ocorra uma maior taxa de remoção de água (RU) das sementes por efeito de um maior gradiente de umidade entre a semente e o ar de forma que o tempo necessário decresce para atingir o teor de água em equilíbrio, conforme a Figura 1 (a).

Este fato foi constatado por outros pesquisadores em produtos oleaginosos como girassol (SACILIK *et al.*, 2007), mamona (GONELI, 2008) e a própria andiroba (MENDONÇA, 2015; RABELO *et al.*, 2016).

Como a secagem em camada fina ocorreu apenas no período decrescente com a difusão líquida controlando o processo e tendo em vista que os primeiros termos da equação da segunda lei de Fick são conhecidos por meio do modelo matemático de Midilli, plotou-se o logaritmo das taxas de remoção de água (RU) pelo tempo (t) de secagem em segundos para os dois tipos de coordenadas, como pode ser observado na Figura 1 (b).

Figura 1 – a) Curva de secagem das sementes da andiroba secas nas temperaturas 40, 50, 60 e 70 °C para o modelo de Midilli; b) Logaritmo das taxas de remoção de água (RU) para ambas coordenadas



Para o estudo da secagem em coordenada esférica, considerou-se a amêndoa triturada como uma esfera de raio equivalente igual a 0,0031 m. Para forma retangular foi utilizada a espessura da camada de andiroba igual a 0,01 m. As difusividades efetivas foram determinadas utilizando os primeiros termos das equações 6 e 8 e seus respectivos logs neperianos, linearizando com isso estas equações. A partir dos coeficientes angulares obtidos, igualou-se os resultados as Equações 5 e 7 para coordenadas esféricas e retangulares, respectivamente. Os resultados dos coeficientes de difusividade, para ambas as coordenadas, podem ser encontrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Coeficiente de difusão efetivo durante a secagem de sementes da andiroba (*Carapa guianensis* Aublet) para coordenadas esféricas e retangulares.

T (K)	$D_e \times 10^{11}$ (m ² /s)	$D_r \times 10^{11}$ (m ² /s)
313	3,901284	125,5501
323	8,271208	266,1819
333	12,37283	398,1791
343	22,00326	708,1034

Onde T – temperatura em K; D_e – difusividade efetiva para coordenada esférica em m²/s; D_r - difusividade efetiva para coordenada retangular em m²/s;

Observou-se que os valores do coeficiente de difusão efetivo aumentaram com o acréscimo da temperatura do ar de secagem para ambas as coordenadas, como observado por vários pesquisadores (ALMEIDA et al., 2009; CORRÊA et al., 2010; GONELI et al., 2007). As de coordenadas esféricas tem menor área de exposição ao fluxo de ar quente por isso apresenta uma taxa de secagem menor e, por conseguinte, menor difusividade em comparação com as de coordenadas retangulares. A relação entre os valores das

difusividades efetivas em ambas as coordenadas ficou em aproximadamente 32 vezes maior para coordenadas retangulares do que esféricas.

Com a elevação da temperatura, o nível de vibração das moléculas de água aumenta o que contribui para a rapidez da difusão. Além disso, a viscosidade da água diminui com o aumento da temperatura, isto é, variações dessa propriedade provocam alterações na difusão da água presente nos poros da semente (GONELI et al., 2007).

A dependência do coeficiente de difusão efetivo com a temperatura tem sido regularmente descrita pela equação de Arrhenius conforme a Equação 8, item 2.4. Dessa maneira, encontrou-se uma energia de ativação de 49,95 kJ/mol para ambas as coordenadas. O valor encontrado foi superior ao obtido por Costa et al. (2011) de 37,07 kJ/mol ao secar sementes de crambe com faixas de temperatura de 30 a 70 °C e do feijão adzuki de 31,16 kJ/mol encontrado por Almeida et al. (2009).

CONCLUSÕES

A elevação da temperatura do ar de secagem proporciona a redução no tempo necessário para remoção de água nas sementes durante a secagem. Além disso, o coeficiente de difusão efetivo também alcançou valores maiores com o aumento da temperatura. Os valores de coeficiente de difusão efetivo para coordenadas retangulares foram maiores que os encontrados para o modelo esférico. No entanto, ambos estão de acordo com os descritos por outros pesquisadores. A partir da relação proposta por *Arrhenius*, a energia de ativação para a difusão líquida, durante a secagem, foi de 49,95 kJ/mol para ambos os modelos de secagem em camada fina.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Amazonas, aos meus pais, à Thais Leal, ao meu orientador e aos técnicos do Laboratório de Controle de Qualidade.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F. de A. C.; DUARTE, M. E. M.; MATA, M. E. R. M. C. Tecnologia de armazenamento em sementes. Campina Grande: UFCG, 2009. 402p.

BRASIL. Resolução RDC/ANVISA/MS nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil Seção 1. Brasília, DF, 23 set. 2009.

CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. *Revista Ceres*, v.57, p.595-601, 2010.

COSTA, L. M.; RESENDE, O; SOUSA, K. A.; GONÇALVES, D. N. Coeficiente de difusão efetivo e modelagem matemática da secagem de sementes de crambe. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 15, n. 10, p. 1089-1096, 2011.

GARCIA, L. F. R. Determinação da influência de variáveis operacionais da secagem de sementes de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) em parâmetros de qualidade do óleo fixo. Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2018.

GONELI, A. L.; CÔRREA, P.C.; JAREN, C.; RIBEIRO, D. M. *Sorption isotherms and isotheric heat of peanut pods, kernels and hulls. Food Science Technology International*, v.13, n.03, p.230-237, 2007.

MENDONÇA, A. P. Secagem e extração do óleo das sementes de andiroba (*Carapa surinamensis* Miq. e *Carapa guianensis* Aubl.). [s.n.], 2015.

MENDONÇA, A. P.; FERRAZ, I. D. K. Óleo de andiroba: processo tradicional da extração, uso e aspectos sociais no estado do Amazonas, Brasil. *Acta Amazonica*, v.37, p.353-364, 2007.

MENDONÇA, A.P.; SAMPAIO, P. T.; ALMEIDA, F. A.; FERREIRA, R. F.; NOVAIS, J. M. Determinação das curvas de secagem das sementes de andiroba em secador solar. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, n. 4, p.382-387, 2015.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. *A thin layer drying model of parboiled wheat. Journal of Food Engineering*, v.66, p.513-518, 2005.

RABELO, R.F.; OLIVEIRA, B.F.H; SANTOS, O.R.; FRANÇA, L.F.; CORRÊA, N.C.F. Estudo da influência da cinética de secagem em amêndoas de andiroba (*Carapa guianensis* Aublet) na qualidade de seu óleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XXI, 2016. Fortaleza – CE. *Anais ... Fortaleza: Blucher Proceedings*, p. 494-502, 2016.

SACILIK, K.; TARIMCI, C.; COLAK, A. *Moisture content and bulk density dependence of dielectric properties of safflower seed in the radio frequency range. Journal of Food Engineering*, v.78, n.04, p.1111-1116, 2007.

SILVA, L. M. de M.; SOUSA, E. P.; MATA, M. E. R.; DUARTE, M. E. M. Modelos de predição da cinética de secagem dos grãos de guandu. *Brazilian Journal of Food Technology*. Campinas, v.17, n.4, p. 310-318, out/dez. 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/1981-6723.3014>.

SOUZA, M. R. P. Determinação dos parâmetros ótimos de secagem da semente de andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) quanto a produção e propriedades físico-químicas do óleo. 74f. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2017.

VILELA, C. A. A.; ARTUR, P. O. Secagem do açafrão (*Curcuma longa* L.) em diferentes cortes geométricos. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.28, p. 387-394, 2008.

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA NO ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA REAÇÃO DE SCWG DE DIFERENTES FONTES DE BIOMASSA: EFEITOS SOBRE A PRODUÇÃO DE H₂

Gomes, J. G.¹, Vidotti, A.D.S.¹, Guirardello, R.² Freitas, A. C. D.¹

¹*Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET), Departamento de Engenharia Química (DEEQ).*

²*Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química (FEQ).*

* *acd.freitas@ufma.br*

Palavras-chave: gaseificação, superfície de resposta, produção de H₂

RESUMO

O objetivo desse trabalho é a aplicação da metodologia de superfícies de resposta na avaliação do comportamento da reação de gaseificação com água supercrítica (SCWG) de diferentes fontes de biomassa (lignina, capim elefante, bagaço de cana de açúcar, eucalipto, casca de arroz e bambu) visando a produção de hidrogênio (H₂). Os problemas inicialmente foram formulados como programações não lineares, sendo para isso utilizado o software GAMS na modelagem dos dados e o solver CONOPT para a resolução dos problemas propostos (como maximização da entropia em condições de pressão e entalpia constantes). Os resultados obtidos nessa etapa foram utilizados para alimentar o software STATISTICA tendo em vista a geração das curvas de superfícies de resposta visando a maximização da produtividade de H₂. A influência da temperatura foi a mais significativa sendo esta a variável a que mais contribuiu para a conversão da biomassa. As reações realizadas em temperaturas acima de 1000 K apresentaram maior eficiência na produção de H₂. A pressão não demonstrou influência significativa sobre o comportamento reacional da SCWG. Já a composição da biomassa e a temperatura apresentaram relevância para a produção de hidrogênio. Os resultados obtidos, demonstraram que todas as fontes de biomassa estudadas apresentaram viabilidade termodinâmica para aplicação na produção de H₂ através da reação de SCWG.

1 INTRODUÇÃO

Devido à diminuição de combustíveis fósseis e uma aflição em relação as mudanças climáticas causadas, principalmente, pela poluição atmosférica, iniciou-se um estudo mais aprofundado em busca de alternativas energéticas que possam substituir as fontes energéticas não renováveis derivadas do petróleo. De acordo com isso, foram desenvolvidas diferentes técnicas que possibilitam o uso de biomassa de fontes renováveis que possam gerar energia de forma eficiente além da diminuição da emissão de poluentes. Dentre essas tecnologias, a reação de gaseificação em água supercrítica (SCWG) aparece como uma alternativa interessante para a produção de hidrogênio.

A tecnologia de SCWG vem sendo utilizada para a conversão da biomassa em hidrogênio ou gás de síntese, pois é um processo que apresenta baixas taxas gerais de perda energética, o que ocorre, pois, esse processo permite o uso de biomassa com seu conteúdo original de umidade, enquanto os processos convencionais utilizam muita energia na etapa de secagem da biomassa (Kruse, 2008 e Guan et al., 2012). Essa característica vem sendo relatada como uma das principais vantagens do processamento hidrotérmico pois a secagem da biomassa demanda uma elevada quantidade de energia (Byrd et al., 2008 e Resende et al., 2008).

Nesse trabalho, a reação de SCWG foi termodinamicamente avaliada considerando o uso de seis fontes diferentes de biomassa (lignina, capim elefante, bagaço de cana de açúcar, eucalipto, casca de arroz e bambu) visando determinar as condições ótimas para produção de hidrogênio através do uso da metodologia de superfícies de resposta geradas no software STATISTICA e simulado no software GAMS. Além disso, estudou-se o efeito combinado das diferentes variáveis operacionais (pressão, temperatura de operação, temperatura inicial de reação e composição de alimentação) sobre a produção de H₂ e verificou-se o efeito das alterações das condições operacionais sobre a formação de hidrogênio ao longo da reação estudando as variáveis de maior influência.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DOS DADOS TERMODINÂMICOS PARA A REAÇÃO DE SCWG

Esse trabalho é de caráter teórico-computacional e se baseia na aplicação da metodologia de maximização da entropia (Eq. 1) para avaliação termodinâmica da reação de gaseificação com água supercrítica de diferentes fontes de biomassa. Essa metodologia vêm sendo aplicadas ao longo dos últimos anos a uma vasta gama de sistemas de interesse para a área de engenharia das reações químicas, entre esses: sistemas de transformação de biomassa em combustíveis (FREITAS; GUIRARDELLO, 2014) e reações de reforma do metano (FREITAS; GUIRARDELLO, 2012).

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \bar{S}_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \bar{S}_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \bar{S}_i^s \quad (1)$$

Onde n_i^k representa o número de mols do componente i , μ_i^k representa o potencial químico também do componente i em cada uma das possíveis fases (k) do sistema e \bar{S}_i^k representa a entropia do componente i na fase k , sendo elas sólida (s), líquida (l) e gasosa (g).

Esses problemas estão sujeitos as restrições de não negatividade do número de mols e de balanço de átomos, a descrição do equacionamento descritivo e do formalismo termodinâmico completo pode ser encontrada em Freitas (2015). Os problemas foram formulados como programações não lineares e solucionados no software GAMS 23.1, por meio do uso do solver CONOPT2, esse solver utiliza o algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) para a resolução dos problemas de otimização (BROOKE et al., 1996).

Estudou-se os parâmetros em uma faixa de temperatura, pressão e composição inicial na em cada uma das fontes de biomassa analisadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Faixa de estudo dos Parâmetros considerados nesse estudo

PARÂMETROS	FAIXA
Temperatura (K)	700 – 1100
Pressão (bar)	240 – 280
Composição molar	0,15 – 0,3

As fontes de biomassa avaliadas nesse trabalho são apresentadas na tabela 2 como pseudocomponentes do tipo ($C_xH_yO_zN_w$). Foi considerada a possibilidade de formação de 16 componentes ao longo da reação de SCWG simulada pelo modelo de maximização da entropia. Os componentes foram selecionados com base em dados experimentais e computacionais já publicados na literatura, conforme descrito em Freitas e Guirardello (2014).

Tabela 2 – Composição molar das diferentes fontes de biomassa avaliadas

BIOMASSA	C	H	O	N	H/C	O/C	FONTE
Lignina	42,390	45,460	12,150	0,000	1,072	0,287	Osada et al. (2012).
Bagaço	3,690	6,000	3,800	0,028	1,626	1,030	Osada et al. (2012).
Casca de Arroz	3,260	5,800	3,420	0,021	1,779	1,049	Ramos e Paula et al. (2011)
Capim Elefante	3,875	6,400	2,930	0,018	1,652	0,756	Huang et al. (2012)
Eucalipto	4,050	6,160	2,800	0,020	1,521	0,691	Guerrero et al. (2005)
Bambu	3,900	6,380	2,910	0,018	1,636	0,746	Rousset et al. (2011)

2.2 ESTUDO ATRAVÉS DAS CURVAS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

O objetivo dessa etapa do trabalho é realizar estudos combinados entre os efeitos apresentados pelas variáveis operacionais (temperatura, pressão e composição de alimentação) sobre a formação de hidrogênio para as diferentes fontes de biomassa avaliadas, utilizando para isso os dados obtidos nas simulações realizadas no software GAMS utilizando a metodologia de maximização da entropia.

A avaliação estatística foi realizada no software Statistica StatSoft® com base em um planejamento composto central rotacional ($DCCR$) do tipo 2^3 . Esse tipo de análise possibilita uma avaliação precisa acerca da variação dos comportamentos da reação em função da combinação das variáveis operacionais. O STATISTICA® apresenta uma plataforma interativa com o usuário e, também, por ser ele um dos programas mais completos da área existente na atualidade. Além dos procedimentos estatísticos e a geração de gráficos gerais analíticos (OGLIARI; PACHECO, 2004).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

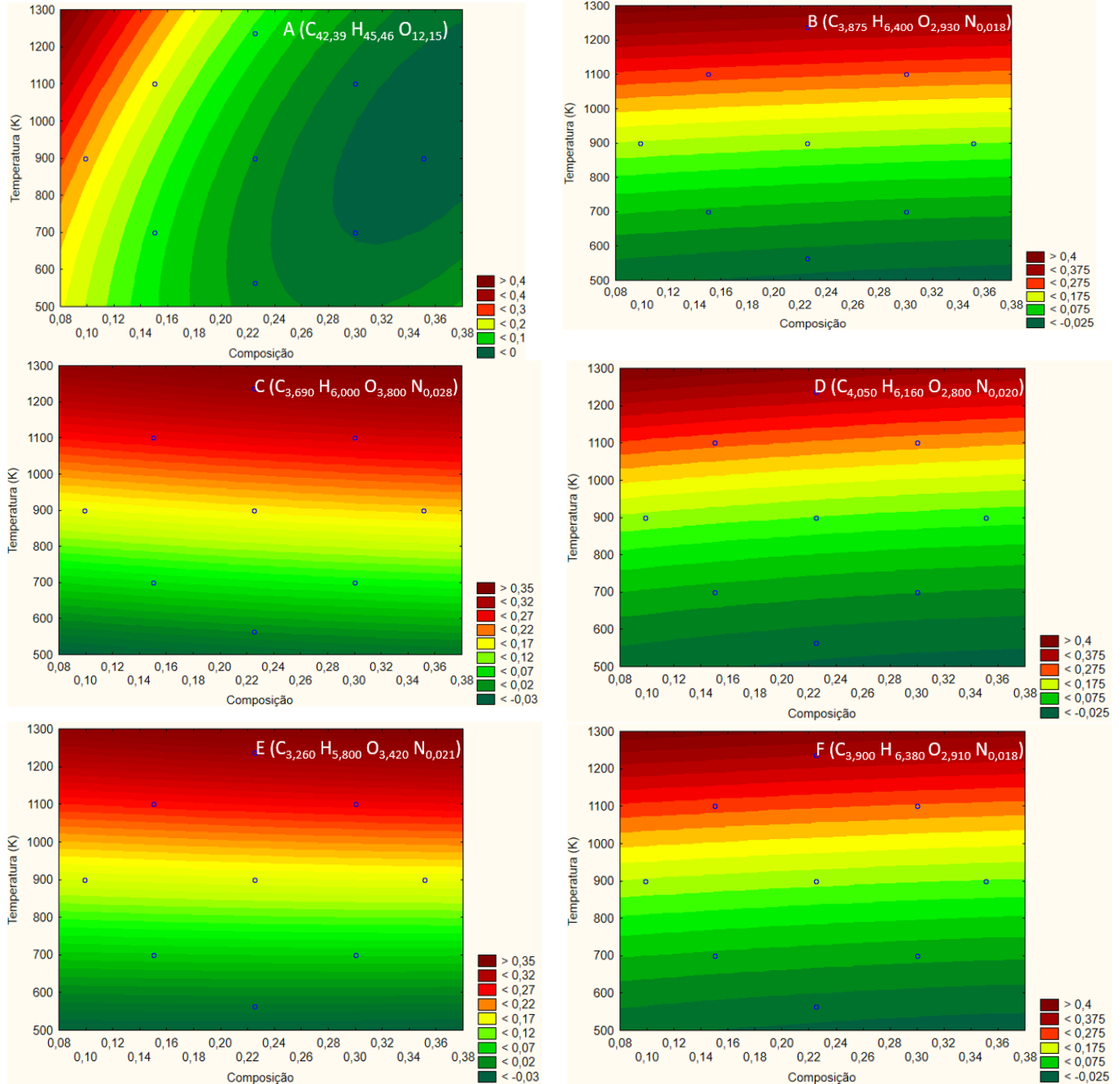
De acordo com a coleta de dados determinou-se as influências dos parâmetros (pressão, temperatura e composição) na reação visando a produção de hidrogênio. De forma geral, os efeitos causados pela variação da pressão foram pouco significativos para o sistema podendo ser desprezados, a um nível de 95% de confiança (resultados não apresentados).

Avaliando primeiramente a resposta do sistema à composição de hidrogênio em cada fonte de biomassa, foi construída a figura 1, que apresenta os efeitos de temperatura e composição sobre a produção de H₂. Analisando a figura 1 é possível observar que nos casos da lignina, capim elefante, eucalipto e bambu, o aumento da composição da biomassa, mantendo a pressão e temperatura constantes, acarretaram em uma diminuição da produção de hidrogênio, ou seja, para maiores concentrações de hidrogênio deve-se manter baixas composições da biomassa na corrente de alimentação. Entretanto, para os casos do bagaço de cana de açúcar e casca de arroz o aumento da composição da biomassa contribuiu para a produção de hidrogênio, porém, para temperaturas mais altas de reação estes apresentam o mesmo comportamento da lignina, capim elefante, eucalipto e bambu (diminuição da produção de H₂ com o aumento da temperatura). Esse comportamento pode ser explicado pela elevada relação *H/C* encontrada tanto no bagaço de cana quanto na casca de arroz.

Estudando os casos da superfície de resposta, apresentados na Figura 1, pode-se verificar que para todas as fontes de biomassas, exceto a biomassa A (lignina), a variação da composição inicial não gera grande influência sobre o rendimento do sistema, enquanto que a variação da temperatura gera diferentes níveis de eficiência, com maior significância estatística sobre a resposta formação de H₂. Quanto maior a temperatura de reação, maior será a conversão da biomassa do sistema (Resende et al., 2008). No caso da biomassa A, pode-se observar uma grande variação tanto no eixo da composição quanto da temperatura iniciais sobre a resposta produção de H₂. Isso demonstra que tanto a composição quanto a temperatura influenciam significativamente o rendimento do sistema para essa fonte de biomassa, resultados semelhantes foram obtidos por Brown, 2011. Atribui-se o efeito divergente da biomassa A, quando comparada as demais fontes testadas, a sua baixa razão molar de hidrogênio/carbono e hidrogênio/oxigênio quando comparado às outras biomassas em estudo.

Grandes produções de hidrogênio foram observadas em todas as fontes de biomassa analisadas para temperaturas mais elevadas, porém com grande quantidade de subprodutos, tais como o metano e o gás carbônico. Isso deve-se ao menor e maior teor de carbono, respectivamente, dessas fontes. Excluindo-se a lignina, todos os substratos estudados foram observados baixas produções de CO no sistema. Para todas fontes de biomassa estudadas os principais produtos foram H₂ e CO₂. A maior produção de CO₂ foi observada na reação de SCWG da lignina assim como nos estudos de Freitas (2015).

Figura 1 - Avaliação da influência da composição de hidrogênio sobre a temperatura e composição iniciais do sistema (A – Lignina, B – Capim Elefante, C – Bagaço de Cana, D – Eucalipto, E – Casca de Arroz, F – Bambu).



CONCLUSÕES

De acordo com as figuras de superfície e os gráficos de temperatura inicial pela temperatura de equilíbrio e composição de hidrogênio percebe-se que ao se otimizar as variáveis iniciais do sistema (temperatura, pressão e composição) pode-se aumentar significativamente a produção de hidrogênio. A influência da temperatura foi a mais

estatisticamente significativa sendo esta a variável que mais contribuiu para a conversão de biomassa e consequentemente para a produção de H₂.

A pressão, não apresentou influência significativa sobre o sistema dentro das condições estudadas. Já a composição da biomassa e a temperatura apresentaram relevância estatística sobre a produção de hidrogênio. Em quatro das seis biomassas estudadas o aumento da composição diminui a produção de hidrogênio, o que favorece a produção de subprodutos (aumento da produção de CO, CO₂ e CH₄).

Devido às semelhanças na composição das biomassas, cinco das seis fontes testadas apresentaram comportamento similar para os efeitos de temperatura, pressão e composição. Possuindo algumas divergências no que se refere a faixa ótima de produção de hidrogênio. Apenas a lignina teve comportamento peculiar pois possui uma composição molar de H em sua molécula superior a encontrada nas demais fontes testadas, esse índice faz com que a lignina apresente razões de H/C e O/C baixas em sua molécula quando comparada as outras testadas.

As metodologias utilizadas se mostraram robustas e eficazes para a avaliação termodinâmica da reação de SCWG das diferentes fontes de biomassa estudadas. Tempos computacionais inferiores a 2 segundos foram observados em todas as simulações realizadas.

Assim, com base nos resultados obtidos, pode-se observar que o hidrogênio produzido via SCWG é uma alternativa viável de energia vinda de fontes renováveis. Sendo necessário futuramente uma análise econômica da produção em larga escala de hidrogênio a partir da biomassa através da SCWG da biomassa. Além da abertura para possíveis estudos com outras fontes de biomassa, em especial as de origem renovável da biota amazônica.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem ao financiamento do CNPq através do processo n° 402882/2016-4.

REFERÊNCIAS

BROOKE, A., KENDRICK D., MEERAUS A., RAMAN R.. GAMS- A User's Manual. In GAMS Development Corp.: Washington, DC, USA, 1996

BROWN, R. C. Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power, first edition ed.: John Wiley & Sons, 2011.

BYRD AJ, PANT KK, GUPTA RB. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ Catalyst. Fuel, 87 (2008)

FREITAS, A. C.D.; GUIRARDELLO, R. Oxidative reforming of methane for hydrogen and synthesis gas production: Thermodynamic equilibrium analysis. J. of Nat. Gas Chem., v. 21, p. 571-580, 2012.

FREITAS, A. C.D.; GUIRARDELLO, R. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. *Int. J. of H. En.*, v. 39, p. 17969-17984, 2014.

FREITAS, Antonio Carlos Daltro de. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. 2015. 313 p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

GUAN Q, SAVAGE PE, WEI C. Gasification of alga *Nannochloropsis sp.* in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 61 (2012) 139-145.

GUERRERO, M., RUIZ, M.P., ALZUETA, M.U., BILBAO, R., MILLERA, A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 74, p. 307-314, 2005.

HUANG, Y.F.; CHEN, W.R.; CHIUEH, P.T.; KUAN, W.H.; LO, S.L. Microwave torrefaction of rice straw and pennisetum. *Bioresource Technology*, v. 123, p. 1–7. 2012.

KRUSE A. Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2 (2008) 415-437.

OGLIARI, P. J. E PACHECO, J. A. Análise estatística usando o STATISTICA®. Universidade de Santa Catarina – Departamento de Informática e Estatística. Florianópolis: UFSC, 2004.

OSADA M, YAMAGUCHI A, HIYOSHI N, SATO O, SHIRAI M. Gasification of sugarcane bagasse over supported ruthenium catalysts in supercritical water. *Energy & Fuels*, 26 (2012) 3179-3186.

RAMOS E PAULA, L. E.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. *Cerne*, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

RESENDE, F. L. P., S. A. FRALEY, M. J. BERGER, and P. E. SAVAGE. Noncatalytic Gasification of Lignin in Supercritical Water. *Energy & Fuels*, 22 (2008)

ROUSSET, P.; AGUIAR, C.; LABBÉ, N.; COMMANDRÉ, J-M. Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 17, p. 8225–8231, 2011.

APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA NO ESTUDO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA REAÇÃO DE SCWG DE DIFERENTES FONTES DE BIOMASSA: AVALIANDO OS EFEITOS DA TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO

Gomes, J. G.¹, Vidotti, A.D.S.¹, Guirardello, R.² Freitas, A. C. D.¹

¹*Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET), Departamento de Engenharia Química (DEEQ)*

²*Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química (FEQ)*

* *acd.freitas@ufma.br*

Palavras-chave: Maximização de entropia, Superfície de resposta, Produção de H₂

RESUMO

O objetivo desse trabalho é a aplicação da metodologia de superfícies de resposta na avaliação do comportamento da reação de gaseificação com água supercrítica (SCWG) de diferentes fontes de biomassa (lignina, capim elefante, bagaço de cana de açúcar, eucalipto, casca de arroz e bambu) visando a avaliação das condições ótimas de temperatura na produção de hidrogênio (H₂). Os problemas inicialmente foram formulados como programações não lineares, sendo para isso utilizado o software GAMS na modelagem dos dados e o solver CONOPT para a resolução dos problemas propostos (como maximização da entropia em condições de pressão e entalpia constantes). Os resultados obtidos nessa etapa foram utilizados para alimentar o software STATISTICA tendo em vista a formação das curvas de superfícies de resposta observando o comportamento da temperatura que maximiza a geração do H₂. Os estudos revelam que a dependência da reação com a temperatura foi a mais significativa. Dessa forma, as reações realizadas em temperaturas acima de 1000 K apresentaram maior eficiência na produção de H₂. A pressão não demonstrou influência significativa sobre o comportamento reacional da SCWG. Enquanto que com o aumento da quantidade de biomassa houve uma diminuição da conversão para quatro das seis biomassas em estudo. Os resultados obtidos, demonstraram que todas as fontes de biomassa estudadas apresentaram viabilidade termodinâmica além de uma análise clara para aplicação na produção de H₂ através da reação de SCWG.

1 INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade o petróleo vem sendo utilizados em pequena quantidade para funções simples como, por exemplo, acender uma lamparina a base de óleo. Apenas na virada do século XIX para o XX ele passou a ser usado em grande escala. Essa época ficou conhecida como “idade do petróleo”. Embora o carvão mineral fosse um dos combustíveis mais utilizados na época foi o petróleo que consolidou o modelo industrial moderno, caracterizado pela produção em massa, favorecendo o desenvolvimento tecnológico e econômico mundial.

Com a abundância do petróleo e seu baixo custo, todo processo energético passou a depender dessa fonte. Porém, um grande problema está no tempo de renovação dessas fontes sendo extremamente elevados. Segundo Goldemberg e Lucon (2007) a reposição das fontes de energia fóssil e nuclear requer um horizonte de tempo geológico, essas são consideradas não-renováveis. Já as fontes renováveis de energia são repostas imediatamente pela natureza; é o caso dos potenciais hidráulicos, eólicos, a energia das marés e das ondas, a radiação solar e o geotermal. A biomassa também é uma fonte renovável de energia e engloba diversas subcategorias, desde as mais tradicionais (como a lenha e os resíduos animais e vegetais) até as mais modernas (como o etanol para automóveis, biodiesel, bagaço de cana para cogeração energética e gás de aterros sanitários utilizados para a geração de eletricidade).

Diante disso, novas fontes de combustíveis estão sendo exploradas ao longo dos últimos anos. Dentre elas, pode-se destacar o hidrogênio como possível substituto para os combustíveis fósseis. Ele possui a mais elevada energia por unidade de peso comparando-o com qualquer combustível, uma vez que ele é o elemento mais leve. Dessa forma o hidrogênio tem sido usado intensamente nos programas espaciais onde o peso é fundamental. Especificamente a quantidade de energia libertada durante a reação do hidrogênio é cerca de 2,5 vezes do poder de combustão de um hidrocarboneto (gasolina, gásóleo, metano, propano, etc.) (F. MIGUEL; F. ANTÔNIO, 2005).

Deste modo, este trabalho busca avaliar a reação de SCWG termodinamicamente determinando as condições ótimas para produção de hidrogênio através do uso da metodologia de superfícies de resposta geradas no software STATISTICA e simulado no software GAMS. Além de verificar o efeito combinado das variáveis (temperatura, pressão e composição). Utilizando seis fontes diferentes de biomassa (lignina, capim elefante, bagaço de cana de açúcar, eucalipto, casca de arroz e bambu) avaliou-se a produção de H₂ e verificou-se o efeito das alterações das condições operacionais sobre a formação de hidrogênio ao longo da reação estudando o efeito térmico para cada biomassa.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DOS DADOS TERMODINÂMICOS PARA A REAÇÃO DE SCWG

O modelo de maximização de entropia (Eq. 1) representa um dos potenciais termodinâmicos, para sistemas em condições de pressão e de entalpia constantes.

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \bar{S}_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \bar{S}_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \bar{S}_i^s \quad (1)$$

Em que n_i^k representa o número de mols do componente i , μ_i^k representa o potencial químico do componente i em cada uma das possíveis fases (k) do sistema e \bar{S}_i^k representa a entropia do componente i na fase k , sendo elas sólida (s), líquida (l) e gasosa (g).

Esses problemas estão sujeitos as restrições de não negatividade do número de mols e de balanço de átomos, como descrito detalhadamente em Freitas (2015). Os problemas foram formulados como programações não lineares e solucionados no software GAMS 23.1, por meio do uso do solver CONOPT2, esse solver utiliza o algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) para a resolução dos problemas de otimização (BROOKE et al., 1996). A maximização da entropia fornece como resultados composições e temperaturas de equilíbrio para os sistemas estudados.

Estudou-se os parâmetros em uma faixa de temperatura, pressão e composição inicial na em cada uma das fontes de biomassa analisadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Faixa de estudo dos Parâmetros considerados nesse estudo

PARÂMETROS	FAIXA
Temperatura (K)	700 – 1100
Pressão (bar)	240 – 280
Composição molar	0,15 – 0,3

As fontes de biomassa avaliadas nesse trabalho são apresentadas na tabela 2 como pseudocomponentes do tipo ($C_xH_yO_zN_w$). Foi considerada a possibilidade de formação de 16 componentes ao longo da reação de SCWG simulada pelo modelo de maximização da entropia. Os componentes foram selecionados com base em dados experimentais e computacionais já publicados na literatura.

Tabela 2 – Composição molar das diferentes fontes de biomassa avaliadas

BIOMASSA	C	H	O	N	H/C	O/C	FONTE
Lignina	42,390	45,460	12,150	0,000	1,072	0,287	Osada et al. (2012).
Bagaço	3,690	6,000	3,800	0,028	1,626	1,030	Osada et al. (2012).
Casca de Arroz	3,260	5,800	3,420	0,021	1,779	1,049	Ramos e Paula et al. (2011)
Capim Elefante	3,875	6,400	2,930	0,018	1,652	0,756	Huang et al. (2012)
Eucalipto	4,050	6,160	2,800	0,020	1,521	0,691	Guerrero et al. (2005)
Bambu	3,900	6,380	2,910	0,018	1,636	0,746	Rousset et al. (2011)

2.2 ESTUDO DAS CURVAS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

O objetivo dessa etapa do trabalho é realizar estudos combinados entre os efeitos apresentados pelas variáveis operacionais (temperatura, pressão e composição de alimentação) para as diferentes fontes de biomassa avaliadas, utilizando para isso os dados obtidos nas simulações realizadas no software GAMS para construção das superfícies de resposta no software Statistica StatSoft®. Essa etapa foi realizada com base em um planejamento composto central rotacional (DCCR) do tipo 2^3 . Esse tipo de análise

possibilita uma avaliação precisa acerca da variação dos comportamentos da reação em função da combinação das variáveis operacionais. O Statistica consiste em uma linha totalmente integrada de soluções analíticas que foram desenvolvidas e refinadas de gerenciamento de dados, gráficos e de apresentação únicas e úteis e eficazes para criar rapidamente um valor previsível.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

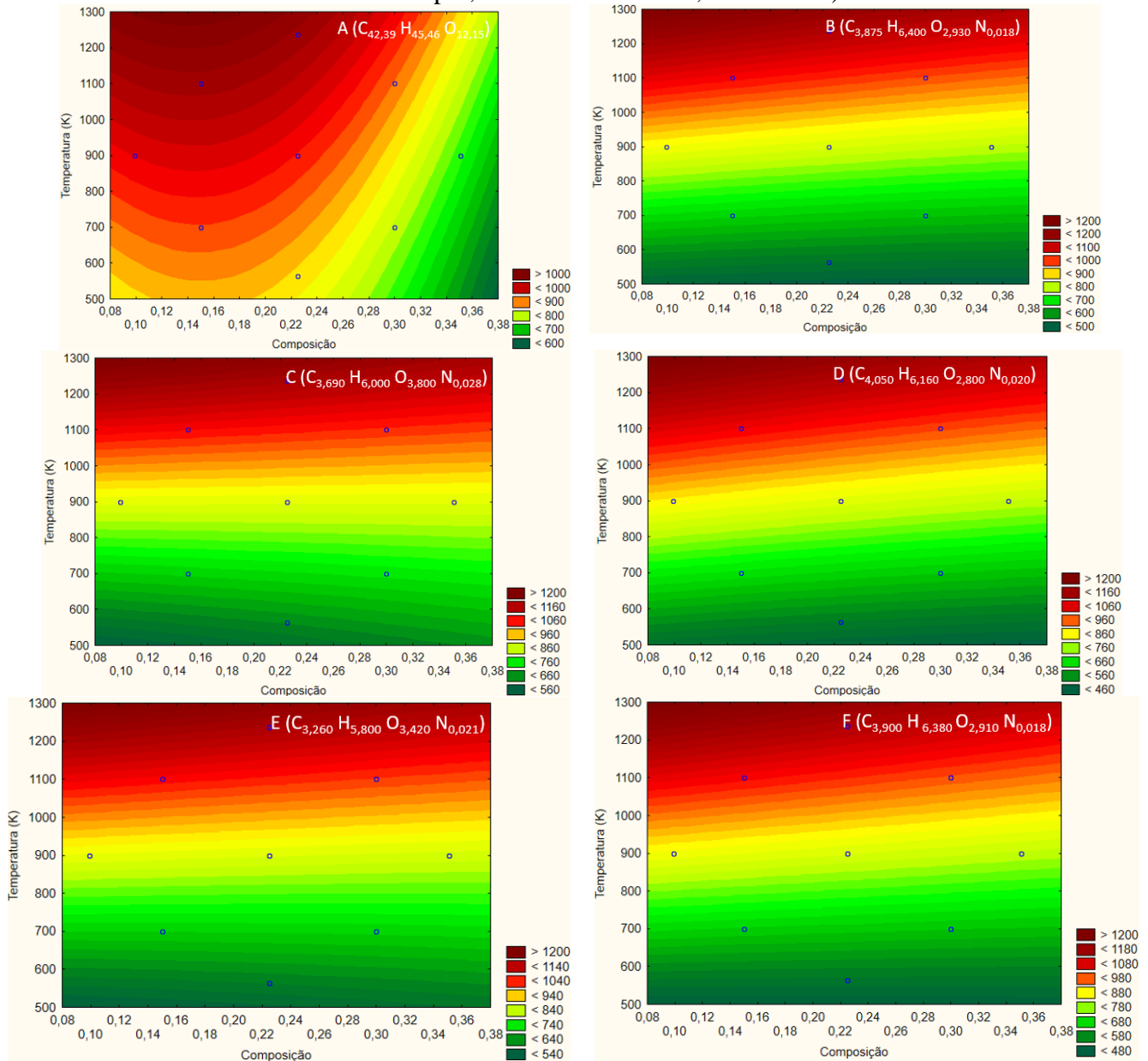
Neste trabalho foram determinadas as influências dos parâmetros (pressão, temperatura e composição) na reação visando a produção de hidrogênio. A temperatura de equilíbrio foi calculada a partir da simulação no GAMS observando a contribuição dos calores das reações atingindo um valor estável. Analisando a temperatura de equilíbrio percebe-se que com o aumento da composição de biomassa há uma diminuição na temperatura de equilíbrio, esse comportamento pode ser atribuído a um maior favorecimento das reações de degradação, caracteristicamente endotérmicas, em concentrações de biomassa mais elevadas. Sendo diferente apenas para o bagaço de cana e para a casca de arroz, onde foi observado que com um aumento da composição da biomassa há aumento da temperatura de equilíbrio. Esse comportamento para o bagaço de cana e casca de arroz pode ser atribuído a razão C/O observada nas composições dessas fontes renováveis.

Analisando o comportamento da temperatura de equilíbrio no sistema apresentado na Figura 1, para os casos em que há aumento da temperatura de alimentação também ocorre um aumento no rendimento do processo. Sendo que para a biomassa A assumiu-se o efeito divergente à sua elevada composição molar. Além de sua baixa razão molar de hidrogênio/carbono e hidrogênio/oxigênio quando comparado às outras biomassas em estudo.

Resultados similares para o efeito da pressão e temperatura foram reportados em Tang e Kitagawa (2005) em que utilizaram essa abordagem para realizar a análise termodinâmica da SCWG. Os resultados obtidos pelos autores evidenciaram que altas temperaturas (superiores a 700 K), e baixas concentrações de biomassa (inferiores a 20% (m/m)) na alimentação são as condições ideais para a produção de hidrogênio. Apenas no caso da biomassa A o comportamento divergiu em relação as outras fontes testadas. Em baixas temperaturas houve variações na conversão quando se modificou a pressão.

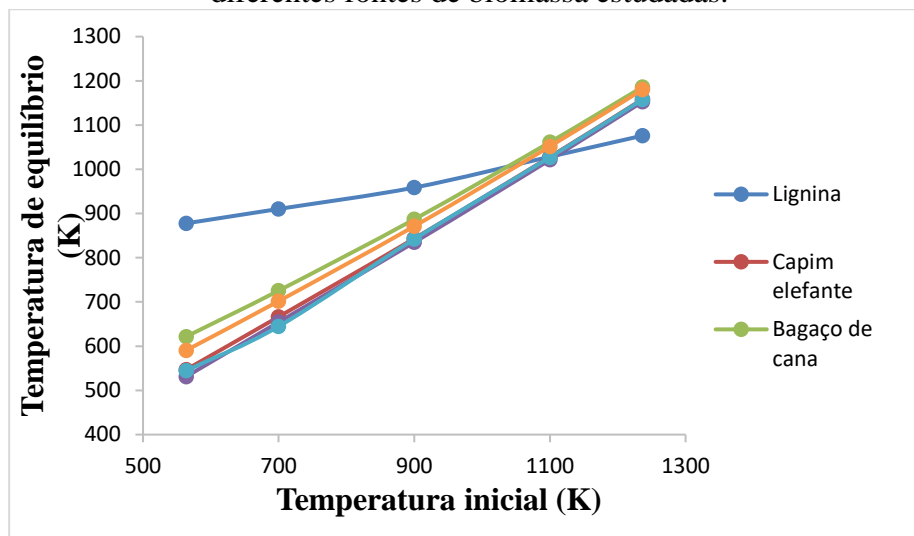
Analisando o comportamento térmico das biomassas, observa-se que o capim elefante, eucalipto e bambu passam por reações endotérmicas em toda a faixa de temperatura em estudo. Enquanto a lignina, bagaço de cana e casca de arroz apresentam reações exotérmicas para temperaturas iniciais abaixo de 1000 K e reações endotérmicas na faixa de temperatura acima de 1000 K. Esse efeito de exotermicidade pode ser explicado pelas maiores razões O/C do bagaço e casca de arroz dentre as biomassas. No caso da lignina, apesar de ter a razão O/C baixa, a razão H/C também é baixa (quando comparada às outras biomassas) favorecendo também a liberação de calor da reação.

Figura 1 - Avaliação da influência da temperatura de equilíbrio sobre a temperatura e composição iniciais do sistema (A – Lignina, B – Capim Elefante, C – Bagaço de Cana, D – Eucalipto, E – Casca de Arroz, F – Bambu).



Na Figura 2 pode-se perceber que ao se aumentar a temperatura inicial do sistema, a temperatura de equilíbrio também aumentou. Isso favorece a conversão da biomassa em hidrogênio, pois as reações que resultam na formação desse composto são favorecidas por elevadas temperaturas. Resultados semelhantes foram obtidos por Brown (2011). Ele afirma que os processos termoquímicos ocorrem em condições drásticas de temperatura e pressão, muitas vezes temperaturas em torno de 1000°C e pressões superiores a 100 atm são utilizadas. Nessas condições, as reações ocorrem muito rapidamente e conversões elevadas (próximas das condições de equilíbrio) são atingidas.

Figura 2 – Relação entre as temperaturas inicial e de equilíbrio do sistema para as diferentes fontes de biomassa estudadas.



Para quase todas as biomassas tem-se um comportamento praticamente linear e paralelos entre si. Apenas a curva da lignina apresenta uma inclinação menor das demais revelando uma menor sensibilidade à temperatura de alimentação. Quanto ao posicionamento da curva da lignina observa-se uma diferença quanto as outras, esperava-se que a curva da lignina estivesse abaixo das outras visto que ela apresenta menor razão de oxigênio e carbono, liberando menos energia que contribuiria para o aumento da temperatura de equilíbrio, porém não é o que está ocorrendo. Uma possível explicação para esse comportamento pode estar na baixa razão de hidrogênio carbono na Tabela 2 quando comparando com as outras biomassas, o que pode levar ao comportamento observado na Figura 5.

CONCLUSÕES

Conforme se observa nas figuras de superfície e o gráfico de temperatura inicial pela temperatura de equilíbrio ao se otimizar as variáveis iniciais do sistema (temperatura, pressão e composição) percebe-se um aumento significativo na produção de hidrogênio. A influência da temperatura foi estatisticamente a mais relevante sendo esta a variável que mais contribuiu para a conversão da biomassa.

Diante disso pode-se analisar cada tipo de reação em cada ponto encontrado no Statistica. Dessa forma, foi analisando que mesmo com a semelhança na composição na maioria das biomassas a razão oxigênio/carbono e hidrogênio/carbono modificaram bastante a endotermicidade e exotermicidade das reações em uma ampla faixa de temperatura.

Assim, com a otimização e análise dos dados termodinâmicos observa-se que a produção de hidrogênio produzido através desta metodologia pode ser uma alternativa viável de energia vinda de fontes renováveis. Sendo necessário um estudo mais aprofundado dos fatores econômicos de produção em larga escala. Além da abertura para

possíveis testes com outras fontes de biomassa, focando em fontes de origem renovável do ecossistema brasileiro.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem ao financiamento do CNPq através do processo n° 402882/2016-4.

REFERÊNCIAS

BROOKE, A., KENDRICK D., MEERAUS A., RAMAN R.. GAMS- A User's Manual. In GAMS Development Corp.: Washington, DC, USA, 1996.

CARVALHO, W. S. (2012) “Reconhecimento de Entidades Mencionadas em Português utilizando Aprendizado de Máquina”. São Paulo, Universidade de São Paulo, Mestrado em Ciências da Computação.

FREITAS, Antonio Carlos Daltro de. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. 2015. 313 p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

GOLDEMBERG, J. LUCON, O. Energias Renováveis: Um futuro sustentável. Revista USP, São Paulo, n.72, p. 6-15, dezembro/fevereiro 2006-2007.

SANTOS, F, M. SANTOS, F, A. O combustível “hidrogênio”. Instituto Politécnico de Viseu. RE - número 31 - maio de 2005.

TANG H, KITAGAWA K. Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization. Chem. Eng. J., 106 (3) (2005) 261-267.

CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DO COMPORTAMENTO REACIONAL DA SCWG DO BAGAÇO DE CANA VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Evangelista, V.S.¹, Vidotti, A.D.S.¹, Guirardello, R.² Freitas, A. C. D.¹

¹*Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET),
Departamento de Engenharia Química (DEEQ).*

²*Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química (FEQ).*

* *acd.freitas@ufma.br*

Palavras-chave: gaseificação, superfície de resposta, produção de H₂

RESUMO

O objetivo desse trabalho é a utilizar rotinas de otimização baseadas em uma formulação na forma de uma programação linear, utilizando a maximização da entropia para um sistema adiabático (pressão e entalpia constantes) visando a produção de hidrogênio (H₂) a partir da reação de gaseificação com água supercrítica do bagaço de cana de açúcar. Os problemas de otimização propostos foram solucionados com o auxílio do software GAMS através do solver CONOPT. O estudo foi conduzido avaliando efeitos de temperatura (na faixa de 723 a 1123 K), pressão (na faixa de 230 a 270 K) e composição de bagaço na alimentação (variando entre 0,5 e 1,5 mols, com composição molar de água constante em 5 mols). Os resultados obtidos evidenciaram que os efeitos da pressão podem ser negligenciados dentro da faixa estudada no que se refere a produção de H₂. Os efeitos da temperatura e da composição de alimentação apresentaram relevância sobre a produção de H₂, sendo as maiores produções observadas para valores mais elevados de temperatura e baixas composições de bagaço de cana na corrente de alimentação. O modelo proposto se mostrou confiável na caracterização termodinâmica desse tipo de sistema, apresentando tempos computacionais baixos para todas as condições testadas.

1 INTRODUÇÃO

Bagaço de cana de açúcar é um material fibroso residual obtido após a extração do suco da cana de açúcar. Ele apresenta uma forma abundante de material lignocelulósico e apresenta altas taxas de produção, especialmente no Brasil (Hofsetz e Silva, 2012). Considerando uma base seca, o bagaço de cana de açúcar é composto basicamente por celulose (entre 45 e 55% em base seca), hemicelulose (20-25% em base seca) e lignina (18 a 24% em base seca) (Osada et al., 2012).

Entre os vetores energéticos atuais, o hidrogênio (H₂) tem atraído muita atenção devido a suas características peculiares e a grande expectativa de que esse combustível venha a ocupar um papel de destaque dentro do cenário energético mundial ao longo dos próximos anos (Cao et al., 2018).

Dentre as formas de produção de hidrogênio a partir da biomassa, uma que tem apresentado papel de destaque é a reação de gaseificação em água supercrítica (SCWG,

do inglês Supercritical Water Gasification), esse método apresenta grandes vantagens, como por exemplo, a possibilidade de utilizar a biomassa sem a necessidade de secagem prévia do material (Kruse, 2008).

Embora alguns trabalhos sejam apresentados na literatura sobre a SCWG da biomassa de cana de açúcar, o mecanismo dessa reação, bem como as condições operacionais ótimas não se encontram completamente elucidados, especialmente no que se refere ao aspecto termodinâmico desse processo.

Com base no exposto, nesse trabalho, a reação de SCWG foi termodinamicamente avaliada considerando o uso bagaço de cana como substrato. Efeitos de temperatura, pressão e composição molar de alimentação foram estudados, sobre a influência que exercem em relação a produção de H_2 na reação de SCWG. Os problemas foram formulados como programações não lineares e resolvidos com o auxílio do software GAMS e do solver CONOPT, na forma de maximizações da entropia a pressão (P) e entalpia (H) constantes.

2 METODOLOGIA

2.1 FORMULAÇÃO COMO UMA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA A P E H CONSTANTES

Nesse trabalho, foi utilizada a metodologia de maximização da entropia a condições de P e H constantes, representada na equação 1 para um sistema genérico considerando a presença de fases gasosa, líquida e sólida.

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \bar{S}_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \bar{S}_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \bar{S}_i^s \quad (1)$$

Onde n_i^k representa o número de mols do componente i , μ_i^k representa o potencial químico também do componente i em cada uma das possíveis fases (k) do sistema e \bar{S}_i^k representa a entropia do componente i na fase k , sendo elas sólida (s), líquida (l) e gasosa (g).

Essa metodologia vem sendo aplicadas ao longo dos últimos anos a uma vasta gama de sistemas de interesse para a área de engenharia das reações químicas, entre esses: sistemas de transformação de biomassa em combustíveis (FREITAS; GUIARDELLO, 2014) e reações de reforma do metano (FREITAS; GUIARDELLO, 2012).

No problema de maximização da entropia as variáveis são o número de mols das fases sólida, líquida e gasosa (n_i^k), a temperatura do sistema (T) além da própria entropia do sistema (S) e todas as quantidades que dependam destes, tais como as propriedades físicas dos componentes puros (que são dependentes da temperatura). Os parâmetros são as propriedades físicas dos componentes puros que não dependam da temperatura e os números de mols iniciais.

Ainda é preciso ressaltar que as restrições de não negatividade do número de mols (equação 2) e balanço de átomos (equação 3) precisam ser satisfeitas, para garantir a representatividade físico-química do sistema em questão.

$$n_i^g, n_i^l, n_i^s \geq 0 \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot (n_i^g + n_i^l + n_i^s) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot n_i^0 \quad m = 1, \dots, NE \quad (3)$$

Esses problemas estão sujeitos as restrições de não negatividade do número de mols e de balanço de átomos, a descrição do equacionamento descritivo e do formalismo termodinâmico completo pode ser encontrada em Freitas (2015). Os problemas foram formulados como programações não lineares e solucionados no software GAMS 23.1, por meio do uso do solver CONOPT2, esse solver utiliza o algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) para a resolução dos problemas de otimização (BROOKE et al., 1996).

Estudou-se os parâmetros em uma faixa de temperatura, pressão e composição inicial na em cada uma das fontes de biomassa analisadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Faixa de estudo dos Parâmetros considerados nesse estudo

PARÂMETROS	FAIXA
Temperatura (K)	723,15 – 1123,15
Pressão (bar)	230,00 – 270,00
Composição molar (mols)	0,50-1,50

A fonte de biomassa considerada como substrato nesse trabalho foi o bagaço de cana de açúcar, esse componente foi representado como pseudocomponente do tipo ($C_{3,753}H_{6,880}O_{1,839}N_{0,699}$). Foi considerada a possibilidade de formação de 16 componentes ao longo da reação de SCWG simulada pelo modelo de maximização da entropia. Os componentes foram selecionados com base em dados experimentais e computacionais já publicados na literatura, conforme descrito em [Freitas e Guirardello (2014)].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os efeitos da pressão sobre a produção de H₂ ao longo da reação de SCWG do bagaço de cana foram estudados e são apresentados na Figura 1. A Figura 1 (a) apresenta os resultados para temperatura de 723 K, a Figura 1 (b) apresenta os resultados para temperatura de 823 K, a Figura 1 (c) para a temperatura de 923 K, a Figura 1 (d) para a temperatura de 1023 K e a Figura 1 (e) para a temperatura de 1123 K. diferentes valores molares de bagaço de cana na alimentação também são apresentados (valores variando entre 0,5 e 1,5 mols, vide legenda da figura). Avaliando os resultados da Figura 1, é possível observar que para todas as condições testadas, valores mais baixos, em mols, de bagaço de cana na alimentação resultaram em maiores produções de H₂, resultados similares são reportados por Tavasoli et al. (2016) ao estudar a reação de SCWG do bagaço de cana em catalisadores suportados em γ -Al₂O₃.

Maiores produções de H₂ são conseguidas em maiores valores de temperatura inicial de reação, esse comportamento pode ser visualizado de forma clara comparando os resultados apresentados na Figura 1 (a) com aqueles apresentados na Figura 1 (e), fazendo essa comparação, verificamos que valores na ordem de 0,18 mols de H₂ são obtidos para temperaturas iniciais de reação na ordem de 1123 K, enquanto esses valores ficam na ordem de 0,004 mols para temperatura de 723 K.

Com o intuito de possibilitar uma melhor visualização dos resultados, foi elaborada a Figura 2, que apresenta os efeitos da temperatura para diferentes pressões estudadas, Figura 2 (a) para pressão de 230 bar, Figura 2 (b) para pressão de 250 bar e Figura 2 (c) para pressão de 270 bar.

Avaliando os resultados apresentados na Figura 2 para o efeito da temperatura, é possível verificar que maiores temperaturas estão diretamente relacionadas com maiores produções de H₂, esse comportamento está diretamente relacionado com as reações endotérmicas associadas com a formação de H₂. Outro comportamento enfatizado nas Figuras 2 (a), (b) e (c) é a maior produção de H₂ relacionada com sistemas com menor concentração de glicerol na alimentação, esse comportamento está relacionado com o favorecimento da reação de deslocamento gás água (*water gas shift*, equação 4) em condições de maiores concentrações de água.



Resultados similares para o efeito da temperatura são reportados em Cao et al. (2018), que investigaram a reação de gaseificação utilizando água supercrítica do bagaço de cana em um reator do tipo autoclave. Em seu trabalho, Cao et al. (2018) reportam ainda que o rendimento em hidrogênio é significativamente afetado pela temperatura de reação (que deve ser a maior possível), pela concentração de bagaço na corrente de alimentação (menores concentrações favorecem o rendimento) e pelo tempo de residência (maiores tempos de residência resultam em maiores rendimentos em H₂).

Ainda avaliando a Figura 2, podemos observar, assim como verificado na Figura 1, que o efeito da pressão pode ser negligenciado dentro da faixa estudada, uma vez que pouca variação foi observada para a variação desse fator ao longo das simulações realizadas sobre a resposta produção de H₂. Ao longo das simulações realizadas não foi observada a formação de carbono sólido (coque) em nenhuma das condições testadas. Produções de outros compostos de carbono como metano e etano se mostraram minoritárias, sendo como esperado, favorecidas por condições de baixas temperaturas de reação.

Com base nos resultados apresentados, foi possível verificar que a produção de H₂ a partir da reação de SCWG do bagaço de cana apresenta viabilidade do ponto de vista termodinâmico, estudos futuros podem avaliar a viabilidade técnica, cinética e econômica desse processo, visando implementações em larga escala.

Figura 1 – Efeito da pressão sobre a formação de H₂ ao longo da reação de SCWG do bagaço de cana de açúcar a diferentes temperaturas: (a) 723 K, (b) 823 K, (c) 923 K, (d) 1023 K e (e) 1123 K e a diferentes mols de bagaço de cana na alimentação: —○— 0,50 mols, —□— 0,75 mols, —△— 1,00 mols, —◇— 1,25 mols e —*— 1,50 mols.

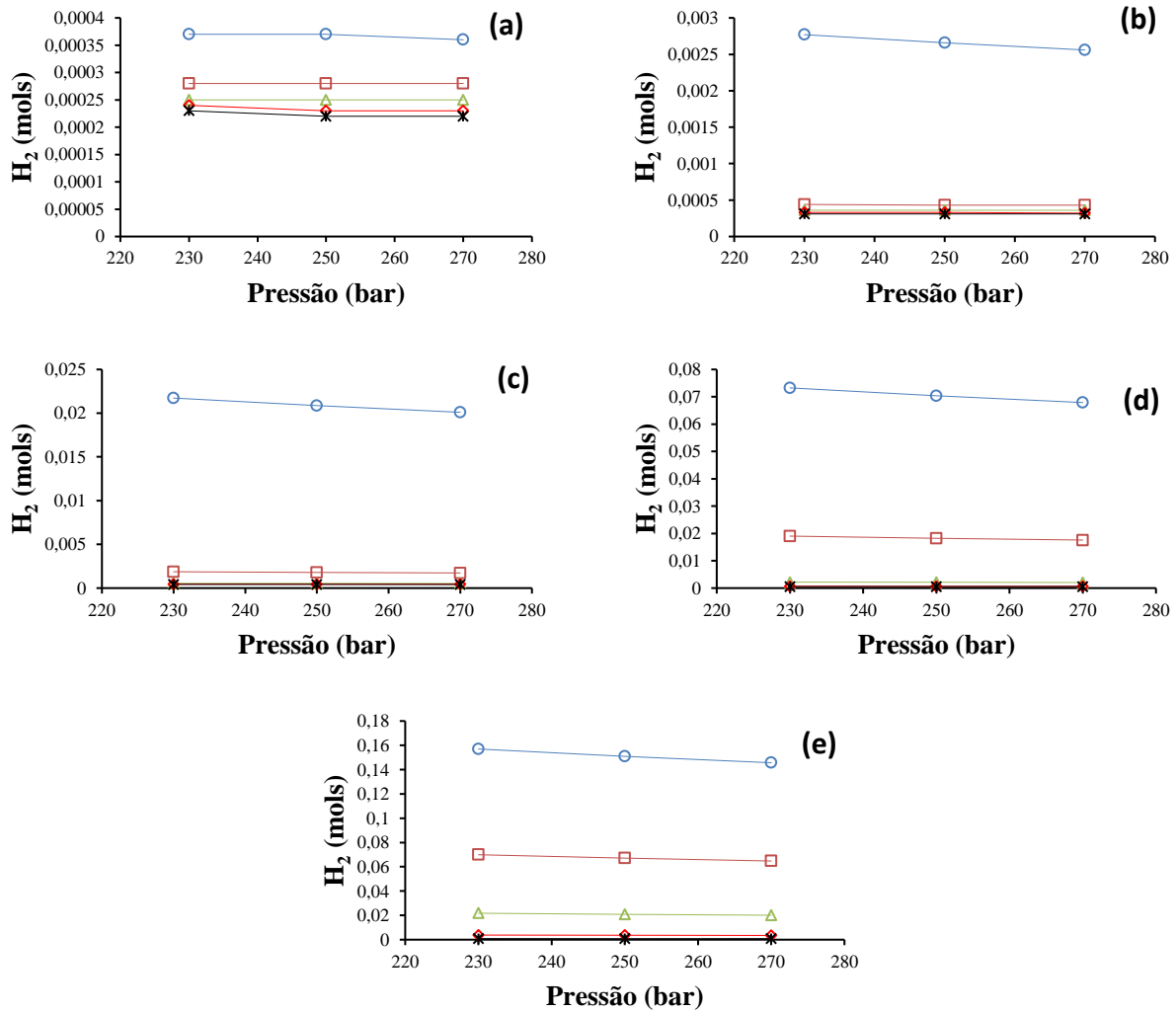
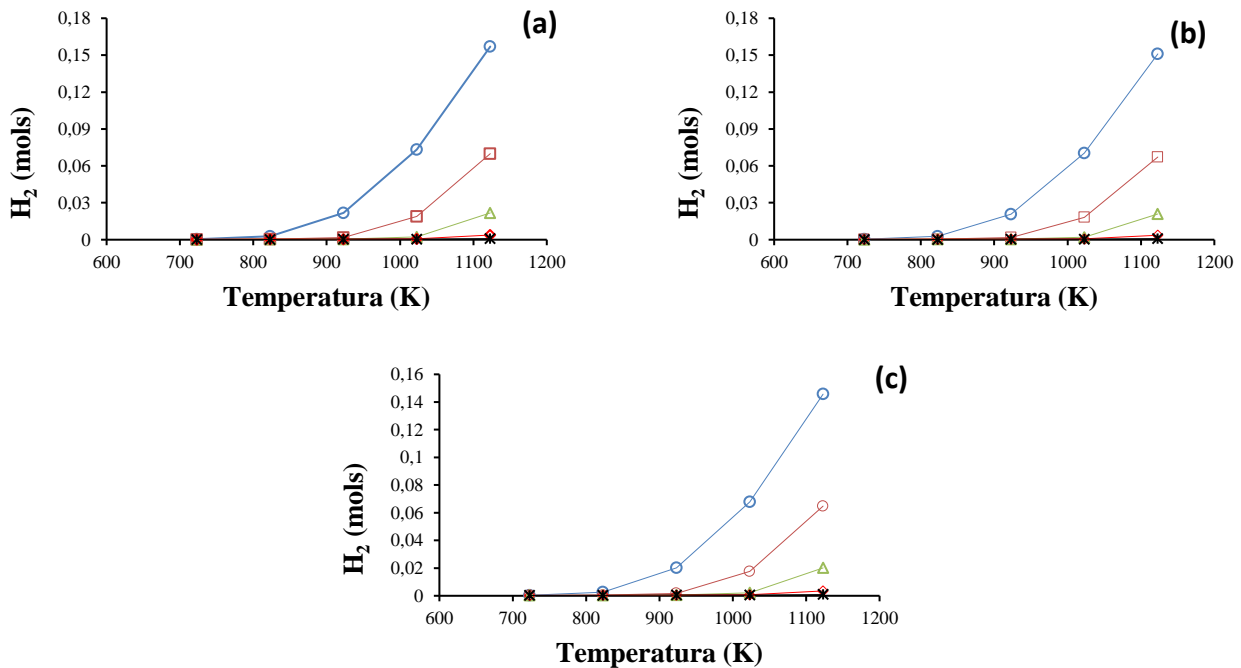


Figura 2 – Efeito da temperatura sobre a formação de H_2 ao longo da reação de SCWG do bagaço de cana de açúcar a diferentes pressões: (a) 230 bar, (b) 250 bar e (c) 270 bar e a diferentes mols de bagaço de cana na alimentação: —○— 0,50 mols, —□— 0,75 mols, —△— 1,00 mols, —◇— 1,25 mols e —*— 1,50 mols.



CONCLUSÃO

Nesse trabalho, um modelo computacional baseado em uma maximização da entropia em condições de pressão e entalpia constantes, através da implementação de um modelo na forma de uma programação não linear resolvida no software GAMS com auxílio do solver CONOPT, foi utilizado para avaliar as características termodinâmicas da produção de H_2 ao longo da reação de SCWG do bagaço de cana. Altas produções de hidrogênio foram atingidas para temperaturas elevadas e para baixas concentrações de bagaço de cana na alimentação. A pressão não demonstrou possuir influência significativa sobre a produção de H_2 dentro das condições testadas. O modelo termodinâmico proposto e utilizado se mostrou robusto e confiável na resolução desse tipo de problema, apresentando tempos computacionais inferiores a 1 segundo dentro de todas as simulações realizadas. Com base nos resultados apresentados, é possível observar que a produção de H_2 a partir da reação de SCWG do bagaço de cana apresenta viabilidade do ponto de vista termodinâmico, estudos futuros podem avaliar a viabilidade técnica, cinética e econômica desse processo, visando implementações em larga escala.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem ao financiamento do CNPq através do processo n° 402882/2016-4.

REFERÊNCIAS

BROOKE, A., KENDRICK D., MEERAUS A., RAMAN R.. GAMS- A User's Manual. In GAMS Development Corp.: Washington, DC, USA, 1996

CAO, W.; GUO, L.; YAN, X.; ZHANG, D.; YAO, X. Assessment of sugarcane bagasse gasification in supercritical water for hydrogen production. International journal of hydrogen Energy, v.43, p. 13711-13719, 2018.

FREITAS, A. C.D.; GUIRARDELLO, R. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. Int. J. of H. En., v. 39, p. 17969-17984, 2014.

FREITAS, A. C.D.; GUIRARDELLO, R. Oxidative reforming of methane for hydrogen and synthesis gas production: Thermodynamic equilibrium analysis. J. of Nat. Gas Chem., v. 21, p. 571-580, 2012.

FREITAS, Antonio Carlos Daltro de. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. 2015. 313 p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.

HOFSETZ, K., SILVA, M.A. Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption. Biomass and Bioenergy, v. 46, p. 564-573, 2012.

KRUSE A. Supercritical water gasification. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2 (2008) 415-437.

OSADA M, YAMAGUCHI A, HIYOSHI N, SATO O, SHIRAI M. Gasification of sugarcane bagasse over supported ruthenium catalysts in supercritical water. Energy & Fuels, 26 (2012) 3179-3186.

TAVASOLI, A; Barati, M; Karimi A. Sugarcane bagasse supercritical water gasification in presence of potassium promoted copper nano catalyst supported on γ -Al₂O₃. International Journal of Hydrogen Energy v. 41, p.174-180, 2016.

CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DURANTE A REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO DO GLICEROL UTILIZANDO ÁGUA SUPERCRTICA

Mitoura, J.¹, Vidotti, A.D.S.¹, Guirardello, R.², Freitas, A.C.D.^{1*}

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Brasil

² Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil

*acd.freitas@ufma.br

Palavras-chave: glicerol, hidrogênio, SCWG e maximização de entropia.

RESUMO

As preocupações com o meio ambiente juntamente do esgotamento de matéria-prima de origem fóssil, tem impulsionado esforços constantes para o desenvolvimento de tecnologias para a produção de combustíveis a partir de fontes renováveis de biomassa. Dentro deste contexto, o glicerol é uma fonte de biomassa importante, tendo em vista que é coproduto gerado da produção de biodiesel por meio de transesterificação e representa parcela considerável do volume final de produto formado. A gaseificação com água supercrítica (SCWG) do glicerol é uma alternativa viável para o tratamento desse composto com o intuito de obter produtos de alto valor agregado. Verificou-se a SCWG do glicerol variando as condições de temperatura (723-1123 K), pressão (240-280 bar) e composição de biomassa (0,23-0,48 % wt). Para obtenção dos dados da reação, o equilíbrio de fases foi verificado a condições de pressão (P) e entalpia (H) constantes utilizando a metodologia de maximização de entropia ($maxS$). Utilizou-se o software GAMS versão 23.9.5 para solucionar o problema de $maxS$ e assim obter o comportamento termodinâmico da reação. Os resultados para SCWG do glicerol indicam que a formação de hidrogênio é influenciada majoritariamente pelos efeitos da temperatura e composição de biomassa na alimentação, alcançando formação máxima de hidrogênio (0,25 mols) operando a altas temperaturas (1123 K) e baixas concentrações de biomassa na alimentação (0,23 % wt). A SCWG do glicerol apresenta comportamento levemente para todas as condições avaliadas.

1 INTRODUÇÃO

Há um aumento cada vez maior das preocupações com o meio ambiente, o que tem incitado a busca por um modelo socioeconômico mais sustentável. Um dos principais impasses a um desenvolvimento sustentável é a forte dependência do uso petróleo como principal matriz energética. Essa problemática tem elevado a demanda por combustíveis que apresentem baixos índices de emissão de poluentes com o intuito de diminuir a dependência na atual matriz energética mundial, os derivados de petróleo. Dentro desse âmbito, tem-se o biodiesel. O Biodiesel, uma mistura combustível proveniente da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal na presença de um catalisador em meio alcoólico (LÔBO et al., 2009).

O Brasil tem grande destaque mundialmente na produção de biodiesel, devido a sua vasta diversidade de espécies vegetais que podem ser usadas na produção deste biocombustível (PEITER et al., 2016). O glicerol é o coproduto gerado em maior quantidade, aproximadamente 10% do volume formado de biodiesel (DASARI *et al.*, 2005). Este subproduto possui inúmeras aplicações industriais, como em medicamentos, alimentos e indústria química de forma geral, no entanto, estas aplicações requerem a purificação do glicerol bruto. Como alternativa para o uso do glicerol gerado, tem-se o processo de gaseificação com água supercrítica (SCWG, do inglês *Supercritical Water Gasification*) com o intuito de converter o glicerol bruto em produtos de maior valor agregado. Os gases produzidos são uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono, metano e outros gases, sendo o hidrogênio o composto formado em maior quantidade. A composição do vapor formado está ligada às condições em que o processo é executado (FAAJ et al., 2005).

A gaseificação da glicose em água supercrítica pode ser utilizada como um bom modelo para representar a gaseificação de materiais celulósicos mais complexos (FREITAS, 2015). As Equações 1 e 2 apresentam as principais reações que ocorrem durante o processo de gaseificação da glicose (modelo representativo para muitos tipos de biomassa).



A SCWG apresenta como vantagem o fato de poder operar com a matéria prima sem que sejam necessários pré-tratamentos para remoção do conteúdo de umidade desta (AHMED et al., 2012), pois a elevada concentração de água favorece a formação de hidrogênio. Isso fica claro ao verificar que a adição de água favorece o deslocamento da reação de *water gas shift*, gerando assim mais hidrogênio.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar termodinamicamente a SCWG do glicerol por meio de um modelo formulado como uma programação linear baseado em maximização de entropia, a P e H constantes, e assim verificar a influência das condições operacionais sobre a formação dos componentes ao longo da reação. Os resultados obtidos serão avaliados com o intuito de investigar o comportamento da reação para a formação de hidrogênio, além do comportamento térmico por meio da temperatura de equilíbrio do processo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 FORMULAÇÃO DOS PROBLEMAS DE MAXIMIZAÇÃO DE ENTROPIA A P E H CONSTANTES

A metodologia apresentada neste trabalho, tem como base o critério de maximização de entropia ($maxS$). Sob condições de pressão (P) e entalpia (H) constantes,

o equilíbrio pode ser determinado pelo máximo da entropia (CASTIER, 2009). A abordagem do equilíbrio de fases como um problema de maximização de entropia é interessante para determinação da temperatura de equilíbrio do sistema principalmente em reações exotérmicas (FREITAS; GUIRARDELLO, 2012).

Um problema de maximização de entropia pode ser descrito como o apresenta na Equação 3. Para a solução deste problema, quatro restrições devem ser respeitadas, estas são a não negatividade do número de mols (Eq. 4), a conservação do número de mols (Eq. 5), a conservação de átomos (Eq. 6) e a manutenção da entalpia do sistema (Eq. 7).

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \bar{S}_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \bar{S}_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \bar{S}_i^s \quad (3)$$

$$n_i^k \geq 0 \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^{NF} n_i^k = n_i^o, i = 1, \dots, NC \quad (5)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{m_i} \left(\sum_{i=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{m_i} n_i^o, m = 1, \dots, NE \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} \left(n_i^g H_i^g + n_i^l H_i^l + n_i^s H_i^s \right) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^o H_i^o = H^0 \quad (7)$$

Para obtenção dos coeficientes de fugacidade dos componentes do sistema, utilizou-se a equação do virial truncada no segundo termo (Eq.8).

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_j^m y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (8)$$

Esta metodologia foi validada anteriormente por Freitas (2012) ao avaliar a formação de hidrogênio utilizando diferentes fontes de biomassa.

Os resultados para o problema de *maxS* foram obtidos através de simulações no software GAMS versão 23.9.4, com auxílio do solver CONOPT para calcular o problema do equilíbrio de fases dadas as restrições impostas (não negatividade do número de mols e balanço de átomos). A reação foi caracterizada para a formação de hidrogênio avaliando temperaturas entre 728 a 1128 K, pressões na faixa de 240 a 260 bar e alimentação de glicerol variando entre 0,24 a 0,48% em fração mássica na alimentação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos das simulações para a SCWG do glicerol realizadas no GAMS para a formação de hidrogênio e temperatura de equilíbrio

do sistema para as respectivas condições de temperatura, pressão e composição de biomassa na alimentação. Nota-se que a formação de hidrogênio é favorecida com o aumento da temperatura e da fração água/glicerol na alimentação. Esse fato justificado ao verificarmos a Equação 1, pois o aumento de água na alimentação favorece o deslocamento para a formação de hidrogênio. Estes resultados estão de acordo com o previsto segundo o modelo de Lu et al. (2006), onde estes afirmam que no processo de gaseificação de biomassa com água supercrítica, a formação de gases é uma função inversa da concentração de biomassa na alimentação e é diretamente proporcional ao aumento da temperatura do sistema.

A Figura 1 apresenta graficamente os resultados apresentados na Tabela 1 para o comportamento da formação de hidrogênio como função da temperatura, para todas condições de pressão e composição avaliadas. Analisando a Figura 1, verifica-se que a formação de hidrogênio ao longo da reação apresenta grande variabilidade para a temperatura e para a composição de alimentação e baixa variabilidade para a pressão de reação.

Tabela 1 – Resultados para a formação de hidrogênio e a temperatura de equilíbrio do sistema ao longo da SCWG do glicerol.

Pressão(bar)	240			260			280		
Glicerol (%wt)	0,24	0,38	0,48	0,24	0,38	0,48	0,24	0,38	0,48
Temperatura(K)	H ₂ (mols)								
723	3,5E-03	3,2E-04	2,6E-04	3,4E-03	3,1E-04	2,6E-04	3,3E-03	3,1E-04	2,6E-04
823	2,3E-02	6,9E-04	3,8E-04	2,2E-02	6,7E-04	3,8E-04	2,1E-02	6,6E-04	3,7E-04
923	7,1E-02	9,4E-03	6,3E-04	6,8E-02	9,0E-03	6,2E-04	6,6E-02	8,7E-03	6,1E-04
1023	1,5E-01	4,5E-02	5,8E-03	1,4E-01	4,3E-02	5,6E-03	1,4E-01	4,2E-02	5,4E-03
1123	2,4E-01	1,2E-01	3,6E-02	2,3E-01	1,1E-01	3,5E-02	2,2E-01	1,1E-01	3,3E-02
	T _{eq}								
723	497,161	400,568	393,957	497,178	401,491	394,885	497,194	402,347	395,748
823	610,355	427,104	405,924	610,444	427,691	406,896	610,524	428,252	407,799
923	716,919	548,729	422,721	717,134	548,764	423,657	717,326	548,795	424,529
1023	819,042	665,371	520,205	819,387	665,499	520,224	819,695	665,613	520,241
1123	919,066	772,327	643,302	919,502	772,584	643,394	919,891	772,815	643,477

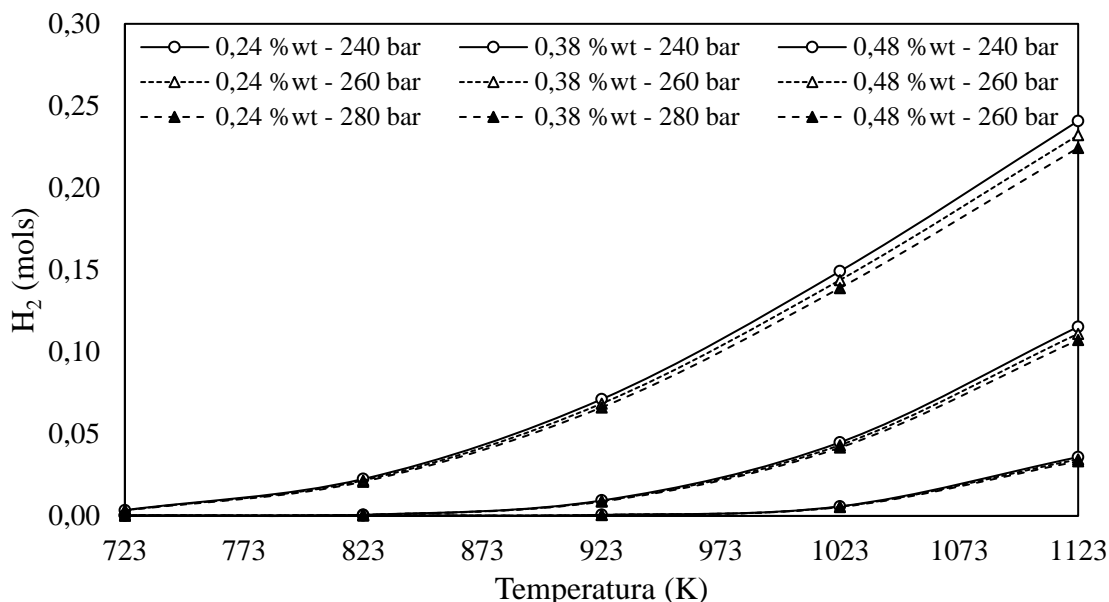
Com base nesses resultados, é possível inferir que a pressão é um parâmetro de baixa influência para a formação de hidrogênio, tendo em vista que a formação de hidrogênio é reduzida em 0,75% quando a pressão aumenta de 240 para 280 bar, este resultado é evidente segundo os dados apresentados na Figura 1 e na Tabela 1 para a temperatura de 923 K. Resultados similares para os efeitos de pressão e da composição sobre a formação de hidrogênio ao longo da reação de SCWG do glicerol são reportadas por Castello e Fiori (2011).

Avaliando os resultados da Tabela 1 para a temperatura de equilíbrio, nota-se que esta apresenta comportamento decrescente com o aumento da composição de biomassa na alimentação, tendo em vista que este parâmetro diminui em 20,5% variando a

concentração inicial de biomassa do menor para o maior valor em análise. Esse resultado é um indicativo de que as reações que levam ao consumo do glicerol ao longo da reação de SCWG são essencialmente endotérmicas.

A elevação da temperatura inicial do sistema implica na elevação da temperatura de equilíbrio, um resultado semelhante ao apresentado por Freitas e Guirardello (2012) para a gaseificação da glicose e celulose. Dessa forma, é possível inferir que a SCWG do glicerol apresenta comportamento endotérmico para as condições reacionais analisadas neste trabalho.

Figura 1 – Formação de hidrogênio ao longo da SCWG do glicerol em função da temperatura para condições fixadas de composição de biomassa na alimentação e pressão.



CONCLUSÕES

Ao fim desta análise, conclui-se que para obtenção de maiores índices de formação de hidrogênio ao longo da SCWG do glicerol, deve-se operar a altas temperaturas iniciais e baixas concentrações de biomassa na alimentação. Dentro dessas condições, a máxima formação de hidrogênio obtida foi igual a 0,25 mols operando a temperatura de 1123 K e composição mássica de glicerol na alimentação de 0,235 wt%. A pressão não apresentou influência significativa para os resultados apresentados dentro das condições verificadas, tanto para a produção de hidrogênio quanto para as temperaturas de equilíbrio dos sistemas estudados. A temperatura de equilíbrio do sistema apresentou comportamento crescente com o aumento da temperatura inicial de reação e da razão água/glicerol utilizada na alimentação, dessa forma, a reação de SCWG do glicerol apresentou comportamento endotérmico para todas as condições avaliadas. Com base nos resultados obtidos, verificou-se que a reação de SCWG do glicerol pode se apresentar como uma rota viável para produção de hidrogênio utilizando como substrato o glicerol bruto oriundo da reação de transesterificação para produção de biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brasil (Processo: 402882 / 2016-4).

REFERÊNCIAS

AHMED, Tigabwa Y. et al. Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2304-2315, 2012.

CASTELLO, Daniele; FIORI, Luca. Supercritical water gasification of biomass: Thermodynamic constraints. **Bioresource technology**, v. 102, n. 16, p. 7574-7582, 2011.

CASTIER, Marcelo. Solution of the isochoric–isoenergetic flash problem by direct entropy maximization. **Fluid Phase Equilibria**, v. 276, n. 1, p. 7-17, 2009.

DASARI, Mohanprasad A. et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1-2, p. 225-231, 2005.

FAAJ, A. et al. Novas Tecnologias para os Vetores Modernos de Energia da Biomassa. **Uso da Biomassa para produção de Energia na Indústria Brasileira. Campinas: UNICAMP**, 2005.

FREITAS, A. C. D. et al. Supercritical water gasification of glucose and cellulose for hydrogen and syngas production. **Chemical Engineering Transactions**, 2012.

FREITAS, A. C. D. Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2012, 313p.

FREITAS, A. C. D. Análise termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, São Paulo, 2015, 313p.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. Biodiesel: quality parameters and analytical methods.= Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

LU, Y. J. et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 7, p. 822-831, 2006.

PEITER, Gabrielle Caroline et al. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016.

INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA EM UMA PLANTA DE BIODIESEL VIA ANÁLISE PINCH

Guimarães, E. E. X. F.*¹, Maciel Filho, R.², Figueroa, J. E. J.¹

¹*Universidade Federal do Maranhão, Curso de Engenharia Química*

²*Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química*

**emilioguimaraesf@hotmail.com*

Palavras-chave: biodiesel, análise pinch, integração energética.

RESUMO

O processo de produção de biodiesel por transesterificação apresenta um alto consumo energético. O objetivo deste estudo é contribuir com a literatura acerca do reaproveitamento de energia disponível na planta e consequente redução de utilidades a partir do emprego da análise Pinch. Para tanto, uma planta convencional de biodiesel (processo de transesterificação) foi simulada no software Aspen Plus v8.8, visando obter resultados satisfatórios de temperatura e calor liberado após a passagem por trocadores de calor. Análises comparativas neste trabalho apresentaram um potencial de redução de 76,14% e 100,00% no consumo de utilidades para as correntes quentes e frias, respectivamente.

1 INTRODUÇÃO

O uso do biodiesel visa reduzir a dependência do diesel fóssil, largamente empregado no setor automobilístico e industrial e responsável por uma elevada emissão de gases que contribuem para o efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO₂), óxidos de enxofre (SO_x), entre outros, gerando impactos socioambientais negativos. Não obstante, grandes economias globais como Alemanha e França não dispõem de vastas reservas de petróleo, o que atenta contra a segurança energética, no que se refere a abastecimento interno, desses países e os expõem a eventuais déficits, propositais ou não, na oferta do produto (FERES, 2010).

Os biocombustíveis são produzidos a partir de uma ampla variedade matéria-prima vegetal e animal. O Brasil, como forte produtor de grãos, gera uma grande e contínua quantidade de biomassa, tornando-o um exportador em potencial desta tecnologia. Em 2016, o país exportou mais de 11,8 milhões de toneladas de óleo de soja (COTINI et al., 2018).

Trabalhos como os de Plesu et al. (2015) e Quelhas (2012) que objetivaram a otimização energética apresentaram fluxogramas e etapas convencionais para a produção de biodiesel. O emprego de colunas de destilação para separação e purificação de produtos, trocadores de calor visando atender condições ótimas em reatores ou resfriamento antes de adentrar em colunas de extração líquido-líquido implicam em um elevado potencial de reaproveitamento de energia em plantas de produção de biodiesel, o que instiga a abordagem da otimização topológica via integração energética nestas

plantas. Isto, aliado ao elevado custo da produção (cerca de 1,5 a 3 vezes superior ao diesel), fazem da busca por condições ótimas na produção uma etapa fundamental. (KIANIMANESH et al., 2017).

A análise Pinch tem seu desenvolvimento majoritariamente atribuído a Linnhoff March, e consiste na identificação de um ponto ótimo (ponto Pinch ou de estrangulamento) entre as correntes quentes e frias do processo, esperando-se obter o máximo reaproveitamento de calor, reduzindo, assim, o consumo com utilidades. (KEMP, 2007).

Com o objetivo de contribuir com a literatura atual acerca da redução energética em plantas de biodiesel, este trabalho propõe-se a aplicar a tecnologia Pinch em uma planta de produção de biodiesel por transesterificação simulada, analisando os potenciais de reaproveitamento energético e de redução de utilidades.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SIMULAÇÃO

Neste trabalho utilizou-se o software AspenPlus v8.8, da empresa AspenTech, em parceria com o Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. O software foi empregado para realizar a simulação de uma planta de biodiesel por transesterificação. O modelo NRTL (Non-Random Two Liquid) foi selecionado para gerar os cálculos de equilíbrio termodinâmico, com auxílio do modelo UNIFAC para estimativas complementares. Nesta simulação, empregou-se a trioleína como óleo vegetal, metanol como o álcool de cadeia curta responsável pela quebra da molécula de triglicerídeo, hidróxido de sódio (NaOH) como agente catalisador, e ácido fosfórico (H₃PO₄) para a reação de neutralização.

Uma vazão de 1050 kg/h de óleo vegetal a 26 °C foi aquecida através do trocador de calor TROC1 até a temperatura de 60 °C. Isso foi feito com a mistura inicial de 115,71 kg/h de metanol com 50 kg/h de NaOH, aquecendo a solução até esta mesma temperatura. Estes aquecedores, denominados TROC1 e TROC2, foram utilizados de modo a gerar as melhores condições reacionais dentro do reator de transesterificação. A Equação 1 apresenta a equação química inserida para o reator.



A seguir, a solução foi enviada a uma coluna de destilação, originando como produto de topo o metanol que será reciclado para adentrar novamente no reator. Como componente de fundo, o oleato de metila (biodiesel), glicerol e demais componentes indesejados seguem para uma coluna de extração líquido-líquido, adotando-se 50 kg/h de água como solvente. O produto de topo do extrator, contendo principalmente biodiesel e óleo vegetal não reagido, é enviado a um trocador de calor, TROC3, visando obter as melhores condições operacionais dentro da segunda coluna de destilação, responsável por separar o biodiesel como destilado e óleo vegetal como produto de fundo.

Ainda, o produto de fundo do extrator, contendo água, glicerina e NaOH é enviado a um reator de neutralização que obedece a equação química apresentada na Equação 2, onde receberá 61,30 kg/h de ácido sulfúrico (H₂SO₄), gerando água e sulfato de sódio (Na₂SO₄), que será enviado a um decantador de modo a separá-lo dos demais componentes. Por fim, glicerol e água são enviados a um trocador de calor, TROC4, visando adentrá-lo na coluna de destilação em condições que requeiram menor consumo energético dentro da coluna, aquecendo a solução de 50 °C a 95 °C. A glicerina foi então obtida como produto de fundo da coluna.



Componentes de interesse comercial, como o biodiesel e a glicerina, foram resfriados à temperatura de 35 °C pelos trocadores TROC7 e TROC8, respectivamente, visando seu armazenamento. O óleo vegetal que sai na corrente de fundo da segunda coluna é resfriado de 148 °C até a temperatura de 60°C (TROC6), possibilitando reciclá-lo para a corrente de óleo que adentra o primeiro reator no início do processo. Nesta simulação, obteve-se uma corrente com 99,80% de biodiesel e com vazão de 1036 kg/h.

2.2 INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA

Visando a integração energética via análise Pinch, selecionou-se os alvos energéticos, que consistem em correntes quentes e frias oriundas de equipamentos excepcionalmente desenhados para a finalidade de troca térmica. A Tabela 1 apresenta os alvos selecionados com seus respectivos equipamentos associados, valores médios de capacidade calorífica (Cp) e entalpia (H). Selecionou-se um $\Delta T_{\text{mín}}$ de 10 °C por convenção, significando que a diferença mínima entre as correntes que passam pelo trocador de calor respeita esta restrição. Esta metodologia pode ser observada em Kemp (2007).

Tabela 1 – Alvos energéticos.

Correntes			T _{in}	T _{in} *	T _{out}	T _{out} *	$\dot{m}C_{p\text{médio}}$	H
Tipo	n°	Equipamento	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(kW/°C)	(kW)
Frias	1	TROC1	25,00	30,00	60,00	65,00	0,59	20,57
	2	TROC2	27,00	32,00	60,00	65,00	0,18	5,85
	3	TROC3	54,00	59,00	125,00	130,00	0,66	47,03
	4	TROC4	50,00	55,00	95,00	100,00	1,18	53,27
Total de utilidades quentes (kW):						126,72		
Quentes	5	TROC5	325,00	330,00	60,00	65,00	0,03	9,17
	6	TROC6	148,00	153,00	35,00	40,00	0,63	71,03
	7	TROC7	262,00	267,00	35,00	40,00	0,07	16,28
Total de utilidades frias (kW):						96,48		

Os valores de temperatura de entrada (T_{in}*) e saída (T_{ou}*) representam as temperaturas corrigidas pelo $\Delta T_{\text{mín}}$. A Equação 3 apresenta a expressão utilizada para esta finalidade, exemplificando-a com a temperatura de entrada. Os dados de entalpia (H) foram fornecidos pelo simulador, bem como as temperaturas não corrigidas. Não apresentando mudança de fase em nenhum dos trocadores listados, a Equação 4 apresenta a expressão matemática para o cálculo da entalpia, bem como a consideração de que as

capacidades caloríficas se mantem constante. Sendo assim, a Equação 5 assume o termo de $C_{p\text{médio}}$, uma média entre as capacidades caloríficas de entrada e saída das correntes.

$$T_{in}^* = T_{in} + \frac{\Delta T_{\text{mín}}}{2} \quad (3)$$

$$H = \dot{m}C_p\Delta T \quad (4)$$

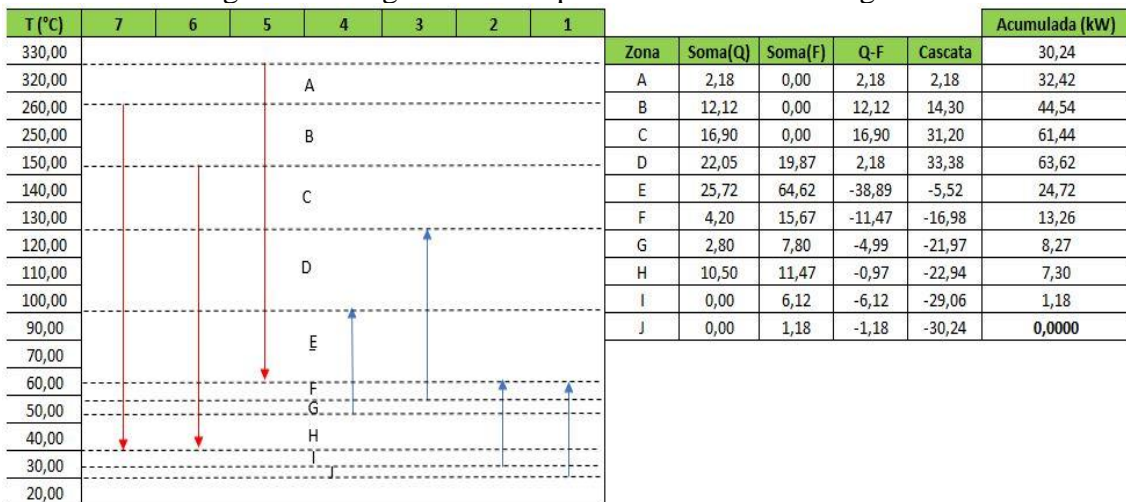
$$C_{p\text{médio}} = \frac{(C_{p\text{entrada}} - C_{p\text{saída}})}{2} \quad (5)$$

A partir do método algébrico, também conhecido como problema tabela elaborado para a análise Pinch por Linnhoff et al. (1978), os diagramas de temperatura e cascata energética foram construídos em prol da determinação do ponto de estrangulamento onde ocorrerá a máxima eficiência na troca térmica. Os cálculos desta etapa foram realizados com auxílio do software Microsoft Excel 2016.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o diagrama de temperaturas, construído a partir da Tabela 1 e representando a variação de temperatura nas correntes, enumeradas de 1 a 7, e separando-as por zonas que variam das letras “A” a “J”.

Figura 1 – Diagrama de temperaturas e cascata energética.



Na Figura 1, os potenciais energéticos de cada zona foram então calculados a partir da Equação 4 e alocados nas colunas “Soma(Q)” e “Soma(F)” para as correntes quentes e frias, respectivamente. A coluna “Acumulada”, então, apresenta uma soma destes potenciais, objetivando atingir um ponto em que a diferença entre o potencial de uma zona superior com respeito a uma inferior seja nula, representando o ponto Pinch onde ocorrerá a máxima eficiência na troca térmica para o sistema.

Ainda, como se nota na Figura 1, o ponto de estrangulamento foi identificado na zona “J”. A existência deste ponto satisfaz o critério de aplicação da tecnologia Pinch ao

processo. Assim, infere-se que a temperatura Pinch para as correntes quentes é de 30 °C, enquanto para as correntes frias é de 20 °C.

Ainda, observa-se na acumulada que os valores mínimos para as utilidades quentes e frias para o processo após a integração energética foram 30,24 kW e 0,00 kW, respectivamente, indicando que todas as correntes frias puderam ser esgotadas energeticamente, dispensando o uso de utilidades. Com respeito aos valores de utilidades disponibilizados na tabela 1, ou seja, sem integração energética, observa-se uma redução de 76,14% de utilidades para as correntes e de 100% para as correntes frias.

CONCLUSÕES

A aplicação da técnica de integração energética via análise Pinch na planta de biodiesel foi possível, uma vez que o processo apresentou um ponto de estrangulamento na zona “H”, representando a zona onde a troca térmica é ótima. Após a integração, obteve-se uma redução de utilidades de 76,14% para as correntes quentes e 100,00% para as correntes frias, o que representa uma elevada redução de custos com utilidades, em termos quantitativos, e uma grande potencialidade para a aplicação em processos de biodiesel similares.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

REFERÊNCIAS

BRUNET, R.; BOER, D.; GUILLÉN, G. Reducing the cost, environmental impact and energy consumption of biofuel processes through heat integration. **Chemical Engineering Research and Design**, 93, p.203-212, 2015.

COTINI, E.; GAZZONI, D.; ARAGÃO, A.; MOTA, M.; MARRA, R.; Parte 1: COMPLEXO SOJA – Caracterização e Desafios Tecnológicos. In: **SÉRIE DESAFIO DO AGRONEGÓCIO BRASILEIRO (NT1)**, Embrapa, 2018.

FERES, P. F. D. **Os biocombustíveis na matriz energética alemã: possibilidades de cooperação com o Brasil**. Brasília: FUNAG 2010, 297p.

KIANIMANESH, H. R.; AGHDAM, F. A.; DERAKHSHAM, M. V. Biodiesel production from vegetable oil: Process design, evaluation and optimization. **Polish Journal of Chemical Technology**, 19, p.49-55, 2017.

KEMP, I. C. **Pinch Analysis and Process Integration: a user guide on process integration for the efficient use of energy**. USA: Elsevier 2007, 415p.

LINNHOFF, B.; FLOWER, J. Synthesis of heat exchanger networks: I. Systematic generation of energy optimal networks. **AIChE Journal**, 24, p.633-642, 1978.

PLESU, V.; PUIGCASAS, J. S.; SURROCA, G. B.; BONET, J.; RUIZ, A. E. B.; TULUC, A.; LLORENS, J. Process intensification in biodiesel production with energy reduction by pinch analysis. **Elsevier**, 79, p.273-287, 2015.

QUELHAS, T. J. S. S. S. Otimização energética na produção de biodiesel. **Trabalho de Conclusão de Curso**, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Rio de Janeiro, 2012, 80p.

POSSIBILIDADE DO CRUZAMENTO DA FRONTEIRA DE DESTILAÇÃO APLICANDO MODELAGEM DE EQUILÍBRIO COM E SEM CORREÇÃO POR EFICIÊNCIA NA CONSTRUÇÃO DE MAPAS DE CURVAS RESIDUAIS

Pedrosa, J. M.¹, Silva, W. C.¹, Braga, N. P.¹, Rossi, A. S.*¹

¹ *Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia Química*

**arleyrossi@ufam.edu.br*

Palavras-chave: mapas de curvas residuais, modelagem, termodinâmica

RESUMO

Os mapas de curvas residuais podem ser utilizados como uma estimativa preliminar de prováveis produtos que serão obtidos após a destilação de uma dada mistura. O objetivo deste trabalho foi calcular curvas residuais aplicando modelos de equilíbrio com e sem correção por eficiência. Os valores de eficiência foram determinados pelas correlações de Barros & Wolf. Aplicando o modelo de equilíbrio com e sem correção por eficiência, ocorreu um desvio médio entre as curvas da ordem de 3,67% para o caso de estudo formado pela mistura não ideal etanol-água-acetona. Então, a utilização de diferentes modelagens resulta em diferentes regiões de destilação, podendo levar a conclusões equivocadas a cerca do produto obtido e da possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação.

1 INTRODUÇÃO

O método de separação mais utilizado na indústria química é o processo de destilação. E o mapa de curvas residuais é uma ferramenta bastante utilizada nos projetos de destilação. Esses diagramas representam a variação da composição da fase líquida com o tempo em um processo de destilação (DOHERTY; PERKINS, 1978). Diagramas residuais podem ser empregados na seleção do melhor solvente de arraste para determinado arranjo de colunas de destilação (PERRY; GREEN, 2007). Estes diagramas são geralmente apresentados para misturas ternárias, onde cada componente é localizado no vértice do triângulo e as curvas residuais podem ser visualizadas no campo bidimensional. Curvas residuais são geralmente calculadas aplicando a suposição de equilíbrio de fases. Contudo, sabe-se que o modelo de equilíbrio é uma suposição hipotética que dificilmente pode ser alcançada num processo real de destilação.

Uma maneira simples de corrigir a suposição de equilíbrio de fases é a consideração de valores de eficiência que são calculados por correlações específicas. Barros e Wolf (1997) propuseram correlações para o cálculo de valores de eficiência que levam em conta parâmetros importantes de transferência de massa e calor. O procedimento utilizado pelos autores consistiu em perturbar os valores de eficiência, através de simulação, e observar a resposta em função de determinados parâmetros da mistura como condutividade térmica, densidade, capacidade calorífica e viscosidade.

Sabe-se que a modelagem com correção pela eficiência leva em conta parâmetros referentes a transferência de massa e energia então estima-se que essa modelagem consegue prever com maior eficácia as trajetórias líquidas dos componentes assegurando com maior precisão os dados do sistema. Reis et al. (2006) utilizaram as correlações de Barros e Wolf (1997) com o objetivo de comparar os resultados gerados pelo modelo de equilíbrio corrigidos pela correlação com os resultados gerados utilizando a modelagem de não equilíbrio. Junqueira et al. (2012) utilizaram as correlações de Barros e Wolf (1997) para avaliar um processo de produção de bioetanol por destilação convencional e extrativa. Visto que a modelagem de não equilíbrio pelas equações de Maxwell-Stefan eleva o tempo computacional, as correlações Barros e Wolf (1997) diminuí o esforço computacional na realização de simulações.

A presença de fronteiras de destilação é uma característica importante das curvas residuais. Trata-se de uma trajetória líquida de composição, com a característica de dividir o diagrama em diferentes regiões de destilação tornando impossível a obtenção de todos os componentes puros. Desta forma, a fronteira de destilação também sofre modificações em sua trajetória quando modelos diferentes são aplicados em sua construção. Springer et al. (2002 e 2003) colocaram a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação quando modelos de não equilíbrio baseados na equação de Maxwell-Stefan são utilizados no cálculo das curvas residuais. Mais recentemente Malinen e Tanskanen (2009) desenvolveram um trabalho onde testaram diversos arranjos complexos de colunas de destilação para separação de várias misturas ternárias dentre elas acetona-clorofórmio-benzeno onde observaram que dependendo do arranjo de colunas de destilação poderia ocorrer o cruzamento de fronteira de destilação sempre do seu lado côncavo em direção ao lado convexo.

O objetivo principal desse trabalho foi verificar a sensibilidade de curvas residuais, bem como a possibilidade de cruzamento de fronteiras de destilação, aplicando diferentes modelagens no cálculo das mesmas. Foi empregado o caso de estudo da mistura etanol água utilizando acetona como solvente dessa separação. Deste modo, os valores de correções pela eficiência foram calculados utilizando a correlação de Barros e Wolf (1997).

2 METODOLOGIA

O cálculo de curvas residuais utilizou a modelagem de equilíbrio com e sem correção por eficiência. Desta forma, as curvas residuais foram geradas utilizando um conjunto de equações diferenciais proposto por Castillo e Towler (1998) conforme Equação 1. O conjunto de equações envolve o termo de eficiência na equação original proposta inicialmente por Doherty e Perkins (1978) para descrever a variação da composição da fase líquida num processo de destilação simples.

$$\frac{dx_i}{d\xi} = E_i x_i (1 - K_i) \quad (1)$$

Cada curva residual foi obtida pela integração positiva e negativa da Equação 1 independente do valor de composição inicial do sistema. A fase líquida e vapor foram relacionadas utilizando a abordagem γ - ϕ tal como mostrada na Equação 2. Esta equação

foi simplificada admitindo que a fase vapor é ideal e que o fator de correção de Poynting é igual a 1,0 devidos as baixas pressões utilizadas no sistema (1 atm). A pressão de saturação foi calculada utilizando a equação de Antoine estendida e os parâmetros dos componentes puros bem como, os parâmetros dos modelos de atividade foram retirados do banco de dados Dechema (1977).

$$x_i \gamma_i P_i^{sat} = y_i P \quad (2)$$

Os valores de eficiência foram calculados a fim de corrigir a suposição de equilíbrio entre as fases líquida e vapor utilizando a correlação de Barros e Wolf (1997) como apresentado na Equação 3.

$$E_i = 19.3727 \left(\frac{k_i D_i \rho_i M M_i}{c p_i \mu_i^2} \right)^{-0.10959} \quad (3)$$

Neste trabalho, as propriedades dos fluídos puros foram determinados para cada componente com correlações apresentadas em Perry e Green (2007).

Um programa computacional foi desenvolvido em linguagem Fortran para resolver o conjunto de equações diferenciais não lineares e para obter as curvas residuais com e sem correção por eficiência. O primeiro passo foi calcular a composição do vapor que está em equilíbrio com a composição líquida em uma dada temperatura através da abordagem γ - ϕ (Equação 2). A pressão total do sistema foi fixada em 101,3 kPa para o caso de estudo. O valor do termo de eficiência para Equação 1 foi definido como 1,0 utilizando a modelagem de equilíbrio e foi calculado utilizando a correlação de Barros e Wolf (1997) a fim de corrigir a suposição de equilíbrio. O conjunto de equações algébricas não lineares (Equação 2) foi calculado através de um algoritmo híbrido modificado de Powell e uma aproximação por diferenças finitas para o Jacobiano. O conjunto de equações diferenciais (Equação 1) foi integrado aplicando a técnica Runge-Kutta de várias ordens.

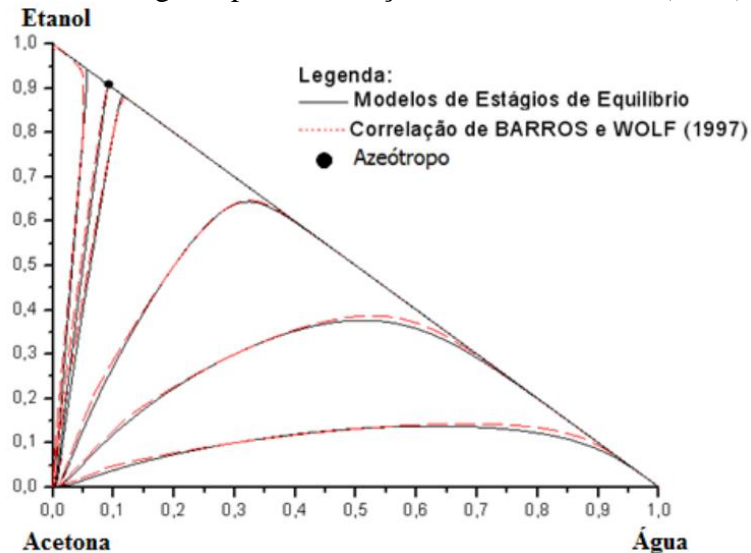
As fronteiras de destilação foram construídas a partir de composições líquidas relativamente próximas ao ponto azeotrópico da mistura. Por exemplo, para o sistema ternário acetona-clorofórmio-benzeno, é sabido que, existe apenas um azeótropo formado pela mistura binária acetona clorofórmio. Deste modo, toma-se uma concentração aleatória de acetona e clorofórmio fazendo a concentração de benzeno tender a zero, assim a fronteira de destilação é construída partindo-se desse valor inicial aleatório indo até a concentração de 100% de benzeno, ou seja, fazendo a concentração de clorofórmio e acetona tender a zero. Seguindo essa metodologia, as fronteiras destilação são entendidas como curvas residuais, como inicialmente afirmado por Doherty e Perkins (1978).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra as curvas residuais do caso de estudo da mistura etanol, água e acetona calculadas com modelo de estágios de equilíbrio com e sem correção por eficiência utilizando a correlação de Barros e Wolf (1997). O desvio relativo utilizando essas duas modelagens ficou em torno de 3,67%. Assim, a fronteira de destilação sofreu

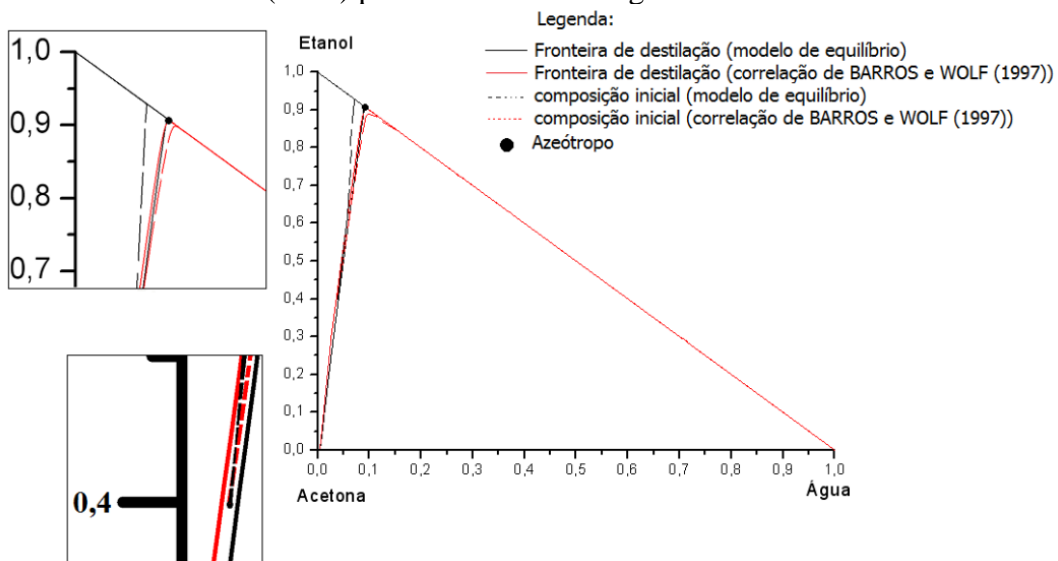
uma ligeira modificação a depender da modelagem aplicada. Desta forma, dependendo da concentração de alimentação na coluna de destilação pode se obter tanto etanol puro quanto água pura como produto de fundo desse processo independente da modelagem utilizada.

Figura 1 – Curvas residuais para mistura etanol-água-acetona calculadas com modelos de equilíbrio e corrigidas pela correlação de Barros e Wolf (1997).



A segunda fase do estudo visava investigar a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação (Figura 2). Para isso, calculou-se as trajetórias de composição líquidas com duas modelagens diferentes partindo-se de uma mesma composição inicial próxima à fronteira de destilação ($x_{\text{água}}=0,4038$ e $x_{\text{etanol}}=0,4$).

Figura 2– Análise da possibilidade de cruzamento das fronteiras de destilação calculadas com os modelos de equilíbrio e corrigidas pela correlação de Barros e Wolf (1997) para mistura etanol-água-acetona.



Constatou-se que as curvas calculadas com diferentes modelagens partiam do mesmo ponto inicial (vista expandida Figura 2) e apontavam para produtos diferentes a depender do modelo empregado. Para a modelagem de equilíbrio obteve-se etanol como produto de fundo, enquanto que o modelo corrigido pela correlação de Barros e Wolf (1997) apontou que o água seria o produto residual desse processo de destilação. Contudo, embora os modelos estejam predizendo produtos diferentes, a fronteira de destilação não foi cruzada, visto que a fronteira de destilação também se modificou a depender do modelo aplicado. Assim, trajetórias de composição permanecem na região delimitada pela sua respectiva fronteira de destilação impossibilitando, de qualquer maneira, o cruzamento da fronteira de destilação.

CONCLUSÃO

Observou-se que, para o caso de estudo avaliado formado pela mistura etanol-água-acetona tanto modelagem de equilíbrio quanto a modelagem corrigida pela eficiência de Barros e Wolf (1997) conseguiram descrever e exibir com clareza trajetórias líquidas de formação das curvas residuais da mistura. Foi realizado também um estudo utilizando modelagem de equilíbrio com e sem correção por eficiência, verificando a possibilidade do cruzamento da fronteira de destilação. Não foi observado o cruzamento da fronteira de destilação para a mistura avaliada e fica reiterado que fronteiras de destilação também são trajetórias de composição e deste modo, essas podem mudar seus caminhos de acordo com os modelos utilizados no cálculo das curvas residuais. Devido a sensibilidade da fronteira de destilação recomenda-se o uso da modelagem de equilíbrio corrigida por eficiência, pois esse modelo leva em conta parâmetros de transferência de massa e energia gerando dados mais precisos para o processo de destilação principalmente em regiões próximas a fronteira de destilação.

REFERÊNCIAS

BARROS, A.A. C.; WOLF, M.R. Validations of the non-equilibrium stage model and of a new efficiency correlation for non-ideal distillation process through simulated and experimental data. **European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, 1997.

CASTILLO, F. J. L.; TOWLER, G. P. Influence of multicomponent mass transfer on homogeneous azeotropic distillation. **Chem. Eng. Sci.**, v.53, n.5, p.963-976, 1998.

DECHEMA. Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt/Main, Germany, 1977.

DOHERTY, M. F.; PERKINS, J. D. On the dynamics of distillation process: I. The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures. **Chem. Eng. Sci.**, v.33, n.3, p.281-301, 1978.

JUNQUEIRA, T. L.; WOLFMACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Evaluation of Barros and Wolf efficiency correlations for conventional and extractive distillation columns in bioethanol production process. **Sep. Sci. Tech.** 47: 1031-1037, 2012.

MALINEN, I.; TANSKANEN, J. Thermally coupled side-column configurations enabling distillation boundary crossing. 1. An overview and a solving procedure. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48, 6387–6404, 2009.

PERRY, H. R.; GREEN, D. W. Perry's Chemical Engineers Handbook. 8a ed. McGraw Hill, 2007.

REIS, M.H.M.; BARROS, A. C.; MEIRELES, A.J. A.; WOLF, M.R. - Application of plate and component efficiency correlations in homogeneous azeotropic distillation processes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 5755-5760, 2006.

SPRINGER, P.A. M.; BAUR, R.; KRISHNA, R. Influence of interphase mass transfer on the composition trajectories and crossing of boundaries in ternary azeotropic distillation. **Sep. Purif. Technol.** 29, 1-13, 2002.

SPRINGER, P.A. M.; BAUR, R.; KRISHNA, R. Composition trajectories for heterogeneous azeotropic distillation in a bubble-cap tray column – Influence of mass transfer. **Chem. Eng. Res. Des.** 81, 413-426, 2003.

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA POLPA DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum schum*) DE UMA INDÚSTRIA DE MANAUS

**Melo, F.S.¹, Seixas, G. C.*¹, Santos, C.H.B.¹ Marinho, V.M. ¹, Cardoso, D.N.P.² e
Santos, W.G.¹**

¹Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Ciências Agrárias, Engenharia de Alimentos

²Universidade Federal do Pará, Faculdade de Tecnologia

* *cunhag241@gmail.com*

Palavras-chave: Cupuaçu, Reologia de Alimentos, Modelagem Reológica

RESUMO

No presente trabalho, foi realizada a análise do comportamento reológico da polpa integral de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum schum*), fornecidos por uma empresa local, com o objetivo de comparar os resultados obtidos com a literatura relacionada e com os parâmetros estabelecidos pela legislação. Os dados sobre a reologia da polpa de cupuaçu foram ajustados aos modelos reológicos de Bingham, Herschel-Bulkley, Ostwald-de-Waele e Casson. As polpas analisadas demonstraram características típicas de um fluido pseudoplástico, verificou-se que o modelo matemático que melhor se ajustou para descrever o perfil reológico das amostras foi o de *Herschel-Bulkley*, pois se obtiveram os maiores valores para o coeficiente de determinação (R^2), porém, todos os modelos avaliados mostraram-se convenientes no estudo deste tipo de fluido.

1 INTRODUÇÃO

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum schum*) é uma fruta amazônica muito popular pertencente ao gênero *Theobroma*, o mesmo que o Cacau (*T. cacao*), estes possuindo características semelhantes a exemplo das sementes, que podem ser utilizadas para a produção do chocolate ou no caso do cupuaçu, o “cupulate”. Esta espécie possui ampla empregabilidade na tecnologia de alimentos, podendo serem beneficiadas desde o epicarpo até o endocarpo, sendo utilizados na produção de polpas congeladas, doces, geleias, bebidas e biocombustível (Albis *et al.*, 2014; Cavalcante, 1991; Ministério da educação, 2007).

O estudo reológico das frutas tropicais amazônicas é importante para que a biodiversidade regional possa ser explorada de forma consciente e lucrativa, a fim de melhorar a economia local e estimular os pequenos e médios produtores a investirem nas espécies disponíveis. Cada espécie possui particularidades, demandando assim conhecimentos sobre suas características tanto in natura, quanto como minimamente processados, para que estas sejam processadas com eficiência e atendam as necessidades e exigências do mercado consumidor local e externo.

Este trabalho tem como objetivo descrever o comportamento reológico da polpa de cupuaçu e determinar o modelo que melhor caracteriza este perfil a partir do fruto para que possam ser estabelecidos padrões de produção, armazenamento e distribuição, ajudando no processo de industrialização destes produtos que são utilizados como matéria-prima na formulação de bebidas, doces, sorvetes e outros.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de polpa de cupuaçu foram disponibilizadas por uma empresa local de polpas de frutas, na forma congelada. Estas foram armazenadas no laboratório de processos de separação / UFAM, para posterior análise no laboratório de reologia, localizada na faculdade de tecnologia/ UFPa.

2.2 ANÁLISES REOLÓGICAS

As amostras das polpas de fruta obtidas foram descongeladas em banho térmico modelo Thermo Fisher Haake DC50–k35 e em seguida separados em diferentes frascos e identificadas conforme a sequência de obtenção no experimento. Para a determinação da viscosidade dinâmica utilizou-se um Viscosímetro rotacional (HAAKE Viscotester modelo VT 550), como mostra a Figura 3. O equipamento possui diferentes modelos de spindles, que possuem variação geométrica conforme a viscosidade de cada fluido. Para essa pesquisa foi utilizado a configuração cilindros coaxiais copo SV e cilindros SV1, as amostras foram inseridas no viscosímetro, na qual foi programada uma temperatura constante de 28°C. Para a obtenção das curvas de fluxo reológicas e obtenção dos modelos reológicos de fluidos não newtonianos das polpas, utilizou-se a metodologia das curvas de fluxo, isto é: Curva ascendente – Rampa de aumento de taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) de 0 a 600 s⁻¹ em 180 s

Os valores de tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade aparente foram ajustados a modelos reológicos independentes do tempo de, Bingham, Herschel-Bulkley e Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) como mostra a Equação 1, 2, 3 e 4 sendo utilizado para isso o próprio software computacional do equipamento (Thermo Scientific™ HAAKE™ RheoWin™ Measuring and Evaluation Software).

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 + K \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

$$\tau^{0,5} = \tau_0^{0,5} + K(\dot{\gamma})^{0,5} \quad (4)$$

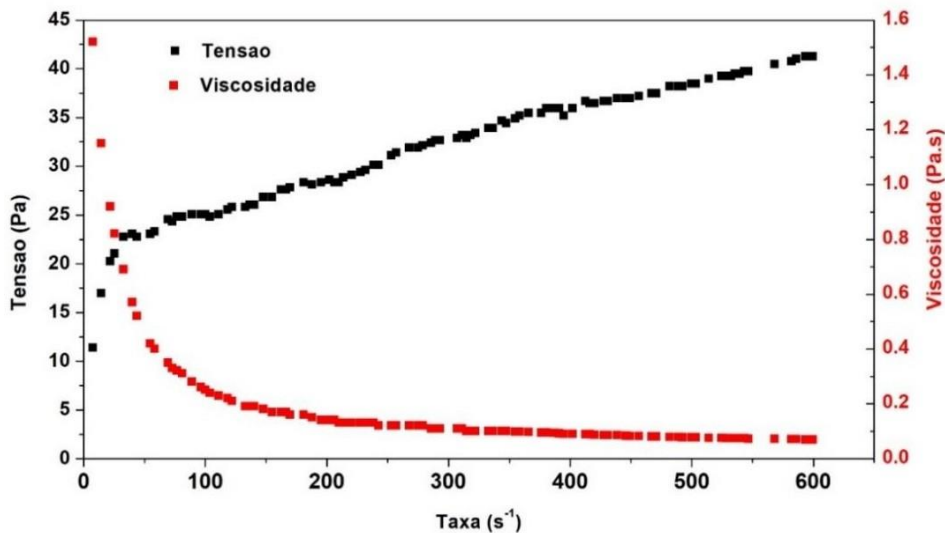
A Equação 1 e referente ao modelo de Bingham tem como parâmetros: Tensão limite de escoamento (τ_0), Viscosidade plástica (η_p). A Equação 2 e referente ao modelo de Herschel-Bulkley seus parâmetros são: Tensão limite de escoamento (τ_0) Índice de

consistência (K) Índice de comportamento (n). A Equação 3 o modelo de Ostwald-de-Waele seus parâmetros: Índice de consistência (K) Índice de comportamento (n). E a Equação 4 o modelo de Casson seus parâmetros Tensão limite de escoamento (τ_0) Índice de consistência (K)

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios reológicos para a polpa de cupuaçu foram realizados e o comportamento reológico relacionado a tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento pode ser observado na figura 1, abaixo:

Figura 1 – Curva do Fluxo de Tensão de Cisalhamento e Curvas de Fluxo de viscosidade aparente VS taxa de cisalhamento da polpa de Cupuaçu.



Na Figura 1, pode-se observar comportamento típico de um fluido não newtoniano com característica de pseudoplástico, devido ao fato de que para uma mesma taxa de cisalhamento, têm-se diferentes valores de tensão de cisalhamento para a polpa de cupuaçu.

Desvios nesse comportamento podem ser causados por conta da quebra da estrutura molecular inicial do fluido quando este é submetido ao cisalhamento (Costa et al, 2018). Observa-se, ainda, que a polpa apresentou valores de tensão de cisalhamento justificado pela concentração de sólidos totais. Observou-se o crescimento da tensão de cisalhamento a medida que a taxa de cisalhamento aumentava, este comportamento justifica-se por conta das polpas de frutas em sua maioria serem sistemas bifásicos e apresentarem características de um fluido pseudoplástico, necessitando de uma tensão residual para que se inicie o fluxo de escoamento (de Oliveira et al., 2009).

O comportamento não-newtoniano da polpa de cupuaçu pode ser explicado pela correlação não linear da curva obtida entre a relação tensão x taxa de cisalhamento. Este comportamento relaciona-se também com a concentração de sólidos solúveis presentes e a temperatura do processo, haja vista que à temperaturas mais baixas verifica-se maior pseudoplasticidade. O estudo da reologia de fluidos alimentícios deve considerar a forma

e o tamanho das partículas, pois estes influenciam no escoamento do produto, possibilitando através do conhecimento destas propriedades a criação e adaptação de equipamentos para o processamento de polpas de frutas, no caso a polpa de cupuaçu (Lopes et al., 2013; Oliveira et al., 2009). Conhecendo-se a viscosidade aparente de um fluido é possível determinar as características e as melhores condições para o escoamento deste. A curva reológica entre viscosidade aparente x taxa de cisalhamento é apresentada na figura 1.

Ainda na figura 1, podemos verificar que a viscosidade aparente decresceu com o aumento da taxa de deformação. Tal comportamento é característico de fluidos pseudoplásticos. Quanto menor a viscosidade de um fluido, menor é a perda de carga durante o escoamento, diminuindo custos de potência com bombeamento e custos energéticos em geral (BEZERRA et al., 2009). Conforme aplica-se uma tensão de cisalhamento sobre o fluido, as partículas sólidas começam a ordenar-se na mesma direção do fluxo de escoamento, fazendo com que haja uma queda na viscosidade aparente e redução da resistência do fluido a tensão aplicada. Segundo Costa *et al.* (2018) e Ferreira *et al.* (2008), que descreveram as propriedades reológicas da polpa de açaí e cupuaçu, respectivamente, em diferentes temperaturas, a composição centesimal e a forma das partículas da polpa de fruta, influenciam no comportamento reológico do produto, haja vista que estes formam uma rede de interações inter e intramoleculares que são capazes de modificar este fluxo.

A partir dos dados experimentais, buscou-se obter um modelo matemático que melhor representasse esses dados experimentais. Para isso, fez-se a modelagem reológica da polpa de cupuaçu, em triplicata, em relação aos modelos de *Bingham*, *Herschel-Bulkley*, *Ostwald* e *Casson*. Os resultados dessas modelagens estão mostrados na Tabela 1, representados graficamente nos Anexos (A, B e C).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1 destacaram-se os modelos de *Bingham*, *Herschel-Bulkley*, *Ostwald*, e *Casson*, para ambas as amostras da polpa de cupuaçu, elaborados nesta pesquisa. Observa-se que, as polpas apresentaram excelentes correlações com os 4 modelos reológicos encontrados em literatura. Observa-se também que, através dos dados obtidos neste trabalho pôde-se notar que o modelo de *Herschel-Bulkley* e *Ostwald-de-Waele* apresentaram bons ajustes para todas as amostras, obtendo-se altos valores de coeficiente de determinação. De maneira geral, todas as amostras apresentaram R^2 maior que 0,95. Resultados semelhantes foram encontrados em Ferreira et al. (2008).

Mais especificamente é de se esperar que o comportamento reológico desses materiais com acentuada concentração de grau Brix, seja avaliado em termos de modelos reológicos de *Bingham* e *Herschel-Bulkley*, no caso de acordo com a pequena diluição e elevada concentração do cupuaçu nessas misturas tendo como relação o modelo de *Bingham*, o seu comportamento reológico pode ser caracterizado através de dois parâmetros, considerados como propriedades do material: a tensão limite de escoamento, τ_0 , e a viscosidade aparente, (η). Na expressão proposta por *Herschel-Bulkley* também é dependente do parâmetro (τ_0) por apresentar parâmetros que relacionam o índice de consistência (k) e o índice de comportamento do fluido (n), fatores esses que envolvem

propriedades que podem levar em consideração os efeitos das reações que ocorrem devido aos componentes que fazem parte da mistura (reação química, teor de água, grau Brix etc). Ferreira *et al.* (2008) estudaram o efeito da temperatura e da taxa de cisalhamento nas propriedades de escoamento da polpa de cupuaçu. Observou-se que o modelo de *Ostwald-de-Waele* foi o que melhor se adequou à variadas faixas de temperatura quando comparado ao *Herschel-Bulkley*, pois quando o produto é submetido a temperaturas de pasteurização acima de 60° C, este último modelo possui tensão residual negativa, o que impossibilita o uso desta equação.

Tabela 1 - Modelos reológicos para polpa de Cupuaçu.

MODELOS		Análise 01	Análise 02	Análise 03
BINGHAM	τ_0 (Pa)	20,32	15,06	14,51
	η_p (Pa.s)	0,03779	0,0422	0,04284
	R ²	0,9361	0,9608	0,9615
HERSCHEL-BULKLEY	τ_0 (Pa)	1,53	0,9196	0,8966
	K	6,758	3,479	3,222
	n	0,2714	0,3686	0,38
	R ²	0,9854	0,9967	0,9976
OSTWALD	K	7,755	3,901	3,619
	n	0,2557	0,3543	0,3653
	R ²	0,9852	0,9966	0,9975
CASSON	τ_0 (Pa)	9,799	9,312	9,5555
	n	0,5	0,5	0,5
	η_p (Pa.s)	0,01633	0,01702	0,016675
	R ²	0,986	0,987	0,987

No estudo de Vendruscolo (2005), foram analisados o comportamento reológico e a estabilidade física de polpa de carambola a qual apresentou comportamento newtoniano. Pelegrine et al. (2000) estudaram a viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola) e verificaram que estas apresentaram comportamento pseudoplástico, sendo que as polpas integrais possuem maior pseudoplasticidade. Dentre os modelos reológicos adotados nesse trabalho, o modelo de *Bingham* foi o que menos aproximou-se do comportamento reológico experimental da polpa de cupuaçu. Isto pode ser explicado, devido a equação de *Bingham* apresentar correlação linear, remetendo ao modelo de um fluido newtoniano, diferenciando-se por conta da tensão residual elevada. Já Chaves *et al.* (2013) e Oliveira *et al.* (2009) descreveram o modelo reológico ideal para diferentes faixas de temperatura e concentração de polpa de cupuaçu e polpa de uva, respectivamente, em ambos os estudos observou-se que a equação de *Bingham* não representava de maneira satisfatória os dados experimentais.

No modelo reológico de *Casson*, foram obtidos valores ótimos para R^2 , semelhantes aos encontrados nos modelos de *Herschel-Bulkley* e *Ostwald-de-Waele*, variando em alguns casos apenas na quarta casa decimal. Os resultados obtidos mostram que este pode ser utilizado na avaliação dos parâmetros reológicos para polpa de cupuaçu. Chaves *et al.* (2013) observaram os melhores modelos reológicos para a polpa de cupuaçu em diferentes concentrações e temperaturas, onde o modelo de *Casson* foi considerado ideal em alguns parâmetros específicos, principalmente quando avaliou-se a polpa de cupuaçu com grande quantidade de sólidos. Os resultados obtidos neste trabalho através da Equação 4 mostraram que este descreve bem os dados reológicos de polpas com alta concentração de sólidos, concordando com os dados encontrados na literatura.

CONCLUSÕES

A polpa de cupuaçu analisada apresentou índice de comportamento menor do que um ($n < 1$), demonstrando comportamento típico de um fluido pseudoplástico, também, devido ao fato de que para uma mesma taxa de cisalhamento, têm-se diferentes valores para polpa de cupuaçu. O modelo matemático que melhor se ajustou para descrever o perfil reológico das amostras foi o de *Herschel-Bulkley*, pois se obtiveram os maiores valores para o coeficiente de determinação (R^2), porém, todos os modelos avaliados mostraram-se convenientes no estudo deste tipo de fluido.

REFERÊNCIAS

ALBIS, A.; ORTIZ, E.; SUÁREZ, A., PIÑERES, I. (2014). **TG/MS study of the thermal devolatilization of Copoazú peels (*Theobroma grandiflorum*)**. Journal of thermal analysis and calorimetry, 115(1), 275-283.

BEZERRA, J.R M V RIGO, M CÓRDOVA K R V DEMCZUK JR, (2009). **Estudo do efeito da temperatura nas propriedades reológicas da polpa de morango (*Fragaria ananassa*)**. *Ambiência*, v. 5, n. 1, p. 37-47.

CAVALCANTE e, P. B. (1991). **Frutas comestíveis da Amazônia**. Edições Cejup
CHAVES, M. A.; BAPTISTIA, F., da Silva; J. N.; RODRIGUES, L.; VIANA, A. D. (2013). A rheological model for Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) pulp at different concentrations and temperatures. *International journal of food engineering*, 9(4), 353-363.

COSTA, H. C., AROUCA, F. O., SILVA D. O., & VIERA L. G. M. (2018). **Study of rheological properties of açai berry pulp: an analysis of its time-dependent behavior and the effect of temperature**. *Journal of biological physics*, 44(4), 557-577.

FERREIRA, G. M., GUIMARÃES, M. J. O. C., & MAIA, M. C. A. (2008). **Efeito da temperatura e taxa de cisalhamento nas propriedades de escoamento da polpa de cupuaçu (*T. grandiflorum* Schum) integral**. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal-SP, 30(2), 385-389.

LOPES, A S, MATTIETTO R D A, MENEZES, H C D, SILVA, L H M D & PENA, R R

DS.. **Rheological behavior of Brazilian Cherry (*Eugenia uniflora* L.) pulp at pasteurization temperatures.** Food Science and Technology, 33(1), 26-31.

Ministério da Educação, Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica (2007). **Cupuaçu, Cartilhas Temáticas**, Brasília. Disponível em: < portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf3/publica_setec_cupuacu.pdf >. Acesso em: jun.2019.

OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D.; ROSSI, R. M. (2009). **Aplicação da** metodologia bayesiana para o estudo reológico da polpa de uva.

UTILIZAÇÃO DE SUBPRODUTO DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL COMO SOLVENTE PARA OTIMIZAÇÃO DE SEPARAÇÃO A PARTIR DE BIOMASSA UTILIZANDO GAMA-VALEROLACTONA

Ferreira, V. A. B.^{1*}, Guirardello, R.², Junior, V. N. T.¹.

¹*Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, Brasil*
²*Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil*

* *viniciusf778@gmail.com*

Palavras-chave: processos de separação, UNIFAC, simulação.

RESUMO

Por diversas vezes o ambiente industrial teve que se renovar, não só quanto aos processos, mas também por conta dos produtos, sendo isso visualizado nas indústrias dos biocombustíveis. Nesses processos são utilizadas misturas contendo diversos solutos e muitas vezes diferentes entre si. Até mesmo o que compreende as etapas do processo de produção, como purificação ou separação, são de fundamental importância para esse tipo de processo. O presente trabalho desenvolvido elaborou a simulação utilizando o software ASPEN[®], baseado no processo de produção não enzimática de açúcar a partir da biomassa utilizando gama-Valerolactona, visando a melhoria do processo de separação de mistura água+glicose, utilizando o modelo UNIFAC para estimar os valores dos coeficientes. No trabalho foi estudado o uso de 3 solventes para a separação da mistura sendo eles: metil oleato, etil oleato e ciclo-hexano. Dessa maneira foi simulado do equilíbrio de fases do sistema, utilizando UNIFAC, em seguida foi calculado diagramas ternários para as misturas água+ gama-Valerolactona+ solvente, para cada um dos solventes. Posteriormente foi feita a simulação do processo de separação para os 3 solventes, usando como equipamento de separação um decantador, variando a quantidade de solvente na alimentação do decantador, com o intuito de estudar o comportamento dos solventes na separação, tendo como resultado, o solvente que promove a maior extração do gama-Valerolactona, sendo o etil-oleato.

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes renováveis tem sido cada vez mais uma questão de grande relevância para a sociedade como um todo. Graças as preocupações ambientais, o fato de o petróleo ser a principal fonte de energia, sendo sua queima tóxica ao meio ambiente e ser um combustível fóssil e finito vem incentivando a busca por novas fontes de energia limpa e segura, que possa permitir a substituição total ou parcial do uso do petróleo.

Nos últimos anos foram fomentados estudos com o objetivo de progredir com o avanço de tecnologia de biocombustíveis como visto por Baker et al. (2011) onde aponta o processamento térmico seletivo como um caminho promissor para essa produção. Nos processos de produção de biocombustíveis, uma das principais etapas nesse tipo é a

separação, não apenas do produto desejado, mas como de todos os produtos finais do processo.

Os Processos de Separação são uma etapa essencial nos processos industriais relacionados com a indústria química e afins. Encontra-se unidades de separação nas indústrias petroquímicas tradicionais, mas também nas indústrias farmacêutica, alimentar, cosmética, cerâmica e da pasta e papel, bem como nas indústrias ligadas à reciclagem, entre outras. Ao nível industrial os processos de separação surgem na etapa de purificação das matérias primas que entram no processo, na separação dos produtos da reação dado que por vezes o produto principal que se pretende produzir surge misturado com outros sub-produtos ou também com alguns vestígios de reagentes que não reagiram totalmente, sendo assim o estudo de processos de separação é um problema comum nas industriais químicas e seu aprimoramento gera o contínuo sucesso dos processos já existentes.

O processo estudado foi baseado na hidrólise não enzimática referenciada pelo trabalho de Luterbacher et al. (2014), onde nele é estudado a produção não enzimática de açúcar a partir da biomassa utilizando gama-Valerolactona. Para fazê-lo, o presente estudo utilizou como solventes, produtos do processo de obtenção do biodiesel (metil oleato, etil oleato), além também do ciclo-hexano. Para a separação utilizou-se de um equipamento de decantação utilizando o auxílio do software de simulação de processos ASPEN[®]. A simulação do equilíbrio de fases foi feita utilizando o modelo UNIFAC.

O método UNIFAC (*UNiversal Functional Activity Coefficient*) considera igualmente que cada molécula de uma mistura é constituída por diferentes grupos funcionais. A vantagem desta divisão é que o número destes grupos funcionais é relativamente pequena, comparado com o número de componentes distintos. Assim, a interação entre os vários componentes é representada pela contribuição resultante da interação entre os grupos funcionais, que compõem a molécula de cada componente, sendo assim o método UNIFAC é um método preditivo pois não requer ajustes de dados experimentais (AZEVEDO et al., 2011).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O UNIFAC é um modelo de coeficiente de atividade sendo baseado nas contribuições do grupo, ao invés de contribuições moleculares. Com um limite número de parâmetros de grupo e parâmetros de interação grupo-grupo, UNIFAC pode prever coeficientes de atividade podendo ser determinada através:

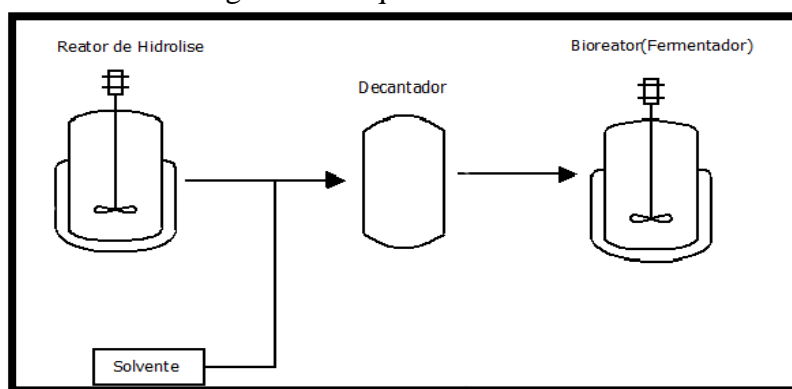
$$G_m^E = G_m^E(\text{combinatoria}) + G_m^E(\text{residual}) \quad (1)$$

Utilizou-se então a Equação 1 para calcular o equilíbrio de fases para o sistema reacional dos sistemas que foram utilizados no trabalho. Utilizando técnicas de otimização global aliadas ao software ASPEN[®]

Seguiram-se algumas etapas até chegar nos resultados finais do trabalho que compreende desde a escolha do solvente: metil oleato e etil oleato por estes serem ésteres assim como o gama-Valerolactona além da escolha do ciclo-hexano por ser bastante

utilizado nas indústrias sucroalcooleiras, até a simulação do processo para os determinados solventes. Primeiro, na parte de propriedades do software, foi colocada as substâncias a serem tratadas no trabalho, sendo todas presentes no banco de dados do software: água (H_2O), GVL ou gama-Valerolactona ($C_5H_8O_2$), glicose ($C_6H_{12}O_6$), e os solventes: metil oleato ($C_{19}H_{36}O_2$), etil oleato ($C_{20}H_{32}O_2$) e ciclo-hexano (C_6H_{12}). Após essa etapa foi feito a simulação equilíbrio de fases utilizando o modelo UNIFAC, onde é obtido os parâmetros de interação binários. A partir disso foram feitos diagramas ternários, usando a pressão e temperaturas ambientes de São Luís-Maranhão, sendo estas 1 atm e temperaturas de 20°, 25° e 30°C, com o objetivo de saber se na mistura água + gama-valerolactona + solvente ocorre separação.

Figura 1 – Esquema do Processo.



Em seguida, já na parte de simulação do software, foi feito a simulação do processo de separação utilizando uma corrente de alimentação contendo água, gama-Valerolactona, glicose com composições presentes conforme metodologia de Luterbacher et al. (2014) e na outra corrente uma solução pura de solvente. Essas duas correntes se encontram em um misturador, gerando assim apenas uma corrente de mistura. Essa corrente passa pelo decantador do tipo “V-DRUM” e tem como saída, duas correntes, sendo uma rica em glicose e outra rica em gama-Valerolactona.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi observado nos diagramas ternários um comportamento semelhante entre os solventes metil oleato e etil oleato e um comportamento diferente o ciclo-hexano. Isso ocorre devido o método UNIFAC ser um método preditivo que usa o tamanho das moléculas, quantidade de átomos e etc, com isso, estes resultados estão de acordo com o trabalho de Arvelos et al. (2018), onde estes afirmam que essas substâncias possuem propriedades físicas semelhantes, além que a molécula de metil oleato e etil oleato são de certo modo semelhantes, então é de espera-se um comportamento semelhante entre os componentes. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos das simulações para mistura de gama-Valerolactona + água + glicose + solvente, contendo variação das vazões de solvente, realizadas no ASPEN® para o decantador, obtendo uma corrente rica em glicose e outra corrente rica de gama-Valerolactona.

Tabela 1 – Resultados para a separação no decantador de corrente rica em glicose e outra corrente rica em gama-Valerolactona com variação da vazão de solvente.

Processo de separação para 5 kg/s de metil-oleato					
	Alimentação	Solvente	Mistura	Saída 1	Saída 2
GVL	60	0	60	57,217	2,783
WATER	24	0	24	0,87194	23,12806
GLICOSE	16	0	16	0,001428	15,99857201
METIL	0	5	5	5	2,67E-06
Processo de separação para 50 kg/s de metil-oleato					
	Alimentação	Solvente	Mistura	Saída 1	Saída 2
GVL	60	0	60	57,9316	2,0684
WATER	24	0	24	0,800274	23,199726
GLICOSE	16	0	16	0,000112	15,99988799
METIL	0	50	50	50	1,56E-05
Processo de separação para 5 kg/s de etil-oleato					
	Alimentação	Solvente	Mistura	Saída 1	Saída 2
GVL	60	0	60	57,2119	2,7881
WATER	24	0	24	0,868192	23,131808
GLICOSE	16	0	16	0,001405	15,99859472
ETHIL	0	5	5	5	0,000001219
Processo de separação para 50 kg/s de etil-oleato					
	Alimentação	Solvente	Mistura	Saída 1	Saída 2
GVL	60	0	60	57,9049	2,0951
WATER	24	0	24	0,778998	23,221002
GLICOSE	16	0	16	0,000101	15,99989878
ETHIL	0	50	50	50	7,11E-06
Processo de separação para 5 kg/s de ciclo-hexano					
	Alimentação	Solvente	Mistura	Saída 1	Saída 2
GVL	60	0	60	57,4243	2,5757
WATER	24	0	24	0,826446	23,17355
GLICOSE	16	0	16	0,001344	15,99866
C-HEXANO	0	5	5	4,967275	0,032725
Processo de separação para 50 kg/s de ciclo-hexano					
	Alimentação	Solvente	Mistura	Saída 1	Saída 2
GVL	60	0	60	58,4182	1,5818
WATER	24	0	24	0,489855	23,51015
GLICOSE	16	0	16	3,97E-05	15,99996
C-HEXANO	0	50	50	49,90157	0,098427

Com os resultados é possível analisar que ocorre uma separação superior quando é utilizado como solvente da separação o ciclo-hexano, devido a obtenção de uma corrente mais pura de glicose, resultado este observado na Tabela 1, contudo, as formas de

obtenção de ciclo hexano são através do processamento do benzeno, sendo assim muito custoso, conforme Carvalho et al. (2017), além do ciclo-hexano também ser um componente de grande valor tóxico, logo tornando-o pouco viável para sua utilização.

Para o metil oleato e etil oleato tem-se um comportamento muito semelhante na separação, sendo ambos eficientes, entretanto obteve-se uma leve quantidade de glicose maior na solução de etil oleato. Segundo Takakura et al. (2010) tanto o metil oleato quanto o etil oleato são produtos no processo de obtenção do biodiesel, ambos sendo rejeitos além de ser visto uma quantidade maior presente de etil oleato.

CONCLUSÕES

Nesta análise foi executada uma simulação, em ASPEN[®] do processo de separação de gama-Valerolactona+glicose em meio aquoso. Para isso foram analisadas, através de metodologia preditiva e de contribuição de grupos, as propriedades e comportamentos que os solventes etil oleato, metil oleato e ciclo-hexano, com o intuito de separar a glicose (produto de interesse) do GVL, no processo de produção de carboidratos.

Pela simulação foi possível notar que o ciclo-hexano apresentou uma maior separação, porém o etil oleato e metil oleato também apresentam resultados satisfatórios, apesar do resultado, os ésteres do biodiesel apresentam vantagens por serem renováveis o que deve ser considerado para a síntese do processo de separação.

REFERÊNCIAS

- ARVELOS, S.; ROMANIELO, L. L. “Predição de Propriedades Físicas de Ésteres Puros para a Modelagem da Combustão de Biodieséis”. **Revista virtual de Química**, p.1355-1372. ISSN 1984-6835
- AZEVEDO, E. G. “**Termodinâmica Aplicada**”. Ed. 3°. Editora Escolar. São Paulo. 2011. p. 288-290.
- BAKER, E., KEISER, J. M. “Cellulosic biofuels: Expert views on prospects for advancement.” **Energy**, n. 36(2011): p.595-605
- CARVALHO A. B., KATO M. “**Caracterização do risco de exposição a benzeno e ciclo-hexano em atividades de manutenção e procedimentos de parada em planta petroquímica**”. 2017. Disponível em: <<https://www.agsolve.com.br/dicas-e-solucoes/10337/caracterizacao-do-risco-de-exposicao-a-benzeno-e-ciclo-hexano-em-atividades-de-manutencao->> . Acesso em Jul. 2019.
- LUTERBACHER, J. S.; JACQUELINE, M. R.; ALONSO, D. M.; HAN, J.; YOUNGGUIST, T.; MARAVELIAS, C. T.; PFLEGER, B. F.; DUMESIC, J. A. "Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived γ -valerolactone." **Science** **343**, n. 6168 (2014): p.277-280.

TAKAKURA, A. K. “Simulação do processo contínuo de produção e purificação de biodiesel de óleo de palma bruto”. 2010. 88 f. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química**, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

ESTUDO SOBRE O IMPACTO DO PROCESSO DE SECAGEM NAS CARACTERÍSTICAS FINAIS DO FRUTO PURUÍ (*Alibertia edulis*) DESIDRATADO

Gentil, E. P.*¹, Silva, O. C.¹

¹ Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia Química

* eduardoogentil@gmail.com

Palavras-chave: puruí, leite de jorro, HPLC.

RESUMO

O fruto Puruí (*Alibertia edulis*), considerado raro e exótico, pertence à família Rubiaceae, cuja constituição química tem grande diversidade de metabólitos secundários, tais como alcaloides, antraquinonas, flavonoides, derivados fenólicos, entre outros. Essa família representa uma fonte rica de micromoléculas, contudo, poucos estudos químicos sobre o gênero *Alibertia* têm sido relatados. Por isso, existe um crescente interesse industrial na *Alibertia edulis*, especialmente por sua utilização como insumo para a indústria farmacêutica e outros usos possíveis. Neste contexto, esta pesquisa buscou estudar o potencial de uso do fruto do Puruizeiro. Para tanto, foram investigados os parâmetros ideais para o processo de secagem do fruto Puruí (*Alibertia edulis*), buscando avaliar a sua viabilidade de produção e exploração econômica. Como resultados, foi possível identificar na composição da polpa do fruto, compostos fenólicos, na escala dos ácidos fenólicos, além de ser determinada a temperatura de secagem a 45,6 °C, como melhor condição de secagem para a manutenção das características do produto para uso posterior como insumo para diferentes processos industriais.

1 INTRODUÇÃO

A região amazônica abriga uma grande diversidade de espécies de frutos ainda não estudados no contexto físico-químico. O conhecimento gerado a partir de estudos realizados sobre as características intrínsecas de frutos encontrados na região amazônica pode dar o acesso a diferentes substâncias, passíveis de serem utilizadas na produção de insumos para alimentos, fármacos e cosméticos (FERRÃO; SILVA, 2017). Neste sentido, o fruto Puruí (*Alibertia edulis*), encontrado em abundância no cerrado brasileiro e na região amazônica, porém, ainda pouco estudado, pode constituir importante fonte de matéria-prima para diferentes aplicações. O Puruí é uma fruta considerada rara e exótica, utilizada por muitos povos indígenas na preparação de sucos, chás (de sua semente), doces etc. Pertence à família Rubiaceae, a mesma do café (*Coffea*), que é considerada a quarta maior família de angiospermas do Brasil, com 1.010 espécies, ou seja, 10% das espécies em relação ao total mundial, que apresenta muitos compostos antioxidantes (SHEPHERD, 2003).

De acordo com o conhecimento tradicional, o fruto Puruí (*Alibertia edulis*) tem sido popularmente utilizado para combater a hipertensão. Aquino et al. (2017), em seus

estudos comprovaram uma atividade diurética potente e efeito hipotensivo e antihipertensivo significativo no *Alibertia edulis*, sendo inclusive detectada a presença de antioxidantes que, eventualmente, eram atribuídos a essa espécie, abrindo possibilidades futuras de serem utilizados como matéria prima para diferentes segmentos industriais. Neste sentido, o processo de secagem da polpa de frutos, como o Puruí, por exemplo, pode constituir uma forma prática e econômica para atender às demandas da indústria e do consumidor. A secagem de pastas e suspensões em leite de jorro tem se mostrado uma alternativa à secagem em spray, fornecendo produtos em pó de alta qualidade e baixo custo (MEDEIROS, 2001). O processo de secagem também pode concentrar os componentes bioativos que passíveis de serem encontrados nos frutos. Além disso, o processamento de frutos pode contribuir para a redução do desperdício pós-colheita e para o aumento de sua vida de prateleira (SOUZA, 2009).

Entretanto, o conhecimento sobre os parâmetros ideais para o seu processamento é crucial para garantir sua viabilidade de produção e exploração econômica. Nessas circunstâncias, a determinação dos parâmetros de secagem visa à obtenção de produtos com maior tempo de vida útil, sem a perda de suas propriedades bioativas. A desidratação ou secagem dos alimentos, além de conservá-los por muito mais tempo, concentra substâncias, mantém o valor nutritivo, facilita o transporte e manipulação (PEREZ, 2010). Portanto, este trabalho teve como objetivo estudar as condições favoráveis para o processamento do fruto Puruí (*Alibertia edulis*), considerando-se a manutenção de seus compostos bioativos, para facilitar sua aplicabilidade nas indústrias alimentícias, farmacêutica etc.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de caracterização foram realizados no Laboratório de Controle de Qualidade e a secagem das amostras foi realizada no Laboratório de Processos, ambos situados na Faculdade de Tecnologia da UFAM.

2.1 PRÉ-PROCESSAMENTO DO FRUTO PURUÍ (*Alibertia edulis*)

Os frutos Puruí (*Alibertia edulis*) utilizados neste projeto foram adquiridos em feiras livres da cidade de Manaus e do interior do estado do Amazonas. Deste modo, foram selecionados os frutos no ponto de maturação comercial, sadios, sem nenhuma deterioração aparente. Primeiramente, foi realizada a pesagem e medição dos frutos para que se obtivesse conhecimento sobre a dimensão física deles. Em seguida, os frutos foram lavados em água corrente e submetidos ao processo de higienização por imersão em hipoclorito de sódio 0,2%. Após o enxague, o excesso de água foi retirado utilizando-se papel toalha. Destes frutos, foi retirada a polpa. Aditivos ou água não foram adicionados à mesma. Esta polpa foi armazenada em sacos plásticos, etiquetados com suas informações principais e congeladas a temperatura entre -10 °C e -18 °C.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS E IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS BIOATIVOS

A preparação das amostras do Fruto Puruí (*Alibertia edulis*) foi realizada através da obtenção de extratos hidroalcoólicos. Após a extração, o produto foi submetido aos processos de filtração e centrifugação. Os extratos obtidos foram caracterizados via HPLC VWD G4288L. Este procedimento foi aplicado às amostras antes e após sua submissão ao processo de secagem. As análises via HPLC permitiram a identificação de compostos bioativos presentes e a caracterização das amostras, antes e após serem submetidas a secagem. O pH das amostras foi determinado utilizando-se um pHmetro PG1400 da marca GEHAKA.

2.3 PROCESSO DE SECAGEM DAS AMOSTRAS

A secagem das amostras foi realizada em leito de jorro. A unidade experimental é composta, além do leito, por um soprador de ar, um trocador de calor elétrico para aquecimento do ar de secagem e os seguintes equipamentos de medição: termohigrômetros dispostos na alimentação e na saída do leito, anemômetro e manômetro diferencial. Há também uma bomba peristáltica, conectada a um ponto na lateral do leito que permite a alimentação da polpa. O equipamento foi pré-aquecido até que se atingiu a vazão de ar e a temperatura na qual a secagem foi conduzida. Após pré-estabelecer as condições do sistema para a secagem, iniciou-se a alimentação do leito de jorro, com a polpa do fruto Puruí, previamente preparada, que passou a ser bombeada para o interior do sistema, com ajuda de uma bomba peristáltica, até toda a polpa ser processada. Após a secagem de todo o volume que foi injetado no leito de jorro, o sistema foi desligado e o pó produzido foi recolhido para pesagem, seguida de caracterização.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia descrita buscou determinar os parâmetros de secagem do fruto estudado, tais como temperaturas de secagem, quantidade de polpa para a secagem, além do preparo das amostras para serem caracterizadas, antes e após o processo de secagem. Foi possível observar que o fruto possui uma membrana, na qual está unida a semente. Esta membrana recobre toda a polpa, fazendo com que seja necessária separação manual. Em comparação a outros frutos, o Puruí assemelha-se internamente e pelo cheiro, ao jenipapo (*Genipa americana*). É um fruto pequeno, com diâmetro entre 15 e 30 cm, de cor marrom escuro e com uma casca bem dura, seu peso médio é de 35,76 g e tem um formato arredondado.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA POLPA DO FRUTO PURUÍ (*Alibertia edulis*), ANTES E APÓS O PROCESSO DE SECAGEM

As amostras *in natura* do fruto Puruí (*Alibertia edulis*), ou seja, antes de ser submetido ao processo de secagem, apresentaram o valor médio de pH de 2,94. Enquanto as amostras do fruto Puruí (*Alibertia edulis*) em pó, ou seja, após o processo de secagem, apresentaram o valor médio de pH de 3,12. A polpa *in natura* deste fruto é bem ácida se comparada a outros frutos, tal como, por exemplo, o limão siciliano, cujo valor médio de

pH é de 2,83, segundo Marmitt, Bett e Oliveira (2016). O valor médio de PH mais alto, após a secagem do Puruí, pode ser devido a maior concentração da polpa.

3.2 IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS BIOATIVOS PRESENTES NO PURUÍ (*Alibertia edulis*), ANTES E APÓS SECAGEM

As análises dos extratos hidroalcoólicos, de acordo com metodologia utilizada e após melhorias no processo de extração, apresentaram alguns picos que indicam a presença de alguns compostos na escala onde se encontram os ácidos fenólicos, tal como o ácido caféico, por exemplo, conforme Wang et al. (2012). Foi possível observar também que o processo de secagem em leito de jorro, realizado sob a temperatura de 45,6 °C, não causa danos agressivos aos compostos encontrados, todavia é utilizado uma quantidade grande de polpa da fruta para que essa secagem tenha um rendimento aceitável. Conforme pode ser visto, nas figuras 1 e 2, que também apresentam um comparativo entre os cromatogramas.

Figura 1 – Cromatograma da polpa *in natura* (antes da secagem).

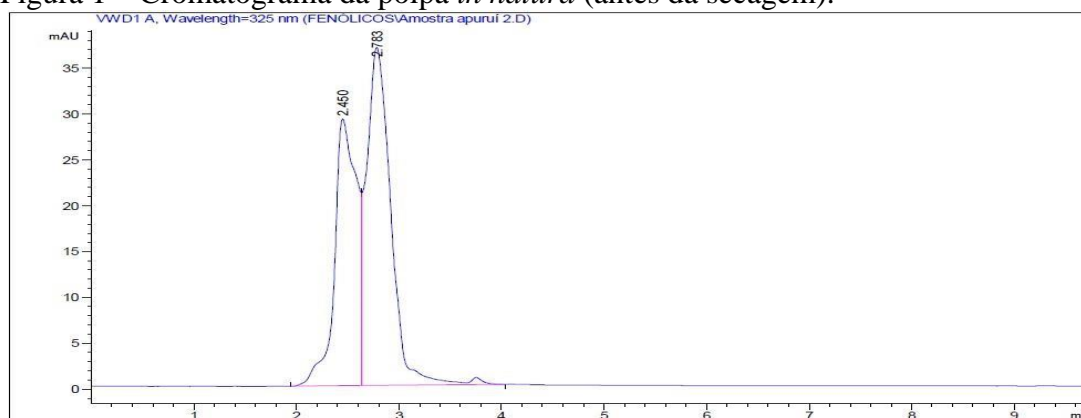
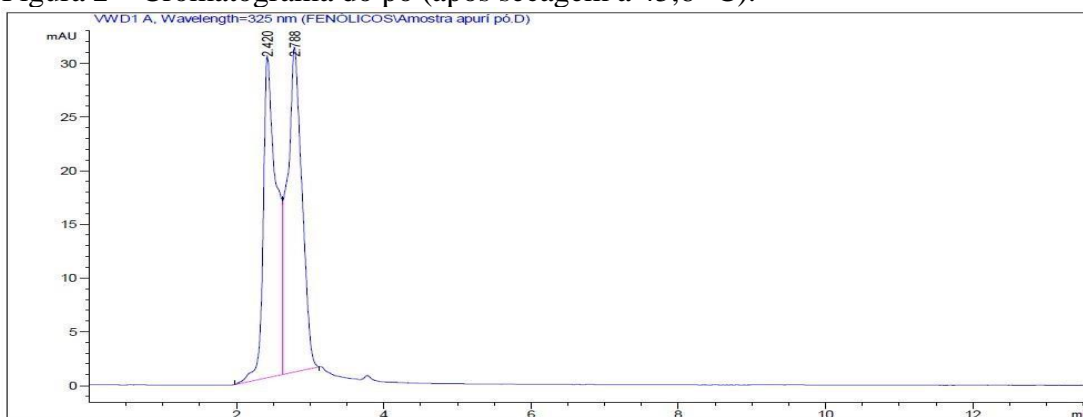


Figura 2 – Cromatograma do pó (após secagem a 45,6 °C).



Nos cromatogramas apresentados nas figuras 1 e 2 é possível observar uma pequena variação de altura entre os picos, que pode ser explicada pela concentração das amostras, visto que na amostra pó a concentração é maior que na amostra da polpa *in natura*. Além disso, outros cromatogramas foram obtidos através da variação das quantidades das fases móveis utilizadas, que foram o ácido acético a 2% (A) e o metanol

grau HPLC (B). Porém os resultados não foram satisfatórios, mostrando picos aleatórios não identificáveis. O melhor resultado se deu nos cromatogramas apresentados acima, utilizando-se 20% de A e 80% de B.

Para determinação o range de operação do leite de jorro para processar o fruto Puruí (*Alibertia edulis*) sem degradação, as amostras do fruto foram submetidas ao processo de secagem, sob duas temperaturas diferentes, sendo a primeira de 55,3 °C e a segunda de 45,6 °C. À temperatura de 45,6 °C foi obtido um pó com baixo teor de umidade, que posteriormente foi analisado via HPLC. O puruí apresentou-se diferente de outros frutos, como a graviola, que segundo Carlos et al (2015) com o aumento da temperatura as amostras obtidas apresentaram uma atividade de água menor, já com o puruí a maior temperatura analisada não deu resultados satisfatórios. Além do fator temperatura, segundo Medeiros (2001) a composição química do fruto, como por exemplo, o teor de gorduras e o teor de açúcares, também podem influenciar no rendimento da secagem.

CONCLUSÕES

A partir das análises realizadas, observou-se que o fruto do puruízeiro apresenta compostos fenólicos em sua composição, mais precisamente, os ácidos fenólicos. Através da caracterização físico-química do Puruí *in natura*, obteve-se em média um pH de 2,94 e uma umidade de 36,78%. Os dados foram obtidos a partir de frutos com tamanhos variados. O fruto Puruí (*Alibertia edulis*) possui odor bem característico, semelhante ao jenipapo (*Genipa americana*). O processo de secagem em leite de jorro apresentou resposta satisfatória na temperatura de 45,6 °C. O Puruí é um fruto que mesmo apresentando um bom rendimento na secagem em leite de jorro, precisa ser mais estudado, para melhorar a viabilidade e otimização de todo o processo, desde o cultivo até a caracterização das amostras desidratadas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus; a minha família; a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Ocilde Custódio da Silva, pela oportunidade e incentivo desde o início deste curso; à UFAM e a FAPEAM, pelo apoio e fomento prestado; ao técnico Adriel, do Laboratório de Processos, e ao técnico Samuel, do Laboratório de Controle de Qualidade, por toda paciência e dedicação. Agradeço também aos meus amigos por todo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

AQUINO, D. F. S.; TIRLONI, C. A. S.; MENEGATI, S. E. L. T.; CARDOSO, C. A. L.; VIEIRA, S. C. H.; VIEIRA, M. C.; SIMONET, A. M.; MACÍAS, F. A.; GASPAROTTO JUNIOR. *Alibertia edulis* (L.C. Rich.) A.C. Rich – A potent diuretic arising from Brazilian indigenous species, Journal of Ethnopharmacolog, V. 196, 2017, Pages 193200.

CANUTO, G. A. B.; XAVIER, A. A. O.; NEVES, L. C.; BENASSE, M. T. **Caracterização físico-química de polpas de frutos da Amazônia e sua correlação**

com a capacidade anti-radical livre. Revista Brasileira Fruticultura, Jaboticabal/SP, v. 32, n. 4, p. 1196-1205, dezembro 2010.

CARLOS, G. F.; MACHADO, A. K. T.; DELMIRO, T. M.; MACHADO, I. P.; MEDEIROS, M. F. D. de. **Avaliação química, física e reológica do pó de graviola obtido a partir do processo de secagem de misturas de graviola e leite em secador de leito de jorro.** In: Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n.3]. ISSN Impresso: 24468711. São Paulo: Blucher, 2015

FERRÃO, T. S.; SILVA, I. P. **Avaliação biométrica de frutos de abiu (*Pouteria caimito*) em diferentes estádios de maturação.** Fórum de Integração Ensino, Pesquisa, Extensão e Inovação Tecnológica do IFRR - e-ISSN 2447-1208, volume 4, número 3, dez. 2017.

MARMITT, L. G; BETT, J.; OLIVEIRA, E. C., **Determinação de ácido cítrico e ph em diferentes cultivares de limão e marcas de sucos artificiais de limão em pó,** Revista Destaques Acadêmicos, Lajeado, v. 8, n. 4, 2016.

MEDEIROS, M. F. D. **Influência da composição química dos materiais no desempenho do processo de secagem de polpas de frutas em leito de jorro.** Tese Doutorado, Unicamp, Campinas, SP, 2001, 274 p.

PEREZ, L. D. C. G C. **Otimização da desidratação do fruto do cubiu (*Solanum sessiliflorum Dunal*) utilizando solução osmótica ternária.** Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas, Ciências Agrárias, Ciências Humanas) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, 2010

SHEPHERD, G. J. **Plantas terrestres: avaliação do estado do conhecimento da diversidade biológica do Brasil Brasília: Ministério do Meio Ambiente.** Departamento de botânica do instituto de biologia da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. 2003

SOUZA, J. S. **Secagem de Misturas de polpa de Frutas Tropicais em Leito de Jorro.** Natal. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009,178p.

WANG, C.; ZHAO, J; CHEN, F.; CHENG, Y.; GUO, A. **Separation, Identification, and Quantitation of Phenolic Acids in Chinese Waxberry (*Myrica Rubra*) Juice by HPLC-PDA-ESI-MS.** Journal of Food Science, Vol. 77, Nr. 2, 2012.

SIMULAÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÉTER DIETÍLICO: ANÁLISE TÉCNICA-AMBIENTAL

Mafra, A. C.O.*¹, Cruz, E. M², Oliva, H. T. C², Rossi, A³. Silva, W. C³

¹*Universidade Federal do Amazonas, Instituto de Educação, Agricultura e Ambiente, Curso de Engenharia Ambiental*

²*Universidade Federal do Mato Grosso, Faculdade de Engenharia de Várzea Grande, Curso de Engenharia Química*

³*Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia de Química*

* agnescmafra@ufam.edu.br

Palavras-chave: simulação, éter etílico, análise ambiental.

RESUMO

O bioprocesso de produção de etanol obtido a partir de matérias primas de fontes renováveis produz muitos compostos orgânicos como o éter etílico. O éter etílico é utilizado como solvente de resinas e óleos. O processo de destilação é o sistema mais utilizado na purificação do éter etílico e recuperação do etanol não reagido no processo. Contudo, a destilação apresenta alto custo operacional, e dentro desse contexto, o objetivo do presente trabalho foi simular uma rota alternativa para a purificação do éter etílico utilizando o software de simulação de processos COCO. O modelo termodinâmico NRTL foi escolhido para fazer a simulação das operações. Além disso, o presente trabalho se propôs fazer a análise de impacto ambiental do processo utilizando o software livre WAR (Waste Reduction Algorithm). Os resultados obtidos demonstraram que o sistema de destilação com colunas dispostas em série (caso 1), mostrou ser mais eficiente do ponto de vista técnico e ambiental do que o caso 2. Em que o segundo caso apresentou um aumento de 45% na geração de efluente industrial, esse resultado contribuiu para o pior desempenho de impacto ambiental. Além disso, o caso 1 produziu 42 mols de éter etílico/s, 42% maior do que no caso 2, mostrando que a rota convencional é a melhor alternativa.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem crescido o interesse na produção e uso do etanol em substituição dos compostos de origem fóssil. Isto porque o etanol pode ser obtido a partir de matéria-prima de fontes renováveis. Desta forma, grupos de pesquisa tem mostrado que o etanol surge como fonte alternativa viável para desenvolvimento de rotas alcoquímica para obtenção de produtos derivados do etanol, que até então eram provenientes petróleo (OLIVEIRA et al., 2018).

Dentro do espectro alternativas de compostos obtidos a partir do etanol, éter etílico, etileno, butadieno, acetaldeído, cloreto de etila e etilaminas, são alguns dos produtos da primeira geração do etanol. Sendo o éter etílico e o etileno obtidos através da reação de desidratação, geralmente utilizando a alumina como catalisador. Esta é uma das

reações de maior interesse industrial, no ramo da alcoolquímica, devido a utilização do etileno como matéria-prima para a síntese de polímeros e a utilização do éter etílico como solvente, substituindo alguns solventes derivados do petróleo (COBO, 1985).

O processo de produção de éter etílico a partir do etanol envolve a reação de desidratação do etanol, a taxa de conversão é baixa o que faz gerar uma quantidade de etanol não reagido no processo. O processo de destilação é o método mais utilizado para purificar o éter e regenerar o etanol não convertido. Por esta razão, o presente trabalho irá utilizar o software de simulação de processos em estado estacionário COCO, essa ferramenta irá auxiliar na análise de comparação com outras possíveis rotas alternativas (VAN BATEN, 2006).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é simular uma rota alternativa e comparar com o processo de purificação do éter etílico convencional, assim como fazer uma análise de impacto ambiental dos processos utilizando o software livre WAR.

2 METODOLOGIA

O processo de produção do éter etílico, a partir da desidratação catalítica do etanol, foi simulado no software COCO (Cape-Open to Cape-Open), com a finalidade de analisar as operações unitárias envolvidas. O modelo termodinâmico escolhido para executar o balanço material e de energia na simulação foi o modelo Non-Random Two Liquid Phase (NRTL) (VAN BATEN, 2006). O modelo NRTL é o mais adequado para mistura de componentes não-ideais como etanol e água. A reação de desidratação do etanol foi devidamente balanceada e é apresentada conforme a Equação 1.



Para simular a reação de desidratação do etanol utilizou-se o bloco reator de conversão fixa. Para a simulação, foi considerado uma corrente de alimentação contendo 85% de etanol de 15% água, foi definido também que o sistema operaria com uma vazão de entrada de 100 mols/s, a uma temperatura de 40°C e obteria 50% de conversão no reator. O reator é operado isotermicamente. Após ser realizada a reação, é necessário que ocorra a separação dos produtos obtidos. Neste presente estudo, duas rotas tecnológicas foram investigadas para o processo de purificação do éter etílico. No Caso 1, foi simulado o processo de purificação convencional do éter etílico que utiliza um conjunto de colunas de destilação em série. No Caso 2, a simulação do processo híbrido formado por uma coluna de destilação multicomponente seguido de um tanque flash responsável pela recuperação e envio do etanol para o início do processo.

2.1 SIMULAÇÃO: SISTEMA COLUNAS DE DESTILAÇÃO EM SÉRIE (CASO 1)

A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo convencional de purificação do éter etílico (coluna 1) e recuperação do etanol não reagido no processo (coluna 2). A corrente de saída do reator contém uma mistura aquosa de água (42.3% m/m), etanol (37 % m/m) e éter etílico (21% m/m) o qual será encaminhada para a etapa de downstream (separação e purificação). A corrente aquosa passa um sistema de purificação constituído por um sistema de colunas de destilação dispostos em série. A primeira coluna de

destilação separa como produto de topo, o éter etílico por apresentar o menor ponto de ebulição entre os três componentes químicos. A mistura etanol e água saem como produto de fundo da coluna, seguindo para a coluna de regeneração do etanol não-reagido no processo (coluna 2). Etanol é recuperado na corrente de topo da coluna destilação 2, esse produto é enviado de volta para o reator. O produto de fundo da coluna gera um efluente industrial que é descartado no meio ambiente. O balanço de massa global e por componentes nas duas colunas foram executados assumindo a condição adiabática das colunas. Desta forma, obteve-se seguinte sistema de equações lineares para a coluna 1:

$$F = D_1 + B_1 \quad (1)$$

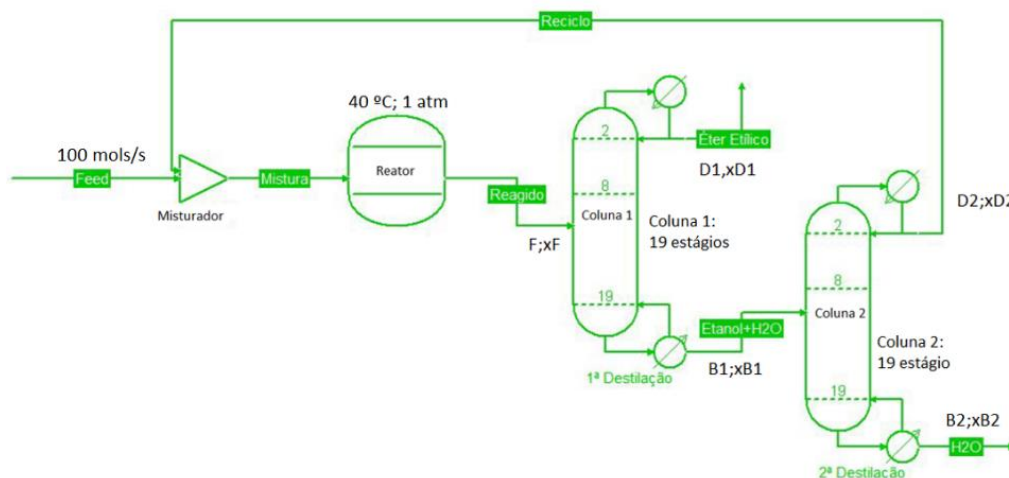
$$F * x_F = D_1 * x_{D1} + B_1 * x_{B1} \quad (2)$$

Para a coluna 2, o balanço material global e por componentes gera um sistema de equações lineares, conforme apresentado nas Equações 3 e 4:

$$B_1 = D_2 + B_2 \quad (3)$$

$$B_1 * x_{B1} = D_2 * x_2 + B_2 * x_{B2} \quad (4)$$

Figura 1 - Fluxograma da produção do éter etílico, utilizando destilação por estágio para separação do reciclo.



2.2 SIMULAÇÃO DO SISTEMA HÍBRIDO (CASO 2)

A Figura 2 apresenta o fluxograma do processo alternativo de purificação do éter etílico (coluna 1) e recuperação do etanol não reagido no processo (coluna 2). A corrente de saída do reator apresenta as mesmas condições descritas na seção 2.1. O processo alternativo de purificação do éter etílico e regeneração do etanol substituiu a coluna de regeneração de etanol multicomponente por um tanque flash. As operações de destilação com colunas multicomponentes demandam alto consumo energético, o objetivo neste trabalho foi substituir a coluna regenerativa de etanol por um tanque flash. O balanço de massa global e por componentes nas duas colunas foram executados assumindo a

condição adiabática das colunas. Desta forma, obteve-se seguinte sistema de equações lineares para a coluna 1:

$$F = D_1 + B_1 \quad (5)$$

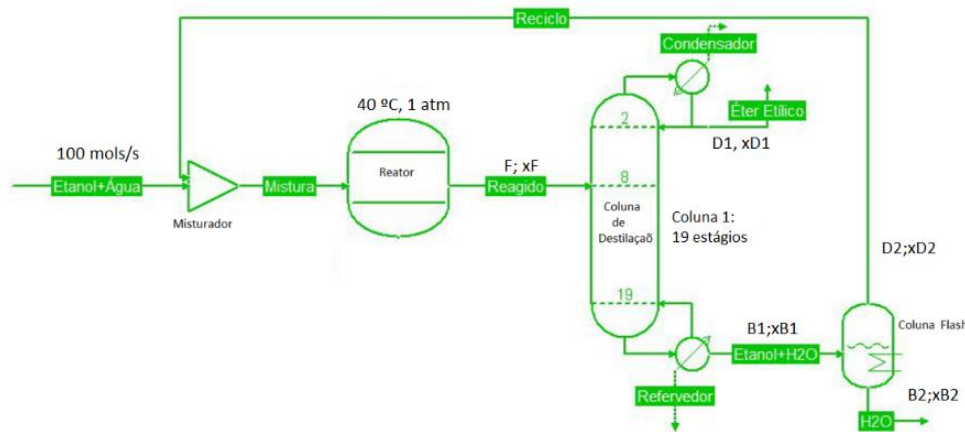
$$F * x_F = D_1 * x_{D1} + B_1 * x_{B1} \quad (6)$$

Para a coluna 2, o balanço material global e por componentes gera um sistema de equações lineares, conforme apresentado nas Equações 7 e 8:

$$B_1 = D_2 + B_2 \quad (7)$$

$$B_1 * x_{B1} = D_2 * x_2 + B_2 * x_{B2} \quad (8)$$

Figura 2 - Fluxograma da produção do éter etílico, utilizando destilação flash para separação do reciclo.



2.3 ANÁLISE AMBIENTAL DO PROCESSOS

Os projetos de processos químicos usualmente são desenvolvidos e otimizados baseando-se em métricas puramente econômicas, por exemplo o cálculo da taxa interna de retorno (TIR). Desta forma, o presente trabalho propôs o uso do software de impacto ambiental chamado Waste Reduction algorithm (WAR). Esse software foi desenvolvido pela Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) com o propósito de avaliar mais facilmente os impactos dos processos ao meio ambiente. O algoritmo WAR avalia o processo em termos de potencial de impacto ambiental (PEI). O Potencial de Impacto Ambiental (PEI) de um processo químico é definido como o efeito que um produto químico teria no meio ambiente se fosse simplesmente emitido para o meio ambiente (solo, ar e água). A descrição detalhada do algoritmo é apresentada no trabalho apresentado por Cardona et al. (2004).

Assim sendo, o uso do software WAR permitirá identificar e reduzir os efeitos dos impactos dos efluentes industriais ao meio ambiente e à saúde humana ainda na fase inicial de projetos, amenizando custos relacionados com desastres ambientais e tornando os processos mais ambientalmente favoráveis.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira parte desse trabalho foi avaliar o processo convencional de purificação do éter etílico. A Tabela 1 apresenta os principais valores das correntes dos equipamentos. De acordo com os resultados obtidos na Tabela 1, o sistema tradicional (Caso 1) obteve 42 mols de éter etílico/s, com uma pureza de 99,8% (m/m) no destilado, e 157 mols de efluente foram encaminhados para a segunda coluna. A coluna 2 recuperou 84,2% (m/m) de etanol, esse etanol foi enviado de volta para o reator de desidratação (corrente reciclo). O caso 1 gerou 57,16 mols/s de efluente descartado no meio ambiente.

A segunda parte desse trabalho foi simular e comparar um método alternativo de purificação do éter etílico e regeneração do etanol não-reagido no reator (caso 2). Os principais valores das correntes dos equipamentos estão apresentados na Tabela 2. Conforme pode ser visto na Tabela 2, a pureza de éter etílico na corrente destilado da coluna 1 (99,7%) é praticamente a mesma comparado com o caso 1 (99,8%). Entretanto ocorreu uma redução de aproximadamente 45% na quantidade produzida de éter no caso 2 comparado com o caso 1. Uma possível explicação para este fato é que no caso 2, a destilação flash (coluna flash) permite uma maior perda de etanol na corrente efluente.

Conseqüentemente, a quantidade de etanol recuperada e enviada de volta para o reator de desidratação é menor e reduzindo a quantidade produzida de éter no processo.

O caso apresentou um aumento de 42% na emissão de efluente ao meio ambiente comparado com o caso 1. Esse resultado está de acordo com os resultados apresentados na Figura 3, que mostra que o caso 2 apresenta maior impacto ao meio ambiente (PEI) em comparação com o caso 1. Entre todas as categorias de impacto, o potencial de oxidação fotoquímica (PCOP) é a que mais se faz sentir no meio ambiente em ambos os casos investigados.

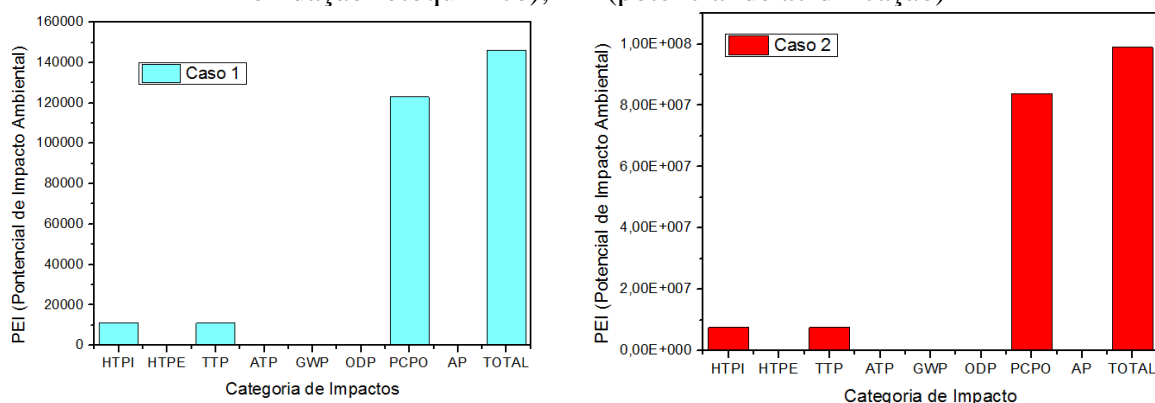
Tabela 1 – Dados das correntes do processo de produção e purificação do éter etílico (caso 1).

Parâmetro	Corrente (mol/s)					
	Feed	Reagido	Éter etílico	EtOH + H ₂ O	Reciclo	H ₂ O
Vazão molar total	100	199.4	42.3	153.1	99.4	52.9
Fração molar (%)						
H₂O	0.15	0.37	0.00	0.46	0.16	0.99
Etanol	0.85	0.42	0.001	0.54	0.84	0.01
Éter etílico	0.00	0.21	0.998	0.00	0.00	0.00

Tabela 2 – Dados das correntes do processo de produção e purificação do éter etílico (caso 2).

Parâmetro	Corrente (mol/s)					
	Feed	Reagido	Éter etílico	EtOH + H ₂ O	Reciclo	H ₂ O
Vazão molar total	100	110.7	23.1	87.6	10.7	76.9
Fração molar (%)						
H₂O	0.15	0.38	0.00	0.48	0.33	0.50
Etanol	0.85	0.42	0.003	0.525	0.68	0.51
Éter etílico	0.00	0.20	0.997	0.00	0.00	0.00

Figura 3 – Potencial de Impacto Ambiental Total para os casos estudados. O impacto é expresso em termos de PEI que sai do sistema por unidade de corrente de produto. Categorias de Impactos (abreviações): HTPI (potencial de toxicidade humana por ingestão); HTPE (potencial de toxicidade humana por exposição inalação ou exposição dérmica); TTP (potencial de toxicidade terrestre); ATP (potencial de toxicidade aquático); GWP (potencial aquecimento global); ODP (potencial destruição da camada de oxônio); PCOP (potencial de oxidação fotoquímico); AP (potencial de acidificação)



CONCLUSÕES

Uma vez que o sistema de colunas de destilação multicomponentes requer maior consumo energético comparado com a destilação flash, contudo, a quantidade produzida de éter etílico no caso 1 foi o dobro da produzida no sistema com tanque flash. O sistema de colunas de destilação em série mostrou-se mais eficiente na recuperação do etanol não reagido no processo de desidratação, e isto influenciou diretamente no desempenho de impacto ao ambiente, ou seja, caso 1 demonstrou ser mais ecologicamente favorável ao meio ambiente do que o caso 2. Com os resultados obtidos, o uso do software de simulação de processos e de análise de impacto ambiental mostraram-se extremamente útil na etapa de projeto e desenvolvimento de processos industriais, servindo de suporte para tomada de decisões futuras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Faculdade de Engenharia de Várzea Grande - UFMT e a Faculdade de Tecnologia - UFAM.

REFERÊNCIAS

CARDONA, C. A. MARULANDA, V. F. YOUNG, D. Analysis of the environmental impact of butylacetate process through the WAR algorithm. **Chemical Engineering Science**, 24, p. 5839-5845, 2004.

COBO, A. J. G. Desidratação catalítica do etanol a éter dietílico em alumina. UNICAMP. 1985.

OLIVEIRA, T. K. R. ROSSET, M. PEREZ-LOPEZ, O. W. Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts. **Catalysis Communications**, 10, p. 32-36, 2018.

VAN BATEN, J. M. A look into the CAPE-OPEN Kitchen of COCO, Launch of COCO, Con-LaN Annual meeting, Cannes, march, 2006.

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA NA PRODUÇÃO DE ETANOL POR SACCHAROMYCES CEREVISIAE UTILIZANDO O SOFTWARE ANABIO PLUS®

Mafra, A. C. O^{*1}, Reis, A. P. S², Silva, W. C³

¹*Universidade Federal do Amazonas, Instituto de Educação, Agricultura e Ambiente, Curso de Engenharia Ambiental*

²*Universidade Federal do Mato Grosso, Faculdade de Engenharia, Curso de Engenharia Química*

³*Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia de Química*

* agnescmafra@ufam.edu.br

Palavras-chave: fermentação alcoólica, simulação, anabioplus.

RESUMO

O etanol, ou álcool etílico, é uma substância orgânica que pode ser obtida através da fermentação de açúcares. É um produto encontrado em bebidas, tintas, solventes ou até mesmo na indústria de perfumaria. O objetivo deste trabalho foi descrever a cinética fermentativa através da simulação computacional de leveduras na fermentação alcoólica do etanol por *Saccharomyces cerevisiae*. Quanto ao modelo de crescimento celular, foi escolhido o modelo de Monod, sem inibição do crescimento. Quanto à cinética de produção, foi escolhido o produto associado ao crescimento. Por sua vez, o modelo de cultivo batelada também foi utilizado. Após inserção dos dados no software SimulaFerm – AnaBio Plus®, foi constatado que a terceira condição, com concentração inicial de açúcar de 156 g/L, apresentou melhor desempenho. Por fim, o modelo de Monod foi reproduzido de forma satisfatória através da modelagem matemática do processo.

1 INTRODUÇÃO

O etanol é um dos biocombustíveis que frequentemente tem ganhado notoriedade na indústria energética brasileira. É um produto estratégico tanto para a economia nacional quanto internacional. Isto porque o etanol é um produto limpo, renovável e de suma importância para a preservação ambiental, de modo a contribuir para a redução na emissão de gases causadores do efeito estufa (LEITE *et al.*, 2007). Neste processo, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* é a responsável pela produção do etanol através da fermentação. O processo utiliza a sacarose proveniente principalmente da cana-de-açúcar, na forma de caldo de cana e melaço, como substrato para fermentação. Ao decorrer do processo, os inóculos contendo as leveduras devem apresentar elevada velocidade de fermentação, bom rendimento de conversão de substrato para etanol e células, resistência aos elevados teores alcoólicos e resistência à elevada temperatura de fermentação. (PAVLAK *et al.*, 2011).

O objetivo do presente trabalho é simular o processo de fermentação em batelada para a produção de etanol. Tal modelo foi escolhido com base na literatura. Sabe-se que, uma das principais propriedades da fermentação em batelada é o seu volume, que

permanece constante, tendo em vista que não há adição de soluções para o controle do processo e nem perdas de material por evaporação. Não obstante, são reduzidos os riscos de contaminação, o que acaba por permitir uma maior flexibilidade de operação, ou seja, a fabricação de vários produtos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MÉTODOS DE ABORDAGEM

Segundo Paternina (2011), a simulação computacional de processos, sobretudo aqueles que envolvem fermentação, frequentemente vem sendo utilizada, tanto na indústria, pois permite a determinação, ainda que teórica, de dados muito difíceis de serem obtidos na planta de processamento, como no meio acadêmico, com o objetivo de possibilitar um conhecimento mais aprofundado do processo em questão. A simulação torna-se uma excelente ferramenta, já que as operações unitárias que os processos fermentativos envolvem, possuem inúmeras variáveis a serem consideradas no seu funcionamento. Isto permite ajuste das condições de entrada operacionais e do projeto de equipamento que não poderiam ser feitos em escala industrial, pois pequenas variações nas condições de operação, poderiam gerar alterações indesejáveis à rentabilidade do processo na planta de processamento.

Os dados aqui estabelecidos foram obtidos através do artigo “Kinetics of Batch Fermentations for Ethanol Production with Immobilized *Saccharomyces cerevisiae* Growing on Sweet Sorghum Stalk Juice”. Os autores abordam o processo de fermentação descontínua (batelada) para produção de etanol com *Saccharomyces cerevisiae* imobilizado que, por sua vez, é cultivado em caldo de sorgo sacarino contendo concentração inicial de açúcar redutor entre 85 e 156 g/L. Entretanto, trabalham com o modelo de Hinshelwood para descrever os efeitos de várias concentrações iniciais de açúcares redutores nos parâmetros cinéticos da fermentação do etanol.

2.2. CÁLCULO DOS PARÂMETROS E ESTUDO CINÉTICO

Os parâmetros cinéticos foram calculados levando em consideração o modelo de Monod, de acordo com as seguintes equações:

$$\mu = \frac{\mu_m \cdot S}{K_s + S} \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\mu_m \cdot S}{K_s + S} \quad (2)$$

$$V = \frac{V_{max} \cdot [S]}{K_m + [S]} \quad (3)$$

Onde μ_m é a taxa específica de crescimento máxima; K_s é a constante de saturação ou de Monod e S a concentração do substrato limitante.

Bailey *et al.* (1986) descreve a taxa específica de crescimento máxima como sendo a taxa máxima de crescimento obtida para condições não limitantes. Assim, a constante de Monod (K_s) é a concentração do nutriente limitante para a qual a taxa de crescimento é metade da taxa de crescimento máxima, de modo a representar a afinidade do organismo para o nutriente. Os valores de μ_m e K_s dependem do organismo do nutriente limitante do meio de fermentação e de fatores como temperatura e pH.

2.3 SIMULAÇÃO PROCESSO FERMENTATIVO: ANABIO PLUS

Para a construção da simulação, foram extraídos dados experimentais da literatura de acordo com Jin, Hui *et al.* (2011), conforme a Tabela 1, os parâmetros foram realocados no software *SimulaFerm – AnaBio Plus® versão 1.0*. Por conseguinte, foi realizada uma análise comparativa tendo em vista o modelo de Hinshelwood utilizado pelos autores frente ao modelo de Monod, sem inibição do crescimento. Para a seleção da cinética de produção, foi escolhido o produto associado ao crescimento e, por sua vez, o modelo de cultivo batelada também foi utilizado.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos na fermentação do etanol sob diversas concentrações de açúcar inicial, pelo modelo de Hinshelwood.

Parâmetro	Batelada 1	Batelada 2	Batelada 3
Concentração inicial de açúcar (g/L)	85	113	156
Concentração de levedura (g/L)	5,0	6,1	6,7
Tempo de fermentação (h)	9	11	13
Coefficiente de rendimento de substrato em células	0,0582	0,0493	0,0427
Coefficiente de rendimento de substrato em produto	0,3828	0,3676	0,4236
Velocidade específica máxima de crescimento celular (1/h)	0,231	0,2696	0,2589

Fonte: adaptado de Jin, Hui et al. (2011).

Tabela 2 - Constante de Monod (K_s) para as 3 bateladas estudadas.

Parâmetro	Batelada 1	Batelada 2	Batelada 3
Constante de Monod - K_s	0,1155	0,1348	0,1294

Em seguida, foram estabelecidas 3 bateladas com concentrações iniciais de açúcar em 85, 113 e 156 g/L, respectivamente. Convém salientar que, foram utilizados valores diferentes de K_s (constante de Monod) para as 3 bateladas, conforme a Tabela 2, em razão destes valores serem obtidos através da concentração de substrato pela metade dos valores da velocidade específica máxima de crescimento celular ($\mu_{m\acute{a}x}$). Por fim, com todos os parâmetros elencados, foi possível a construção da análise computacional.

2.4 CRITÉRIO DE AVALIAÇÃO DOS DADOS SIMULADOS

Como método de análise para escolha da batelada com melhor desempenho, foram estipulados dois parâmetros: a maior concentração de produto em função do tempo; e a maior produtividade do produto em função do tempo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com as condições iniciais estabelecidas, em 3 tempos distintos ($t_1 = 9\text{h}$, $t_2 = 11\text{h}$ e $t_3 = 3\text{h}$), diferentes concentrações iniciais de açúcar ($C_1 = 85\text{ g/L}$, $C_2 = 113\text{ g/L}$ e $C_3 = 156\text{ g/L}$) e outros dados retirados da Tabela 1 para as 3 bateladas, foi possível obter o gráfico apresentado na Figura 1 que apresenta a concentração de produto em função do tempo. É possível observar que, a batelada 3 apresenta um melhor desempenho em relação as demais. Tal fato pode ser explicado levando em consideração o aumento da concentração inicial de açúcar, frente ao tempo observado.

Figura 1 – Concentração de produto em função do tempo para batelada 1 (-), batelada 2 (-) e batelada 3 (-).

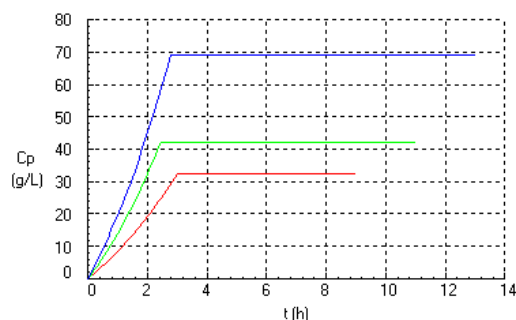
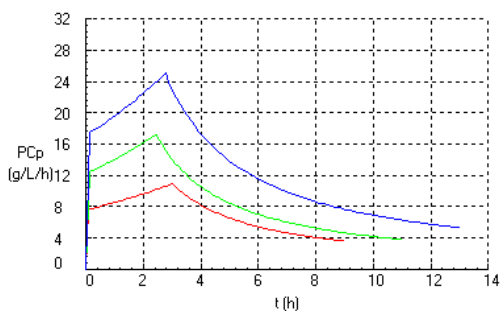


Figura 2 – Produtividade do produto em função do tempo para batelada 1 (-), batelada 2 (-) e batelada 3 (-).



A seguir, pode-se estabelecer um novo ensaio com base na produtividade do produto em função do tempo. Novamente, o desempenho da batelada 3 foi superior frente às demais, conforme visto na Figura 2. Quando comparados os parâmetros utilizados no modelo de Hinshelwood e Monod, o aumento da concentração de substrato acabou por inibir o crescimento da taxa média de crescimento, no modelo de Hinshelwood. Em contrapartida, a taxa média de captação específica do substrato e o rendimento médio do etanol aumentaram com o aumento inicial da concentração de açúcares redutores.

Mesmo assim, para o modelo de Monod, os resultados corroboram com os dados obtidos por Gomez (2010), que ao analisar o teor de etanol formado na fermentação em batelada, pode verificar que quanto maior a concentração de açúcar inicial utilizada na alimentação de um processo, maior seria a produção de álcool produzida. Essa ocorrência é um pouco preocupante no setor industrial, em virtude que elevadas concentrações de etanol acabam por inibir a reação de fermentação, que, conseqüentemente, reduz o rendimento final. No presente estudo, não foi possível observar qual o valor limite de concentração inicial de açúcar seria capaz de provocar a inibição do crescimento das leveduras durante a fermentação.

Inferindo outras possibilidades para o presente estudo, pode-se pensar na viabilidade acerca da levedura utilizada, bem como sua eficiência para o processo de produção de etanol. Cruz et al. (2014) promoveram uma análise acerca do crescimento da levedura *Saccharomyces cerevisiae* Y904 a 20°C, sua viabilidade celular e sua reutilização em processos de fermentação em batelada repetida. Foi possível verificar que para fermentações em batelada repetida, conduzidas a 20°C, empregando uma concentração inicial de sacarose de 180 g/L, após a terceira fermentação, o teor alcoólico chegou a 12% (v/v), com um rendimento acima de 90%, com uma viabilidade celular de 92%. Este resultado indica ser possível o reciclo celular para fermentações com teor alcoólico mais elevado. Um aspecto importante que os autores destacam é a possibilidade de reciclar a levedura mesmo com teores alcoólicos acima de 10°GL (%v/v).

CONCLUSÕES

O modelo de Monod foi reproduzido de forma satisfatória no SimulaFerm®. A modelagem matemática do processo baseado na cinética fermentativa tem colaborado intimamente na representação mais realística da operação do processo de fermentação alcoólica. A partir dos dados obtidos pela simulação, foi possível observar as melhores condições do processo, sobretudo na batelada 3. Outro aspecto evidenciado é a viabilidade que se manteve praticamente constante ao longo das fermentações conduzidas a 20°C. Deste modo, com estes resultados, estudos posteriores podem ser realizados, com intuito de encontrar intervalos mais precisos, garantindo o máximo rendimento da etapa fermentativa do processo de produção de etanol por *Saccharomyces cerevisiae*.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Engenharia de Várzea Grande-UFMT e a Faculdade de Tecnologia/UFAM.

REFERÊNCIAS

- BAILEY, J.E. e OLLIS, D.F. **Biochemical Engineering Fundamentals**. McGraw-Hill, New York, 1986.
- BORZANI, W. et al. **Biotecnologia industrial - Processos Fermentativos e Enzimático**. Edgard Blucher. 2001.
- CRUZ, M. L.; SILVA, F. T. M.; RAMINHO, M. L. F.; CASTRO, A. L. M.; RIBEIRO, M. M. RESENDE E. J. Estudo da viabilidade da levedura *Saccharomyces cerevisiae* Y904 empregando processo fermentativo em batelada repetida. COBEQ 2014.
- JIN, H. et al. Kinetics of Batch Fermentations for Ethanol Production with Immobilized *Saccharomyces cerevisiae* Growing on Sweet Sorghum Stalk Juice. **School of Environment Science and Engineering**. Shangai – China (2011).
- LEITE, Rogério Cezar de Cerqueira, & Leal, Manoel Régis L. V. O biocombustível no Brasil. Novos estudos. CEBRAP, (78), 15-21, 2007.

OLIVEIRA, C. M.; JESUS, C. D. F.; CENEVIVA, L. V. S.; SILVA, F. H.; CRUZ, A. J. G.; COSTA, C. B.; BADINO, A. C. AnaBioPlus: a new package for parameter estimation and simulation of bioprocesses. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 4, p. 1165-1182, 2017.

PATERNINA, L. M. C. Modelagem e simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com uma câmara de flash e separação do CO₂ utilizando uma coluna de absorção. Repositório UNICAMP (2011).

PAVLAK, M. C. M.; LIMA, A.; CARREIRO, T. L.; CARREIRO, S. C.; LIMA, S. C. Estudo da fermentação do hidrolisado de batata-doce utilizando diferentes linhagens de *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, 34(1), 82-86, 2011.

SAINZ, F. Pizarro, J.R. Perez-Correa, E.A. Agosin. Modeling of yeast metabolism and process dynamics in batch fermentation. **Biotechnol. Bioeng**, vol.81, pp. 818–828, 2003.

ESTUDO DO CRAQUEAMENTO TERMOCATALITICO DO ÓLEO DE FRITURA EM LEITO FIXO UTILIZANDO ESFERAS CATALITICAS DE TiO₂

Ferreira, I. B. P.^{1*}; Araújo, J. C. Q.¹; De Souza, C. D. R.¹; Oliveira, R. L.²; Duvoisin S. J.²; Machado, N. T.³; de Castro, D. A. R.¹

¹*Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Curso de Engenharia Química*

²*Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Curso de Engenharia Química*

³*Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais*

* iagopacheco.ib@gmail.com

Palavras-chave: óleos residuais, craqueamento catalítico, dióxido de titânio.

RESUMO

O processo de pirolise termocatalítica possibilita a conversão de óleos residuais em compostos com propriedades físico-químicas semelhantes as da gasolina e do diesel, o que torna uma alternativa bastante viável para reaproveitamento destes resíduos. O objetivo deste trabalho foi produzir esferas catalíticas de dióxido de titânio para investigação na aplicação no processo de pirolise de óleos residuais em um sistema de bancada. Primeiramente o dióxido de titânio (TiO₂) foi sintetizado pelo processo sol-gel utilizando isopropóxido de titânio como precursor. Após isto, as esferas catalíticas foram produzidas empregando o hidróxido de cálcio como agente aglutinante e o TiO₂ na proporção de 1:10, além da adição de 6 mL de água deionizada para homogeneização dos componentes. Posteriormente, a massa úmida foi modelada utilizando um molde de silicone com diâmetro de 1,2 cm, e em seguida as esferas foram calcinadas a 500°C. O processo de pirólise térmica e termocatalítica foi realizado em um sistema de craqueamento de bancada, onde o processo catalítico foi realizado com uma coluna de 15 cm de altura, com recheio correspondendo a 7,5 cm do leito. Foram utilizados 20,3 g de catalisador para 70,1 g de óleo residual. As esferas catalíticas foram caracterizadas após sua produção, processo de pirolise e a formação do coque pela técnica de fluorescência de raios X com finalidade de averiguar a composição final do material. Os resultados dos ensaios físico-químicos do bio-óleo obtido no Craqueamento catalítico, mostraram que houve diminuição no índice de refração (1,4545), densidade (0,87753g/cm³) e substancialmente na viscosidade cinemática do óleo (6,75CST), comparando com bio-óleo obtido no processo de pirólise térmica, o qual obteve-se índice de refração (1,4725), densidade (0,89468 g/cm³) e substancialmente na viscosidade cinemática do óleo (36,25 CST), porém correu um aumento na acidez do material, sendo 50,540 para craqueamento térmico e 56,989 para craqueamento catalítico. A composição do catalisador através da análise de FRX mostra que o CaO (agente aglutinante) foi consumido durante o processo, diminuindo seu teor após pirolise de 17% para 11%, ocorrendo em grande quantidade no coque formado, com cerca de 30%. Portanto, pode-se notar que a pirolise catalítica com TiO₂ de óleo residual é uma boa opção para destinação destes resíduos e obtenção de um produto com características interessantes a aplicações em caldeiras e combustíveis.

1 INTRODUÇÃO

Os óleos e gorduras são triglicerídeos de ácidos graxos variados, podendo estar em forma sólida ou líquida. São muitas vezes descartados de maneira inadequada na rede de esgoto, o que ocasiona vários problemas, como entupimentos e poluições de corpos d'água. Os óleos e gorduras, bem como demais resíduos gordurosos são potenciais fontes de produção de biocombustíveis seja pelo processo de transesterificação ou craqueamento (SILVA et al., 2018), possuindo potencial para substituir o uso de combustíveis fósseis.

Os biocombustíveis oferecem muitos benefícios, dentre eles pode-se destacar a sustentabilidade, a redução das emissões de gases de efeito estufa, entre outros (BOTTON, et al., 2012). Como exemplo de biocombustíveis, temos o biodiesel, biogás, etanol celulósico e o bio-óleo, sendo este último citado, conhecido também como óleo de pirólise, um produto que tem sido usado com sucesso em caldeiras e mostrado potencial para uso em motores a diesel e turbina.

O craqueamento térmico ou catalítico, de acordo com Mancio (2015), é uma forma de valorizar estes óleos residuais, e conceder uma destinação apropriada para este produto. O processo consiste na quebra das cadeias carbônicas dos triésteres de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída, em grande parte, por hidrocarbonetos lineares de diferentes pesos moleculares.

A pirólise é uma tecnologia incipiente, dessa forma necessita ainda de estudos, principalmente na avaliação das características do bio-óleo resultante (GARCIA et al., 2018). Os autores Oliveira et al. (2014) descrevem que em temperaturas abaixo de 400°C, durante o processo, grande parte dos óleos vegetais e gorduras animais iniciam seu processo de degradação, ocorrendo assim o rompimento das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo.

Portanto, a presente pesquisa tem como objetivo a produção de esferas catalíticas com TiO_2 e Ca(OH)_2 como agente aglutinante para verificar sua atividade catalítica no processo de pirólise em um sistema piloto de bancada para produção de bio-óleo a partir de óleo residual, e por fim verificar as características do produto final obtido para possíveis aplicações.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PROCESSO DE PELLETIZAÇÃO

Os pellets foram produzidos com proporção de 2:10, ao qual utilizou-se 2 g de Hidróxido de cálcio (Agente aglutinante), 8 g de dióxido de titânio sintetizado e 6 mL de água destilada para agregar o material em pó. A massa úmida foi modelada com um molde esférico de silicone de 7,5 mm de diâmetro (Figura 1). Após a moldagem, as esferas produzidas passaram por tratamento térmico a 500°C para eliminação de água e agregação do material. As esferas (Figura 1) apresentaram diâmetro médio de 7,242 cm e peso médio de 0,194 g.

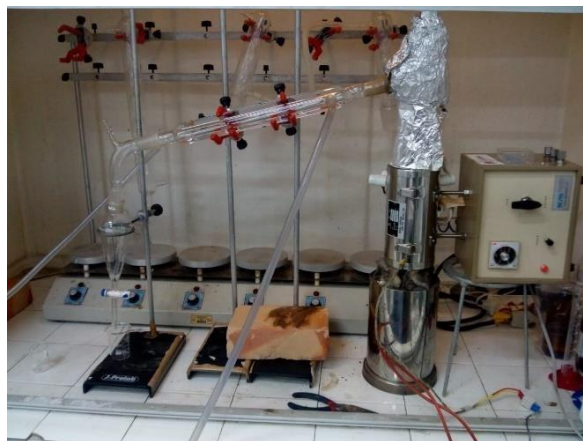
Figura 1 - A esquerda esferas de TiO_2 produzidas a 500°C e a direita o molde de silicone utilizado para moldagem.



2.2 PIRÓLISE CATALÍTICA EM LEITO FIXO

O procedimento de pirólise do óleo residual de fritura foi realizado em escala de bancada, como mostrado na Figura 2. O reator de vidro boro-silicato estava envolto em fibra de vidro para proteção térmica; Forno com resistência do tipo coleira cerâmica em formato cilíndrico, com diâmetro interno de 5 cm, altura de 15 cm, potência de 1,5 kW e voltagem de 110 V; Termopar do tipo K de 110V; Controlador eletrônico digital microprocessado modelo HW4200 da marca COEL; Condensador Liebig liso; Coluna de leito fixo de vidro boro-silicato, de geometria cilíndrica; Funil de separação; Béquer de 100 mL para coleta; Banho termostático; Resistência para leito fixo com regulador manual de temperatura de marca SCAS®, modelo GF- 2.

Figura 2 – Sistema de craqueamento térmico de bancada montado.



Foram pesados 70 g de óleo residual, ao qual foi adicionada ao reator de boro-silicato, em seguida foi acoplado ao forno juntamente com o termopar fixado na lateral para monitoramento da temperatura. O sistema montado com o reator e forno foi interligado a um sistema de resfriamento (banho termostático) mantendo a temperatura a 30°C , para a circulação do fluido de arrefecimento. A coluna com o catalisador foi interligada ao reator com óleo residual e o condensador para passagem do gás, junto com um termopar para monitoramento da temperatura. Na saída do Sistema foi adicionado um

funil de separação para uma captação mais precisa da amostra, e suas fases presentes durante o processo.

Para início do processo de pirolise, a temperatura e a taxa de aquecimento da resistência foi ajustada para 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente (25 °C), até a temperatura programada (450 °C). Por fim, os materiais resultantes (coque, óleo e catalisador) foram então caracterizados, bem como realizou-se os cálculos de rendimento e balanço de massa.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO, CATALISADOR E COQUE

A densidade das amostras de óleo foi determinada seguindo a norma ABNT NBR 7148, que estabelece a massa por unidade de volume da amostra contida em um picnômetro calibrado com uma solução de referência. Foi utilizado um picnômetro de 10 mL, obtendo-se o peso para posteriormente calcular a massa específica, seguindo a equação (1).

$$m_a \cdot \rho = v_p \quad (1)$$

Onde:

ρ : densidade da amostra (g/cm³);

m_a : massa da amostra (g);

v_p : volume do picnômetro (cm³);

Os ensaios para quantificar o índice de refração foram realizados em difratômetro ABBE de bancada Quimis 8001, modelo 07678 0V – 0W a temperatura de 24,9°C. O refratômetro foi calibrado com água destilada para cada medição. O processo foi realizado adicionando três gotas das amostras na lente do equipamento, ajustando o foco na respectiva lente.

Para obtenção dos valores de viscosidade cinemática, as amostras foram inseridas em um capilar N° 300, com diâmetro de 1,26 mm. Atentou-se para o tempo de escoamento do bio-óleo entre as duas marcas indicadas no capilar. As amostras de óleo foram acondicionadas em banho maria para permanecerem a temperatura de 40°C. A viscosidade cinemática foi calculada de acordo com a seguinte Equação (2):

$$v = K(T - v) \quad (2)$$

Onde:

v : viscosidade cinemática (cSt);

K : constante do capilar;

T : tempo de escoamento da amostra (s);

v : fator de correção do tempo;

O índice de Acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd 3d-63 para óleos e gorduras. Cerca de 0,5 da amostra de óleo foram pesadas em um erlenmeyer de 300 mL, com o auxílio de uma balança analítica de precisão, onde o mesmo

foi solubilizado em 125 mL de solução 1:1 de Álcool isopropílico e Tolueno P.A. Em seguida foi iniciado o processo de titulação com solução de Hidróxido de Sódio 0,1 N, usando fenolftaleína P.A. a 1% como indicador. Posteriormente, o índice de acidez foi calculado a partir da Equação (3):

$$I. a. = \frac{(V_A - V_B). N. 40. f_c}{m_A} \quad (3)$$

Onde:

I.a.: Índice de acidez;

V_A: volume de NaOH usado na titulação da amostra (mL);

V_B: volume de NaOH usado na titulação do branco (mL);

N: normalidade da solução de NaOH;

m_A: massa da amostra (g);

f_c: fator de correção da solução de NaOH;

As análises de FRX foram realizadas em equipamento da marca Panalytical modelo Epsilon 3-X, com tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 3 mA e gás hélio (pressão 10 atm./10 kgf/cm²). Ensaios realizados para determinar a composição dos produtos obtidos no processo de craqueamento.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pirólise do óleo residual teve como produto final: gás, líquido e sólido. Os rendimentos e a qualidade dos produtos são influenciados pelas condições operacionais empregados. Portanto, na Tabela 1 é mostrado o balanço de massa dos processos de pirólise térmica e catalítica com TiO₂, é possível notar que o craqueamento catalítico apresentou uma maior quantidade de coque e gás gerado no processo, porém obteve-se pouca quantidade de bio-óleo.

Experimentos realizados por Mancio (2015), mostram que, comprando a pirólise térmica com a catalítica, ocorre aumento do rendimento do gás e queda no rendimento do coque. O fato de ter aumentado a quantidade de coque se dá pela estrutura das esferas, pois após o processo de pirólise, algumas poucas esferas acabaram rompendo-se, consequentemente aumentado a quantidade de coque formado.

A partir dos ensaios de FRX, mostrado na Tabela 2, foi possível notar a composição do catalisador, bem como do coque formado durante o processo. Atenta-se a diferença na percentagem de TiO₂ que após o processo de pirólise aumenta, mas isto ocorre pelo fato de que ocorre redução do agente aglutinante, pois durante o craqueamento, a cal acabou se desprendendo das esferas catalíticas e se tornando coque no reator de borossilicato, o que é possível observar na composição do coque, com percentagem de 30 % do coque. Outro fato interessante a se ressaltar é a grande quantidade de TiO₂ apresentada no coque.

Tabela 1 – Balanço de massa do processo de pirólise realizado.

Dados	Pirólise a 400 °C	Pirólise a 400 °C com TiO ₂
Massa do Reator (g)	87,22	80,11
Massa de óleo (g)	70,02	70,1
Massa de catalisador (g)	s/ catalisador	20,03
Massa do reator após pirólise (g)	87,69	86,32
Coque gerado (g)	0,47	6,21
Bio-óleo (g)	61,81	53,1339
Perda e Gases (g)	7,72	10,6561
Óleo obtido (%)	88,275	75,9055
Gases gerados (%)	11,0254	15,223
Coque formado (%)	0,671	8,8714

Tabela 2 – Composição do catalisador e coque obtidos através da análise de FRX.

Componentes	Catalisador antes da pirólise (%)	Catalisador após a pirólise (%)	Coque (%)
Al ₂ O ₃	0,054	-	0,067
P ₂ O ₅	0,458	0,468	0,309
CaO	17,025	11,936	30,105
TiO ₂	82,276	87,386	69,142
Fe ₂ O ₃	0,016	0,019	0,066
Ag	0,121	0,149	0,123
SiO ₂	-	-	0,141

Tabela 3 – Parâmetros obtidos para as espécies de óleo após pirolise.

Parâmetros	Craqueamento térmico	Craqueamento Termocatalítico com TiO ₂
Densidade (g/cm ³)	0,89468	0,87753
Índice de refração	1,4725	1,4545
Viscosidade cinemática a 40°C	36,25	6,75
Índice de acidez (mg de NaOH/h de óleo)	50,540	56,989

A partir da Tabela 3, onde é apresentado os resultados das caracterizações físico-químicas do bio-óleo, atenta-se principalmente para a viscosidade cinemática após craqueamento com TiO₂, que apresentou significativa baixa no seu valor, comparando com o outro processo. O valor de densidade do bio-óleo termocatalisado encontrou-se em plena concordância com a faixa de valores permitida pela portaria ANP 310 de 2001, enquanto que o produzido sem catalisador apresentou valor acima das especificações. Houve pouco decréscimo no índice de refração, porém ocorreu aumento no índice de acidez após craqueamento termocatalítico, valor acrescido pela presença do aglutinante (Ca(OH)₂), ao qual pode ter ocorrido dissociação do composto com o óleo residual.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, bem como das análises realizadas, pode-se concluir que as esferas catalíticas de TiO₂ produzidas foram interessantes a aplicações em processos de craqueamento catalítico, uma vez que houve um decréscimo nos parâmetros analisados, ressaltando a redução de 81,38% no valor de viscosidade cinemática do bio- óleo. O produto obtido a partir da pirolise termocatalítica apresentou características pertinentes para emprego como biocombustível, apesar do aumento no índice de acidez apresentado, uma vez que substituindo o agente aglutinante dos pellets para bentonita ou calcita, poderia proporcionar melhores resultados, principalmente na questão de estabilidade das esferas durante o processo térmico. Portanto, o TiO₂ é uma possibilidade atrativa para processos de craqueamento termocatalítico para destinação correta de óleos residuais.

REFERÊNCIAS

BOTTON, V. DILAMARA, R. EDESIO, L. S. WIGGERS, V. R. ENDER, L. MEIER, H. F. BARROS, A. A. C. Craqueamento termo-catalítico da mistura óleo de fritura usado-lodo de estamperia têxtil para a produção de óleo com baixo índice de acidez. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 4, p. 677-682, 2012.

MANCIO, A. A. Produção, fracionamento e desacidificação de biocombustíveis obtidos via craqueamento térmico catalítico de óleos vegetais. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015, 324p.

OLIVEIRA, R. M. da MOTA, S. A. P. MACHADO, N. T. A produção de biocombustíveis a partir da rota tecnológica de craqueamento utilizando a lama vermelha como catalisador. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis, Santa Catarina, 2014.

SILVA, A. S. ARAUJO, J. R. MAPOSSA, A. B. COSTA, A. C. F. M. Avaliação do Desempenho de catalisadores ferromagnéticos no craqueamento catalítico do óleo de soja. **Revista eletrônica de materiais e processos**, 13, p. 99-107, 2018.

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE MONOETILENOGLICOL EM MATLAB E PLATAFORMA COCO

Guerreiro, H. M*¹ e Fonseca Júnior, E. Q^{1,2}.

¹*Universidade Federal do Amazonas, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química*

²*Universidade do Estado do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia*

* engenhariaquimicahg@gmail.com

Palavras-chave: etilenoglicóis, simulação, Matlab.

RESUMO

A utilização da modelagem e simulação como auxílio na descrição de processos industriais tem crescido nos últimos anos, simplificando estudos de viabilidade econômica antes da construção física de plantas piloto até estudos de melhorias e otimizações de escala do processo. O monoetilenoglicol é uma das matérias primas mais versáteis no mercado sendo explorada nas indústrias automotivas, têxteis, de cosméticos, entre outras. A partir disso, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a produção de monoetilenoglicol (MEG), que faz parte de reações sucessivas entre óxido de etileno e água, em reator CSTR em série em 2 diferentes plataformas de simulação. Portanto foi realizado a modelagem matemática do sistema para a plataforma MatLab no Simulink, utilizando degrau como sinal de entrada para análise do comportamento da função de transferência, e a montagem do flowsheet na plataforma COCO, a fim de comparar as duas plataformas de simulação, utilizando como substrato do sistema três reatores CSTR em série e a equação cinética de reação do MEG para temperatura de 358 K e 25 bar, cuja entrada foi numa proporção água/óxido de etileno de 5/1. A simulação em plataforma COCO retornou uma seletividade de MEG de 51 % com uma conversão de 0,61 que, ao ser comparada com a conversão observada em simulação no Simulink, retornou um erro percentual de 32 %, indicando que a modelagem matemática necessita receber mais informações sobre reações do tipo sucessivas a fim de que a função de transferência resultante possa conter parâmetros aumentando sua fidedignidade, dessa forma a modelagem matemática simples não conseguirá representar o sistema de CSTR com reações sucessivas com a mesma fidelidade observada em plataforma COCO.

1 INTRODUÇÃO

O monoetilenoglicol (MEG) é uma importante matéria-prima com grandes aplicações industriais com consumo de 15 milhões de toneladas anuais (Hal et al., 2007), sendo utilizado na síntese de resinas de poliéster, anticongelantes, solventes, dentre outros. Ela é frequentemente produzida através da hidratação do óxido de etileno (EtO), onde são produzidos como subproduto da reação, em reações sucessivas, o dietilenoglicol (DEG) e o trietilenoglicol (TEG), utilizados na fabricação de muitos produtos químicos, em especial polímeros (KIRK e OTHMER, 2005).

O óxido de etileno pode ser hidrolisado seguido ou não de catálise. A hidratação não catalítica do EtO é um processo que demanda alta quantidade de água, implicando no aumento de custo de purificação dos produtos, além de uma elevada temperatura de reação para aumentar a taxa, gerando um custo maior de energia. Ao contrário, a hidratação do EtO com catalisador não necessita de tais condições, uma vez que o catalisador adequado aumenta a seletividade do MEG (ALTIOKKA e AKYALÇIN, 2009).

Guerreiro e Fonseca Júnior (2019) avaliaram, por meio de simulação computacional, a produção de éteres etílicos de etilenoglicóis em meio não catalítico e catalítico, onde utilizando um reator PFR a 145 °C, obtiveram uma seletividade do EEDEG de 22,65 %.

Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a produção de Monoetilenoglicol (MEG) em reator CSTR em série em 2 diferentes plataformas de simulação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SIMULADOR E DADOS CINÉTICOS

Para a análise das condições de estudo do sistema, utilizou-se de ferramentas de análise de controle e simulação para a elaboração das funções de transferência, recursos de estudo em MatLab® a fim de obter o comportamento da resposta com um sinal de entrada degrau. O tempo de residência obtido para cada reator resultou em 18.015s, equivalente a 5 h, assim a análise seguiu a metodologia de William (1996) e utilizou os dados de Altiokka e Akyalçin (2009) para a reação de monoetilenoglicol retornando a função de transferência, Equação 1, para os três reatores em série.

$$G(s) = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{0,0580}{s^3 + 1,665 \times 10^{-4} s^2 + 9,244 \times 10^{-9} s + 1,710 \times 10^{-13}} \quad (1)$$

Para o estudo da resposta utilizou-se o Simulink no MatLab® a fim de construir o sistema em malha fechada com um sinal de entrada degrau. Observou-se que o sistema é incontrolável em suas condições originais, portanto projetou-se um controlador proporcional, sendo esse satisfatório para o estudo. A fim de observar o comportamento da função resposta no tempo obtido da função de transferência, a plataforma de programação Anaconda Python® 3.4 foi empregada.

2.2 MODELO EXPERIMENTAL

O estudo em plataforma de simulação COCO® 3.3, na sua extensão COFE, seguiu-se com os parâmetros apresentados por Altiokka e Akyalçin (2009) para a produção de monoetilenoglicol, assim definiu-se um volume de 25 m³ para cada reator CSTR, sendo utilizado 3 reatores em série, com correntes de saída 2, 3 e 4.

Os dados de entrada para a simulação na plataforma COCO® 3.3 seguem os estudos de Altiokka e Akyalçin (2009) e estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados de entrada em simulação na plataforma COCO® 3.3.

Variável	Valor
Pressão	25 bar
Temperatura	358 K
Água	500 kmol/h
Óxido de Etileno	100 kmol/h

As simulações em plataformas distintas serão comparadas através do erro percentual de conversão dos reatores dado pela Equação 2.

$$E\% = \frac{|aproximado-referência|}{referência} \times 100 \quad (2)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SIMULAÇÃO EM PLATAFORMA COCO®

A simulação retornou uma saída de 46,762 kmol/h de MEG no último reator, de semelhante modo, na mesma saída, houve 38,522 kmol/h de óxido de etileno e 446,247 kmol/h de água. Tais resultados indicando que a seletividade do monoetilenoglicol alcançou 51 %, cuja conversão atingida foi de 0,61. Esses resultados foram comparados com a modelagem realizada pelo método de William (1996) simulada no Simulink.

3.2 SIMULAÇÃO EM SIMULINK MATLAB®

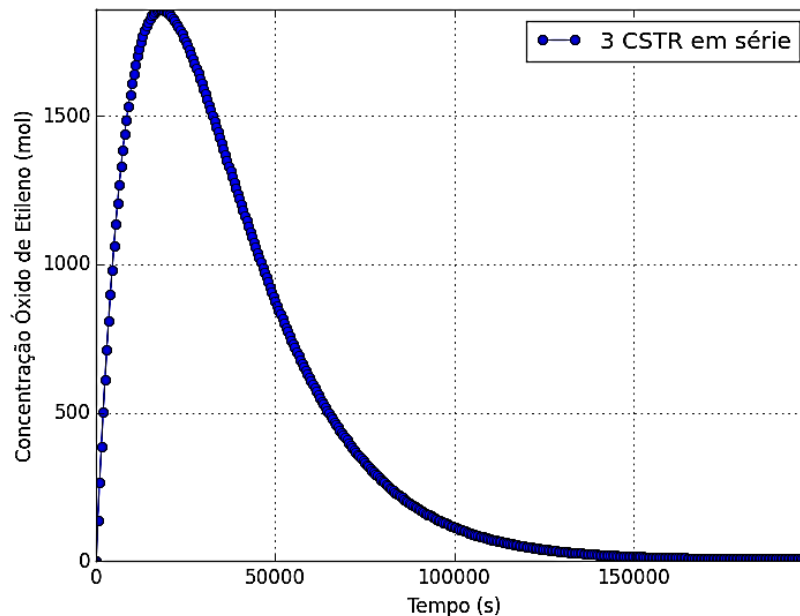
Por meio da Equação 1 e o esquema produzido no simulink, a simulação retornou o comportamento da função de transferência contínua para uma entrada degrau 100/s através do gráfico do bloco Scope, gerando a linha da função com resposta a entrada degrau.

No eixo x do gráfico obtido tem-se a relação da frequência da transformada de Laplace com 10^4 indicando que a Equação 1 tornou duradoura a resposta ao sistema, justamente por causa do tempo de residência. Com o intuito de explorar o comportamento da concentração de óxido de etileno nos reatores, extraiu-se a Equação 3 como resposta da função de transferência utilizando o mesmo sinal degrau.

$$C_A(t) = -66223489,935e^{-5,550 \times 10^{-5}t} + 5,8 + 66223484,135 \cos(-8,215 \times 10^{-9}t)e^{-5,551 \times 10^{-5}t} - 114658625,151 \text{sen}(-8,215 \times 10^{-9}t)e^{-5,551 \times 10^{-5}t} \quad (3)$$

O gráfico foi analisado por meio da plataforma de linguagem Anaconda Python® resultando no exposto na Figura 1.

Figura 1 – Gráfico da função de resposta do sistema com entrada degrau.



O comportamento do gráfico condiz com o apresentado pelo simulink, sendo necessário uma alta quantidade de tempo para uma conversão aceitável. Assim, um total de 18.015 s para cada reator, tem-se o total de 54.045 s para os três em série, esse foi tempo necessário para uma seletividade de 51 % de monoetilenoglicol e conversão de 0,61 na plataforma COCO®. Utilizando a ferramenta de zoom do Python e por interpolação gráfica, observou-se que no tempo de 54.000 s, a concentração de óxido de etileno fica em 0,7588 kmol, comparando com os aproximados 1,855 kmol observados no valor máximo de óxido de etileno, com esses dados obtém-se o valor de conversão de 0,41.

O erro percentual calculado entre as duas simulações em plataformas distintas pela Equação 2, considerando a simulação na plataforma COCO® como referência, foi de 32 %. O alto erro se dirige pelo conhecimento básico utilizado na construção da função de transferência, pois a reação de monoetilenoglicol não ocorre isoladamente, mas acompanhada de outras duas subsequentes, que são os dietilenoglicol e trietilenoglicol, porém os métodos apresentados por William (1996) permitem o uso de somente uma equação cinética, que no caso teve-se como base a conversão de óxido de etileno em monoetilenoglicol. Sendo assim, o resultado indica que a modelagem por intermédio da função de transferência com a técnica de William (1996) necessita ser refinada para reações sucessivas adicionando mais parâmetros a fim de aproximar o modelo da realidade.

CONCLUSÕES

Diante dos dados apresentados e das metodologias empregadas observou-se que a simulação por meio de diferentes simuladores proporcionou a obtenção dos dados e informações desejadas nessa análise, onde se observou o melhor resultado de seletividade do MEG em 51 % com uma conversão de 0,61 na plataforma COCO, tendo como base

os estudos de Altiokka e Akyalçin (2009). Determinou-se que a modelagem matemática apresentada por William (1996) deve ser devidamente estruturada para que a função de transferência resultante venha apresentar informações intrínsecas do sistema para reações do tipo sucessivas, a fim de que o mesmo venha ser representado com fidedignidade e, conseqüentemente, o erro percentual entre a modelagem e os resultados experimentais venham ser diminuídos.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a infraestrutura da UFAM para a execução da pesquisa.

REFERÊNCIAS

ALTIOKKA, M. R.; AKYALÇIN, S. Kinetics of the hydration of ethylene oxide in the presence of heterogeneous catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 24, p. 10840-10844, 2009.

GUERREIRO, H. M.; FONSECA JÚNIOR, E. Q. Modelagem e simulação da produção de éteres etílicos de etilenoglicóis em meio não catalítico e catalítico utilizando bicarbonato (HCO_3^-). In: XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2019, Uberlândia. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**. São Paulo: Editora Blucher, 2019. p. 3150.

HAL, J. W.; LEDFORD, J. S.; ZHANG, X. Investigation of three types of catalysts for the hydration of ethylene oxide (EO) to monoethylene glycol (MEG). **Catalysis Today**, v. 123, n. 1-4, p. 310-315, 2007.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology**. John Wiley & Sons: New York, v. 4, p. 942, 2005.

WILLIAM, L. **Process modeling, simulation, and control for chemical engineers**. International edition. 2nd ed. McGraw-Hill. 1996.

AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO EM ÓLEO FIXO DE SEMENTES DE SACHA INCHI (*Plukenetia volubilis* L.) POR EXTRAÇÃO EM IMERSÃO EM ETANOL

Bessa, S. N.¹, Silva, S.¹, Chaves, F. C. M.¹ e Braga, N. P.*¹

¹ *Laboratório de Controle de Qualidade, Curso de Engenharia Química, Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas – UFAM. Av. Rodrigo Otávio, 3000, CEP 69077-000, Manaus-AM*

* *nbraga@ufam.edu.br*

Palavras-chave: Sacha inchi, extração alcoólica.

RESUMO

Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) é nativa da Amazônia peruana e é reconhecida em outras partes do mundo como uma cultura sustentável com aplicações comerciais viáveis, pois suas sementes são caracterizadas por um elevado nível (35% a 60%) de ácidos graxos poli-insaturados (ômega 3, 6 e 9). Esses ácidos graxos são relacionados à prevenção de doenças cardiovasculares, entre outros benefícios para a saúde humana. Nos últimos anos, tem havido um crescente interesse no desenvolvimento da planta sachá inchi como uma nova fonte de óleo rico em ácidos graxos insaturados. A extração por imersão (extração sólido-líquido) em etanol do óleo fixo das sementes de sachá inchi (*Plukenetia volubilis* L.) foi estudado. O objetivo deste estudo foi avaliar parâmetros independentes do processo (tempo de imersão, razão solvente/sementes e temperatura) para obter o maior rendimento em óleo. A otimização do processo foi baseada em um delineamento cúbico composto central rotacionado 2^3 com duas repetições no ponto central totalizando 16 experimentos (em triplicata). Após a execução dos ensaios experimentais, os pontos ótimos para o rendimento máximo em óleo de 22,5% pode ser alcançado na faixa linear de tempo de imersão de 221 min e temperatura de 53,4 °C, mantendo-se a razão solvente/soluto em 6,6 mL/g. Para o rendimento em óleo foi obtido uma equação linear em que a razão solvente/sementes, X₂, temperatura, X₃ e a interação tempo de imersão, X₁, e temperatura, X₃, tiveram influência na maximização do rendimento em óleo.

1 INTRODUÇÃO

Apesar de amplamente conhecida e rica em biodiversidade, a região amazônica ainda possui uma gama de espécies subexploradas e negligenciadas pela comunidade científica.

A sachá-inchi (*Plukenetia volubilis*), da família *Euphorbiaceae*, é uma planta originária da Amazônia Peruana e com potencial de produção de óleo no Brasil, pois suas sementes são caracterizadas por um elevado nível (35% a 60%) de ácidos graxos poli-insaturados (ômega 3, 6 e 9). Esses ácidos graxos são relacionados à prevenção de doenças cardiovasculares, entre outros benefícios para a saúde humana.

Follegatti-Romero et al. (2009), Fanali et al. (2011) e Gutiérrez et al. (2011) relataram conteúdo de 33,4-36,2% de ácidos graxos linoléico (18: 2n-6) e 46,8-50,8% de

ácido alfa-linolênico (18: 3n-3). Segundo Ratnayake e Galli (2009), esses ácidos graxos são considerados essenciais, pois não podem ser metabolizados no organismo humano e devem ser consumidos através de dieta.

Existem vários métodos de extração podem ser usados para obter óleo de sementes de sacha inchi, incluindo prensagem mecânica, extração por solvente, extração por fluido subcrítico (n-propano) e extração com fluido supercrítico (Follegatti-Romero et al., 2009). No entanto, várias condições de operação, incluindo o pré-tratamento das sementes de Sacha inchi, a pressão de extração, a temperatura e a condição de armazenamento afetam a qualidade e a quantidade do óleo obtido.

Entretanto para extrair triacilgliceróis (TAG) das sementes, a indústria alimentícia comumente utiliza extrações por hexano ou outros solventes orgânicos, como éter de petróleo, éter etílico, metanol e clorofórmio. No entanto, o uso desses solventes para processamento de alimentos enfrenta restrições, devido à grandes quantidades de solventes tóxicos normalmente necessários e de operações posteriores exigentes para remoção desses solventes.

O etanol 99,5% pode ser uma alternativa ao processo de extração por solvente por ser produzido através de fontes renováveis. O etanol oferece menores riscos operacionais do que o hexano, pois apresenta maiores temperaturas de inflamação e toxicidade mais baixa.

A otimização de um processo pode ser estudada utilizando uma ferramenta estatística chamada Superfície de Resposta, pois é muito popular para a otimização da extração sólido-líquido nos últimos anos (Liu et al., 2009; Samaram et al., 2015).

O objetivo deste trabalho foi otimizar o rendimento em óleo fixo de sementes de sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) durante a extração por imersão em etanol 99,5% utilizando a metodologia de superfície de resposta.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SEMENTES DE SACHA INCHI (*Plukenetia volubilis* L.)

Os frutos de sacha-inchi foram obtidos de plantas cultivadas no Banco de Germoplasma da Embrapa Amazônia Ocidental. Após a colheita, os frutos foram selecionados manualmente e higienizadas com água corrente para remoção de impurezas. Em seguida retirou-se as amêndoas com auxílio de um martelo. As amêndoas foram trituradas em liquidificador doméstico por 2 min e a farinha resultante passou por tratamento térmico em estufa convectiva de ar (LimaTec, modelo LT 96 EC) a 60 °C até peso constante. Amostras de 3 g da farinha seca (em triplicata) foram usadas para determinação da umidade residual segundo método 012/IV - Instituto Adolfo Lutz.

2.2 EXTRAÇÃO POR IMERSÃO EM ETANOL

Em todas as 48 extrações foram utilizadas um volume fixo de 200 mL de solvente etanol 99,5% (marca) a pressão ambiente sem agitação. As amostras de sacha inchi foram

pesadas em balança semi-analítica (Gehaka, modelo BK2000 II) e acondicionadas em envelopes de papel de filtro e introduzidas em erlenmeyers juntamente com o solvente. Os erlenmeyers foram vedados com parafilme M anti-umidade e papel alumínio para impedir a perda de solvente por evaporação. Posteriormente, as amostras foram levadas ao banho termostático (Quimis, modelo Q214M2) para extração.

Após o período de extração, as micelas (solvente + óleo) foram individualmente filtradas à vácuo e rotoevaporadas (Ika, modelo RV 05 B S25) para recuperação do óleo fixo de sacha inchi. Os óleos recuperados foram acondicionados em diferentes tubos de ensaio previamente identificados e centrifugados (Kacil, modelo CE01) por 2 min a 3600 rpm.

As amostras de óleo após centrifugadas foram acondicionadas em refrigerador (Electrolux, modelo RE120) a $4 \pm 0,5$ °C. O rendimento de extração foi calculado por meio da equação 1 a seguir:

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de óleo}}{\text{massa da amostra seca}} \times 100 \quad (1)$$

2.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A metodologia de superfície de resposta foi usada para determinar as condições ótimas para a extração por imersão em solvente. As variáveis usadas foram a temperatura de extração (°C, X1), razão solvente/semente (mL/g), X2 e tempo de extração (min), X3. O planejamento experimental completo consistiu de 16 experimentos com duas replicatas no ponto central. O rendimento em óleo fixo foi selecionado como resposta para a combinação das variáveis independentes. O software estatístico (STATISTICA, Version 7) foi utilizado para a análise de regressão dos dados experimentais.

A adequação de cada modelo foi determinada pela avaliação da falta de ajuste e do coeficiente de determinação (R^2). A significância de cada coeficiente foi determinada usando o teste F obtido a partir da análise de variância (ANOVA) que foi gerada.

Normalmente, quando se pretende fazer a otimização do processo, o modelo escolhido é o polinômio de segundo grau, pois permite detectar se a região experimental que se encontra na região de curvatura (GOMES, 2010). De acordo com MYERS, MONTGOMERY; ANDERSON-COOK (2016), os modelos de segunda ordem são mais adotados por serem mais flexíveis e melhor ajustáveis em problemas de superfície reais. A equação 2 demonstra um modelo de segunda ordem genérico.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

Onde y – Resposta de interesse, X_i – Variáveis independentes, β_i – Coeficientes a serem estimados, k – Número de variáveis independentes e ε – Erro experimental.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As sementes de sachá inchi trituradas apresentaram umidade inicial em base úmida de $14,4 \pm 2\%$ e após sua secagem em estufa a $105 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou $4,36 \pm 0,5\%$ de umidade em base úmida. A viscosidade dinâmica do óleo das sementes de sachá inchi foi de $42,5 \pm 0,17\text{ cP}$. O rendimento de óleo fixo contido nas sementes apresentou valor de $46,58\%$ (massa de óleo por massa seca de semente triturada) utilizando como solvente hexano PA (Nuclear) como padrão de comparação.

Os efeitos de X1, X2 e X3 sobre o rendimento em óleo de sementes de sachá inchi (*Plukenetia volubilis* L) foram estudados neste trabalho. O resultado mostrou que o rendimento variou de $8,5$ a $25,0\%$ (m/m), respectivamente. O máximo rendimento em óleo foi obtido em 221 min, $6,6\text{ mL/g}$ (solvente/sementes) e $53,4\text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados dos ensaios experimentais podem ser visualizados na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Matrix experimental e resultados obtidos.

Ensaio	Tempo (min)	Razão (mL/g)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Rendimento (%)
8	180	20,00	50,0	25,00
6	180	10,00	50,0	14,10
12	120	23,41	45,0	17,56
4	60	20,00	50,0	11,00
15 (C)	120	15,00	45,0	15,00
10	221	15,00	45,0	17,25
11	120	6,60	45,0	8,58
7	180	20,00	40,0	16,00
1	60	10,00	40,0	11,30
9	19	15,00	45,0	15,00
3	60	20,00	40,0	13,20
13	120	15,00	36,6	13,88
14	120	15,00	53,4	23,41
2	60	10,00	50,0	9,50
16(C)	120	15,00	45,0	13,50
5	180	10,00	40,0	8,50

De acordo com o resultado da ANOVA para rendimento, o modelo é significativo. A qualidade dos modelos desenvolvidos foi avaliada com base no valor do coeficiente de correlação. O valor de R^2 do rendimento de extração foi de $0,882$, indicando que o modelo representa adequadamente a relação real entre os parâmetros escolhidos. A significância dos diferentes termos de cada coeficiente foi determinada usando o valor F e o valor p. Segundo Yolmeh, Najafi e Farhoosh (2014), um grande valor de F e um pequeno valor p também causam um efeito mais significativo na variável resposta. As equações, linear e quadrática, real do rendimento é dada na equação (4).

$$\text{Rendimento (\%)} = 14,4905 + 2,7041 \times X_2 + 1,9499 \times X_3 + 2,3250 \times X_1X_3 \quad (4)$$

O resultado da análise estatística mostrou que o modelo de ajuste para descrever o efeito de X1, X2, X3 para o rendimento é um modelo linear.

As variáveis com maior efeito no rendimento foram os termos lineares de tratamento (X2 e X3), seguido da interação dos termos lineares de X1 e X3.

A relação entre variáveis dependentes e independentes é ilustrada na representação 3D da superfície de resposta gerada pelo modelo de rendimento em óleo (Figura 1). Este gráfico é obtido representando duas variáveis dentro da faixa experimental e mantendo a terceira variável em um nível constante. Pela Figura 1 pode ser visto o efeito de X1 e X3 em um X2 fixo (6,6 mL de solvente/g de sementes) no rendimento em óleo. É mostrado que o rendimento em óleo não teve um ponto máximo, isto quer dizer que não foi alcançado o valor máximo. O efeito de X2 no rendimento é mais forte que o efeito de X1 e X3. É evidente no coeficiente estimado na Tabela 2, maior valor de X2 (5,4083) comparado ao valor de X1 (3,2762), enquanto o coeficiente estimado de X3 é maior (3,8998).

Figura 2 – Gráfico de superfície de resposta para o rendimento em óleo de sementes de sachá inchi (*Plukenetia volubilis* L.).

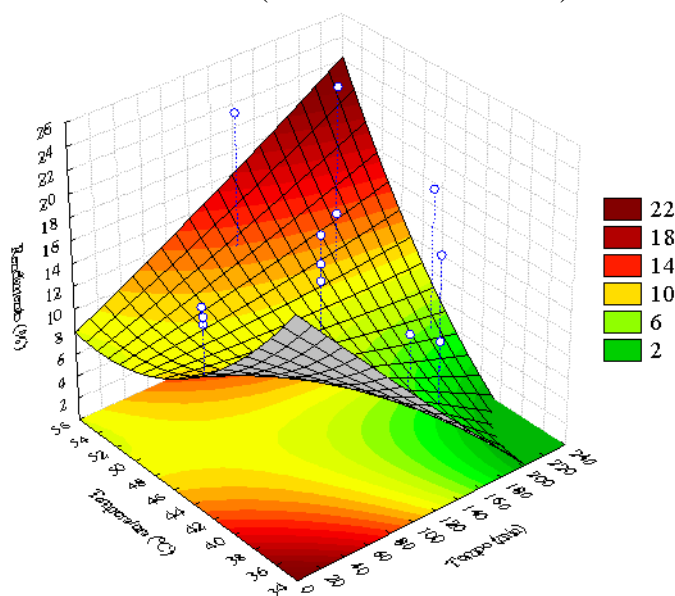


Tabela 2 – Análise de variância para o modelo linear da superfície de resposta para o rendimento em óleo de sementes de sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.).

Fatores	Efeitos	SS	f	MS	F	p
(X ₁) Tempo (Linear)	3,2762	36,6748	1	36,6748	5,6289	0,0553
Tempo (Quadrático)	0,3733	0,0698	1	0,0698	0,0107	0,9209
(X ₂) Razão (Linear)	5,4083	99,8236	1	99,8236	15,3212	0,0079
Razão (Quadrático)	-1,9942	9,1973	1	9,1973	1,4116	0,2797
(X ₃) Temperatura (Linear)	3,8998	51,8791	1	51,8791	7,9625	0,0303
Temperatura (Quadrático)	1,9509	8,7847	1	8,7847	1,3483	0,2897
Tempo (Linear) x Razão (Linear)	3,7500	28,1250	1	28,1250	4,3167	0,0830
Tempo (Linear) x Temperatura (Linear)	4,6500	43,2450	1	43,2450	6,6374	0,0420
Razão (Linear) x Temperatura (Linear)	0,7500	1,1250	1	1,1250	0,1727	0,6922
Erro		39,0924	6	6,5154		
Total SS		331,0148	15			

L: linear; Q: Quadrático

Com base nos resultados das condições ótimas, um aumento de X₁ de 19 min para 221 min e de X₃ de 36,6 °C para 53,4 °C (em X₃ fixo de 6,6 mL/g) promoveu aumento no rendimento. Um aumento da razão solvente/sementes, X₂, de 6,6 mg/mL para 15,005 mg/mL há aumento no rendimento em óleo. No trabalho de Baümler, Carrín, Carelli (2016) foi demonstrada a viabilidade do uso do etanol como solvente alternativo para extração de óleo de girassol. O rendimento de extração obtido neste trabalho utilizando etanol como solvente foi de 32,2 % em base seca. O trabalho de Abed, Kurji, Abdulmajeed (2018) relataram que o rendimento em óleo aumentou consideravelmente nos 20 min iniciais alcançando posteriormente o equilíbrio nas extrações utilizando etanol como solvente.

CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados neste trabalho foi possível verificar que a extração alcóolica do óleo fixo de sacha inchi utilizando-se etanol absoluto como solvente, mostrou-se viável do ponto de vista operacional devido ao baixo custo e por apresentar rendimentos semelhantes a trabalhos que fizeram uso do etanol como solvente em outras matrizes graxas e temperaturas mais elevadas.

Por meio do delineamento experimental desenvolvido e tratamento por análise de variância (ANOVA) foi possível avaliar a influência das variáveis tempo, razão líquido/sólido e temperatura no processo de extração a um nível de confiança de 95% (p<0,05). Foram obtidas equações polinomiais e superfícies de resposta que correlacionam as variáveis dependentes e independentes com índices de correlação satisfatórios (R²>0,82). As conclusões deverão ser baseadas nos dados apresentados em resultados e discussão, referindo-se aos objetivos da pesquisa.

De modo geral, pode-se concluir que este trabalho contribuiu para o estudo e avaliação do comportamento de extração do óleo fixo de sacha inchi em etanol foi satisfatório.

REFERÊNCIAS

ABED, KHALID M.; KURJI, BADOOR M.; ABDULMAJEED, BASMA A. Extraction of *Ocimum Basillicum* Oil by solvents Methods. Asian journal of Chemistry, v. 30, p. 958-960, 2018.

BAÜMLER, E. R., CARRÍN, M. E., CARELLI, A. A. (2016). Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent. Journal of Food Engineering, 178, 190-197.

BESSA, S. N. Avaliação da solubilidade e caracterização do óleo fixo das amêndoas de sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) em etanol/Samir do Nascimento Bessa. 2018. 54f.: il. Color: 31 cm. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas.

FANALI, C.; DUGO, L.; CACCIOLA, F.; BECCARIA, M.; GRASSO, S.; DACHÀ, M.; MONDELLO, L. Chemical characterization of Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) oil. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 59(24), 13043-13049, 2011.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A., PIANTINO, C. R., GRIMALDI, R., & CABRAL, F. A. (2009). Supercritical CO₂ extraction of omega-3 rich oil from Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) seeds. The Journal of Supercritical Fluids, 49(3), 323-329.

GOMES, J. H. D. F. Análise e otimização da soldagem de revestimento de chapas de aço ABNT 1020 com utilização de arame tubular inoxidável austenítico. 2010, 136p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Instituto de Engenharia de Produção e Gestão, Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, Itajubá, 2010.

GUTIÉRREZ, L. F.; ROSADA, L. M.; JIMÉNEZ, Á. Chemical composition of Sacha Inchi (*Plukenetia volubilis* L.) seeds and characteristics of their lipid fraction. Grasas y aceites, v. 62, n. 1, p. 76-83, 2011.

LIU, S. C.; LIN, J. T.; WANG, C. K.; CHEN, H. Y.; YANG, D. J. Antioxidant properties of various solvent extracts from lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) flowers. Food Chem, vol. 114, n. 2, p. 577-581, 2009.

RATNAYAKE, W. M. N.; GALLI, C. Fat and fatty acid terminology, methods of analysis and fat digestion and metabolism: a background review paper. Annals of nutrition & metabolism, v. 55, n. 1-3, p. 8, 2009.

SAMARAM, S.; MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; GHAZALI, H. M.; BORDBAR, S.; SERJOUIE, A. (2015). Optimisation of ultrasound-assisted extraction of oil from papaya seed by response surface methodology: Oil recovery, radical scavenging antioxidant activity, and oxidation stability. Food Chemistry, 172, 7-17.

YOLMEH, M.; NAJAFI, M. B. H.; FARHOOSH, R. Optimisation of ultrasound-assisted extraction of natural pigment from annatto seeds by response surface methodology (RSM). Food chemistry, v. 155, p. 319-324, 2014.

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE ULTRASSOM NA EXTRAÇÃO DE BIOATIVOS DE *Miconia Ciliata*

Pereira, I. L. S.¹, Vieira, L. B.¹, Santana, E. B.*², Marques, S. P. P. M.³, Faria, L. J. G³ e Costa, C. M. L.²

Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Curso de Engenharia Química
Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Naturais da
Amazônia

* *santanaelza10@gmail.com*

Palavras-chave: Corantes, antocianinas, fenólicos.

RESUMO

A *Miconia ciliata* (Rich.) DC é um arbusto da família Melastomataceae que apresenta pequenos frutos de coloração violeta com incidência durante todo o ano, e devido ao alto teor de umidade e sabor adocicado é consumida por moradores e por aves. É constatado a presença de antocianinas nos frutos dessa espécie, possibilitando a obtenção de corantes naturais e uma rota de substituição aos corantes sintéticos. Compostos bioativos são substâncias presentes em produtos vegetais e animais os quais agregam valor nutricional ao ser humano. Tendo em vista a busca de novos corantes naturais, para a aplicação nas indústrias alimentícia e de cosméticos, avaliou-se a quantificação de teores de compostos bioativos como: antocianinas e fenólicos totais presentes nos extratos corantes de *M. ciliata*. A avaliação foi realizada em extratos obtidos a partir da maceração dos frutos em 4 (quatro) solventes orgânicos (álcool etílico a 50% e 95%, acetona e metanol), verificando-se a obtenção dos compostos bioativos podem ser influenciados pela exposição dos extratos antes da maceração ao ultrassom.

1 INTRODUÇÃO

A *Miconia ciliata* (Rich.) DC é um arbusto que apresenta pequenos frutos com coloração roxa podendo atribuir esta característica a presença de antocianinas. Esta espécie apresenta grande incidência na região amazônica e embora sua floração ocorra durante 11 meses por ano, as melhores safras dos frutos ocorrem em períodos mais chuvosos (Peçanha Júnior, 2005).

Foi observado por Gomes et al. (2008) que os frutos de *Miconia ciliata*, devido ao alto teor de carboidratos presentes neles, são utilizados como alimento por várias espécies de aves. Devido à grande incidência desta espécie na Amazônia e a potenciais propriedades contidas na *M. ciliata*, há a necessidade de avaliar e quantificar compostos bioativos presentes nesta espécie. Dentre, as várias técnicas aplicadas na otimização da de compostos bioativos está a técnica de ultrassom, que é reconhecida com grande potencial de aplicação industrial, principalmente para compostos bioativos (polifenóis, antocianinas, compostos aromáticos, polissacarídeos e compostos funcionais) de plantas (Vilkhu *et al.*, 2008).

Deste modo, o presente trabalho tem por objetivo quantificar propriedades bioativas da espécie, verificando a influência de banho ultrassônico e de diferentes solventes nestes compostos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos Laboratório de Extração (LabExt), Laboratório de Engenharia de Produtos Naturais (LEPRON) e no Laboratório de corantes (LabCor) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

2.1 COLETA DO MATERIAL BOTÂNICO

Os frutos maduros *Miconia ciliata* (Figura 1), foram oriundos da vila Baltazar, localizada no km 25 da estrada do município do Acará- PA (S 01° 33' 26,9" W 48° 20' 59,7") em dezembro de 2018. As amostras foram armazenadas em freezer convencional a -18 °C. A Identificação Botânica da exsicata foi realizada pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) sob número de registro 197972.

2.2 EXTRAÇÃO

Os extratos foram formulados duas séries de extratos, a partir de 15 g dos frutos in natura para 50 mL em diferentes solventes orgânicos: álcool etílico 95% (ES1), acetona 99,8% (ES2), etanol 50% (ES3) e metanol 99,8% (ES4), mediante maceração utilizando Ultra-Turrax® IKA T-25 Basic operando em 13500 rotações por minuto. A primeira série foram maceradas sem a aplicação do banho ultrassônico e a segunda foi exposta a 10 minutos de exposição ao ultrassom. As misturas foram submetidas à separação da matéria orgânica através de filtração a vácuo com papel de filtro e funil de Büchner acoplado ao Kitasato, em seguida foram envolvidas em papel alumínio e armazenadas sob-refrigeração a -18°C.

2.3 DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS BIOATIVOS

Teor de antocianinas totais: Para a realização do controle de qualidade do extrato antocianínico de açairana foi utilizada uma alíquota de 1 mL para medida do teor de antocianinas. O método utilizado foi o desenvolvido por Fuleki e Francis (1968), que calcula a concentração de antocianinas através da equação 1.

$$AT = \frac{Abs.F_D.100}{98,29} \quad (1)$$

Onde AT é o teor de antocianinas totais (mg/100g de fruto fresco), Abs é o valor da absorbância da amostra em 535 nm, FD é o fator de diluição, 98,29 é a absorvidade molar da cianidina-3-glicosídeo e 100 é o fator de correção para que o resultado seja expresso em 100 g de amostra.

Fenólicos totais: A quantidade de compostos fenólicos totais foi determinada pelo método adaptado de Folin-Ciocalteu (Kahkonen *et. al.*, 1999), usando ácido gálico como padrão.

A curva de calibração experimental foi preparada usando 50 µL de solução aquosa de ácido gálico misturado com 250 µL do reagente Folin-Ciocalteu (1 N) e 1250 µL de carbonato de sódio (75 g/L), resultando em de ácido concentrações finais gálico de 0,5; 1; 2; 4; 6; 8 e 10 mg/L. A absorbância foi medida depois de 30 min a 760 nm em temperatura ambiente.

O resultado foi comparado com o padrão ácido gálico e determinado por regressão linear. O teor de fenólicos totais expresso em miligrama de equivalente de ácido gálico por g de fruto, foi calculado a partir da equação 2.

$$Abs_{760} = 0,0055.EAG + 0,0967 \quad (R^2 = 0,9971) \quad (2)$$

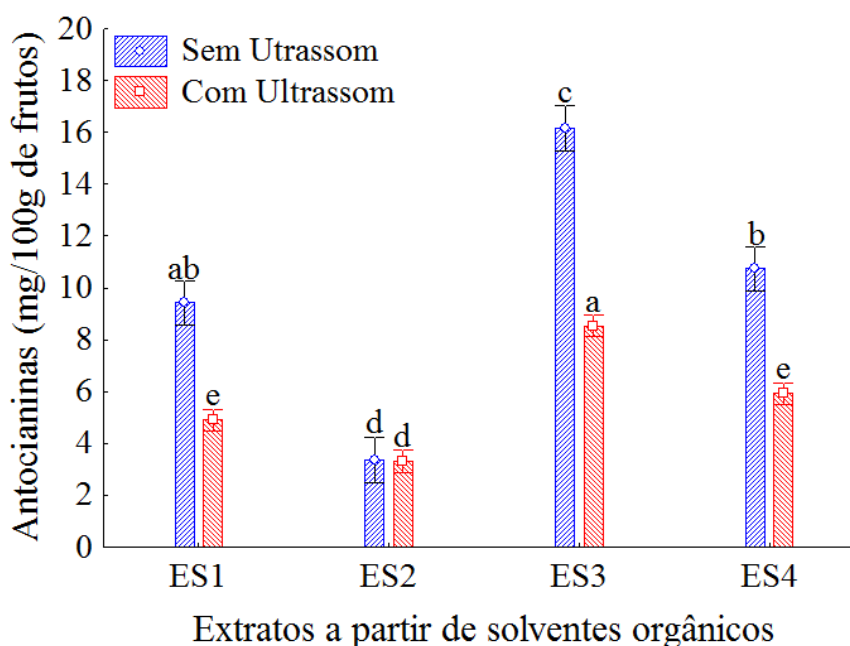
Onde EAG representa o equivalente de ácido gálico (mg EAG/L de extrato) e Abs_{760} representa a absorbância da amostra em 760 nm.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 QUANTIFICAÇÃO DE ANTOCIANINAS

O comportamento da quantificação de antocianinas perante a exposição ao ultrassom pode ser visualizada na Figura 1. As análises dos teores de antocianinas, com e sem a incidência de ultrassom, apresentaram valores elevados nas amostras sem exposição, isto é justificado pela instabilidade das moléculas de antocianinas perante a vibração proporcionada pelo banho ultrassônico. Isso pode ser relacionado ao estresse em que as moléculas de antocianinas, associadas às moléculas de açúcar, são submetidas durante o processo de ultrassom, por serem extremamente sensíveis, ou seja, esse método possibilita o rompimento da estrutura, como observado também por Chen *et al.* (2007).

Figura 1: Teor de Antocianinas Totais.



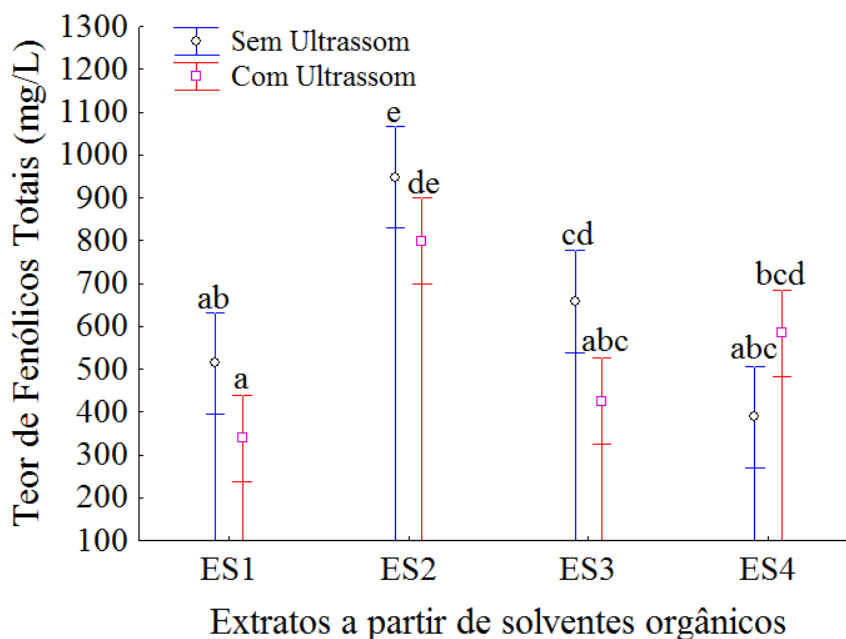
O extrato obtido a partir de Etanol 50% sem banho ultrassônico (16,159 mg de antocianina/100g de frutos) foi o que apresentou maior teor de antocianinas, isto foi

constatado também por Rockenbach *et al.* (2008) que obteve maiores concentrações de antocianinas do bagaço da uva em extratos utilizando etanol. Os extratos obtidos com acetona com e sem ultrassom, com os respectivos valores de 3,313 e 3,357 mg de antocianina/100g de frutos, apresentaram as menores concentrações de antocianinas comprovando que as soluções hidroalcolólicas foram mais eficientes na extração de antocianinas. Através da análise das médias significativas pôde-se observar a formação dos grupos homogêneos (a, b, c, d, e), a partir disto é possível concluir que os extratos ES2, obtidos a partir da maceração em acetona, com e sem ultrassom são estatisticamente iguais, o extrato a base de etano, 95% (ES1) e o extrato a base de metanol (ES4) sem ultrassom apresentaram teores de antocianinas semelhantes que o tornam iguais estatisticamente, entretanto, a exposição ao ultrassom reduziu os teores dos ambos os extratos. Ainda, observa-se que o ES3 não possui valor de antocianinas estatisticamente igual a nenhum dos outros extratos.

3.2 QUANTIFICAÇÃO DE FENÓLICOS TOTAIS

Na análise do teor de Fenólicos Totais (Figura 2), a presença de banho ultrassônico causou uma redução no teor de fenólicos totais, sendo que o extrato obtido com Etanol 95% e banho ultrassom apresentou menor quantidade de fenólicos totais, com valor de 338,54 de equivalente ácido gálico (mg/L). O metanol foi o único solvente que resultou em extrato com maior teor de compostos fenólicos totais utilizando-se exposição ao banho ultrassônico em comparação ao extrato com o mesmo solvente sem ultrassom.

Figura 2 – Fenólicos Totais.



O extrato com acetona sem a influência do banho ultrassônico foi o que apresentou maior teor de fenólicos totais, com valor de 947,87 mg de equivalente ácido gálico/L de extrato, teores semelhantes foi constatado por Rockenbach *et al.* (2008) em estudo realizado com o extrato do bagaço de duas variedades de uva Tannat e Ancelota, que se

assemelham a açairana. Esses resultados estão de acordo com o estudo feito por Yilmaz e Toledo (2006), que relataram que extratos obtidos a partir de acetona foram mais eficientes na extração de constituintes fenólicos que os sistemas etanol e metanol, de espécies de frutos com características semelhantes. Os grupos homogêneos formados (a, b, c, d) inferem que o extrato etanólico 50% sem e com banho ultrassom possuem teores de fenólicos totais estatisticamente iguais, o extrato obtido a partir de etanol 95% com banho ultrassônico possui teor de fenólicos total estatisticamente igual aos dos extratos obtidos a partir de etanol 95% e metanol sem ultrassom, etanol 50% com ultrassom.

CONCLUSÕES

A partir das análises realizadas constata-se que a quantificação dos componentes bioativos na espécie *Miconia ciliata* foi influenciada pela aplicação de ultrassom nos extratos, diminuindo as quantidades de compostos fenólicos e das antocianinas.

REFERÊNCIAS

- CHEN, F.; SUN, Y.; ZHAO, G.; LIAO, X.; HU, X.; WU, J.; WANG, Z. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanins in red raspberries and identification of anthocyanins in extract using high-performance liquid chromatography–mass spectrometry, **Ultrasonics Sonochemistry**, 14, p. 767-778, 2007.
- FULEKI, T.; FRANCIS, F. J. Quantitative methods for anthocyanins. Extraction and determination of total anthocyanin in Cranberries, **Journal of Food Science**, 33, p.72-77, 1968.
- GOMES, A. L. S. Consumo dos frutos de *Miconia ciliata* (Rich.) DC. (Melastomataceae) por aves na Amazônia Oriental, **Revista Brasileira de Ornitologia**, 16, p.383-386, 2008.
- KAHKONEN, M. P. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. **Journal Agricultural Food Chemistry**, 47, p. 3954-3962, 1999.
- PEÇANHA JÚNIOR, F. B. Notas sobre a fenologia e visitantes florais de *Miconia ciliata* (Rich.) DC. (Melastomataceae), **Bol. Mus. Para Emílio Goeldi Série Ciências Naturais**, 1, p. 57-60, 2005.
- ROCKENBACH, I. I.; SILVA, G. L.; RODRIGUES, E.; KUSKOSKI, E. M.; FETT, R. Influência do solvente no conteúdo total de polifenóis, antocianinas e atividade antioxidante de extratos de bagaço de uva (*Vitis vinifera* L.) variedades Tannat e Ancelota, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 28, p. 238-244, 2008.
- YILMAZ, Y.; TOLEDO, R. T. Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols, **Journal of Food Composition and Analysis**, 19, p. 41-48, 2006.
- VILKHU, K. S.; MAWSON, R.; SIMONS, L.; BATTES, D. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry - A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, 9, n.2, p. 161–169, 2008.