XXVI JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA

VI Semana da Pós-Graduação em Engenharia Química

ANAIS

26 a 29 de março de 2025 | Uberlândia - MG

ISSN 2965-095X

JORNEQ

Catalisando ideias, construindo pontes entre desafios e soluções

Realização:

pet Engenharia Química

Faculdade de Engenharia Química

PPGEQ

FAU Fundação de Apoio Universitário

Patrocínio:

FAPEMIG

AngloAmerican

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Faculdade de Engenharia Química

ANAIS

XXVI Jornada em Engenharia Química

VI Semana da Pós-Graduação em Engenharia Química

“Catalisando ideias, construindo pontes entre desafios e soluções”

26 a 29 de março de 2025

Uberlândia - Minas Gerais

ISSN 2965-095X

2025

Ficha catalográfica

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

J82o 2026

Jornada em Engenharia Química (26 : 2025 : Uberlândia, MG)
Anais da XXVI Jornada em Engenharia Química e VI Semana da Pós-graduação em Engenharia Química [recurso eletrônico] : catalisando ideias, construindo pontes entre desafios e soluções / coordenação de Danylo de Oliveira Silva, Jader Conceição da Silva, Lucienne Lobato Romanielo, Miria Hespanhol Miranda Reis. -- Uberlândia : Fequi/UFU, 2026.
272 p. : il. color.

ISSN: 2965-095X
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: https://doi.org/10.14393/ufu.ev.2026.7
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.
ISBN: 978-65-6172-028-1

1. Tecnologia de alimentos. 2. Gestão Ambiental. 3. Processos Biotecnológicos. I. Silva, Danylo de Oliveira, (Coord.). II. Silva, Jader Conceição da, (Coord.). III. Romanielo, Lucienne Lobato, (Coord.). IV. Reis, Miria Hespanhol Miranda, (Coord.). V. Título.

CDU: 664

Bruna dos Santos Pinheiro
Bibliotecário(a)-Documentalista - CRB-6/3805

Expediente

ANAIS DA XXVI JORNADA EM ENGENHARIA QUÍMICA

VI Semana da Pós-Graduação em Engenharia Química | 26 a 29 de março de 2025 | Uberlândia - MG

ISSN 2965-095X

Realização

Programa de Educação Tutorial (PET) do curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia

Patrocínio

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)

Anglo American Níquel Brasil Ltda

Apoio

Faculdade de Engenharia Química (FEQUI)

Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ/UFU)

Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Fundação de Apoio Universitário (FAU)

Presidente do Comitê de Organização: Prof. Dr. Danylo de Oliveira Silva

Presidente do Comitê Científico: Prof. Dr. Jader Conceição da Silva

Nota editorial

Os trabalhos que integram estes Anais são reproduzidos na forma aprovada para a XXVI JORNEQ, sem alterações de conteúdo ou de diagramação. A responsabilidade pelo conteúdo científico, pela autoria, pelas referências e pelos elementos gráficos de cada trabalho é de seus respectivos autores.

Foi utilizada inteligência artificial unicamente para a organização deste volume dos Anais da XXVI Jornada em Engenharia Química. A utilização não envolveu qualquer alteração, revisão ou intervenção no conteúdo dos trabalhos científicos.

Página oficial dos Anais: https://doi.org/10.14393/ufu.ev.2026.7

Comitês

Comitê de Organização

Danylo de Oliveira Silva
Tutor do Programa de Educação Tutorial do curso de Engenharia Química, Coordenação geral

Jader Conceição da Silva
Docente da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Presidente do comitê científico

Lucienne Lobato Romanielo
Docente da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Subcoordenação

Miria Hespanhol Miranda Reis
Docente da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Subcoordenação

Discentes do Programa de Educação Tutorial do curso de Engenharia Química

- Amanda Rodrigues Cardoso
- Ana Elízia Nogueira e Rabelo
- Ana Júlia Dib Santos Louzada
- Ana Laura Marsaro Fidelis
- Jezzyne Freire de Lima
- Júlia Silva Santos
- Juliana Gonçalves Simão Belizário
- Juliana Lilian Oliveira da Penha
- Leandro Tonidandel Campos
- Luís Eduardo Esteves de Oliveira
- Nathália Almeida Lemos Costa
- Nathália Pacheco Ferreira
- Pedro Paulo Franco de Faria Ramos
- Pedro Paulo Nogueira Mendonça
- Tales Medina Teixeira
- Vitor Peres de Carvalho
- Vitória Maria de Melo Leite

Discentes do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFU

- Lorranne Marins Gonçalves
- Warlen Agnelo Dias

Comitê Científico e Corpo de Revisores

Constituído pela Portaria de Pessoal UFU nº 458, de 22 de janeiro de 2025.

Presidente do Comitê Científico: Jader Conceição da Silva

Docentes da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia

- Cláudio Roberto Duarte
- Danylo de Oliveira Silva
- Érika Ohta Watanabe
- Fábio de Oliveira Arouca
- Henrique Coutinho de Barcelos Costa
- Jader Conceição da Silva
- Juliana de Souza Ferreira
- Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros
- Lucienne Lobato Romanielo
- Michelle Andriati Sentanin
- Patrícia Angélica Vieira
- Sarah Arvelos Altino
- Thamayne Valadares de Oliveira
- Thiago Vaz da Costa
- Thomás Valente de Oliveira

Discentes do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFU

- Diogo Pimentel de Sá da Silva
- Lorranne Marins Gonçalves
- Warlen Agnelo Dias

Apresentação

A Jornada em Engenharia Química (JORNEQ), organizada pelo grupo PET Engenharia Química desde 1992, tem como propósito complementar a formação acadêmica de estudantes de graduação e pós-graduação em Engenharia Química e áreas correlatas, promovendo o encontro entre universidade, pesquisa e atuação profissional.

Em sua vigésima sexta edição, realizada de 26 a 29 de março de 2025, no Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, a JORNEQ foi realizada em conjunto com a VI Semana da Pós-Graduação em Engenharia Química. Sob o tema “Catalisando ideias, construindo pontes entre desafios e soluções”, o evento reuniu palestras, minicursos, visitas técnicas e sessões de apresentação de trabalhos científicos.

Este volume reúne os trabalhos aprovados para publicação, organizados nos seis eixos temáticos adotados pelo evento: Processos de Separação; Processos Físico-Químicos; Modelagem, Controle e Otimização de Processos; Tecnologia de Alimentos; Gestão Ambiental e Energias Sustentáveis; e Processos Biotecnológicos. Os trabalhos são apresentados integralmente em sua forma aprovada, preservando o conteúdo e a diagramação dos arquivos originais.

Prof. Dr. Danylo de Oliveira Silva
Presidente do Comitê de Organização da XXVI JORNEQ

Aponte a câmera do seu celular e acesse a programação pelo site da XXVI JORNEQ!

PROGRAMAÇÃO

QUARTA-FEIRA (26/03)

Horário	Atividade	Local
7:10 8:00	**Recepção** *Entrega de materiais e crachás*	Anfiteatro Bloco 3Q
8:00 8:30	**Solenidade de Abertura**	Anfiteatro Bloco 3Q
8:30 9:30	**Palestra de Abertura** *Atuação do Engenheiro de Processamento no processamento primário de Petróleo - Warlley Antunes (Petrobras)*	Anfiteatro Bloco 3Q
9:30 10:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O - B
	Minicursos - dia 1	
	I - Produtos Químicos Aplicados ao Processamento Primário de Petróleo *Warlley Antunes*	Anfiteatro 5O-A
10:00 12:00	**II - O Engenheiro Químico na Construção de Pontes Sustentáveis para o Futuro da Indústria de Cosméticos** *Vinícius Domingos*	Anfiteatro 5O-B
	III - Introdução ao *PowerBI* *PET-Estatística*	Anfiteatro 5O-C
	IV - Introdução à Perfuração de Poços de Petróleo e Gás *Heitor Otacílio*	Anfiteatro 5O-D
12:00 13:30	**Almoço**	
13:30 15:30	**Minicursos - dia 1** *continuação*	Idem
15:30 16:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O - B
16:00 17:30	**Palestra** *Indústria de Fertilizantes: desafios e perspectivas - Marcelo Chagas*	Anfiteatro Bloco 3Q

QUINTA-FEIRA (27/03)

Horário	Atividade	Local
8:00 12:30	**Visitas Técnicas**	Polícia Federal ADM
	Minicursos - dia 2	
	V - Introdução à Adsorção: Conceitos Fundamentais e Aplicações Práticas *Lucas Meili*	Anfiteatro 5O-A
8:00 10:00	**VI - Previsão de Dados com Machine Learning na Engenharia Química** *Nicolas Spogis*	Anfiteatro 5O-B
	VII - Processos Industriais e Tecnologias dos Fertilizantes: Orgânicos, Organominerais e Aditivos de Aumento de Performance *Saulo Lemos e José Antônio Tavares*	Anfiteatro 5O-C
10:00 10:30	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O - B
10:30 12:30	**Minicursos - dia 2** *continuação*	Idem
12:30 14:30	**Almoço**	
14:30 15:30	**Palestra** *Machine Learning no Desenvolvimento de Soft Sensors, Surragate Models e Otimização Avançada na Engenharia Química - Nicolas Spogis*	Anfiteatro Bloco 3Q
15:30 16:30	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O - B
16:30 17:30	**Palestra** *Materiais avançados no combate à poluição: o papel dos Hidróxidos Duplo Lamelares - Lucas Meili*	Anfiteatro Bloco 3Q

SEXTA-FEIRA (28/03)

Horário	Atividade	Local
8:00 9:30	**Palestra** *Desafios e Perspectivas na indústria de Óleo e Gás - Dárley Carrijo*	Anfiteatro Bloco 3Q
9:30 10:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O - B
10:00 12:00	**Apresentação de Trabalhos** *Modalidade Oral*	Auditórios Bloco 5O
12:00 13:30	**Almoço**	
13:30 15:30	**Apresentação de Trabalhos** *Modalidade Oral*	Auditórios Bloco 5O
15:30 16:30	**Palestra** *Tomada de decisões de qualidade de vida, na carreira e na engenharia - Juliana Façanha*	Anfiteatro Bloco 3Q
16:30 17:00	***Coffee-Break***	Saguão Bloco 5O - B
17:00 18:00	**Palestra de Encerramento** *O Processo da Anglo American e a Atuação do Engenheiro - Martin Ignácio Ruiz*	Anfiteatro Bloco 3Q
1800 18:30	**Encerramento** *Agradecimentos*	Anfiteatro Bloco 3Q

SÁBADO (29/03)

Horário	Atividade	Local
8:00 12:30	**Visitas Técnicas**	LD Celulose DMAE Ambev Raízen

Sumário

Trabalhos agrupados por eixo temático. Clique no título para acessar diretamente o trabalho.

Processos de Separação

BIOCARVÃO POR PIRÓLISE ASSISTIDA MICRO-ONDAS: EXPLORANDO SUAS PROPRIEDADES E POTENCIAL 11
Calton J. Dinis, Reginaldo J. Cavallaro, Lúcio V. C. Girão, Claudio R. Duarte e Marcos A. S. Barrozo

BIOCARVÃO POR CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA: EXPLORANDO SUAS PROPRIEDADES E POTENCIAL 20
Calton J. Dinis, Gean C. Costa e Costa, Lúcio V. C. Girão, Claudio R. Duarte e Marcos A. S. Barrozo

REMOÇÃO DE ÁCIDO 3,5-DINITROSALICÍLICO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO CLINOPTILOLITA 29
Iuri Ferreira Veiga, Thais Magnabosco Siconeto e Thamayne V. de Oliveira

FLOTAÇÃO DE REJEITO DE FINOS DE APATITA 33
Ana E. G. Conde, Filipe E. R. Oliveira, Thessa F. Mendes e Marcos A. S. Barrozo

SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO POR MEMBRANAS COMPÓSITAS DE α-Al2O3 E ÓXIDO DE GRAFENO 41
Guilherme G. Ascendino, Luís G. F. Magalhães, Miria H. M. Reis e Carla E. Hori

FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ALUMINA E ÓXIDO DE GRAFENO 46
Italo B. Ribeiro, Guilherme G. Ascendino, Miria H. M. Reis e Carla E. Hori

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO DO FLUIDO NAS CARACTERÍSTICAS DA TORTA DE FILTRAÇÃO 51
Gustavo M. de Almeida, Flávia Marques Fagundes, João Jorge Ribeiro Damasceno e Fábio de Oliveira Arouca

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE JABUTICABA A PARTIR DAS SEMENTES: ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS MICRO-ONDAS E SOXHLET 58
Gabriela B. de Oliveira, Hudson B. M. de Oliveira, Heitor O. Nogueira Altino e Marina S. Pereira

MONITORAMENTO DE SUSPENSÕES AQUOSAS DE CARBONATO DE CÁLCIO PELA ATENUAÇÃO DE RAIOS GAMA 64
Vitória M. M. Leite, Flávia M. Fagundes, Fran S. Lobato, João J. R. Damasceno e Fábio O. Arouca

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE BASE AQUOSA DO TIPO DRILL-IN 71
Thiago R. Leão, Flávia M. Fagundes, João Jorge Ribeiro Damasceno e Fábio de Oliveira Arouca

ANÁLISE DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES INVERSAS DE BASE OLEFÍNICA COM VARIAÇÃO NO TEOR DE CAL E NA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO 77
Vitor P. de Carvalho, Pedro P. N. Mendonça, Gabriel R. S. de Souza, Marina S. Pereira, Cláudio R. Duarte

PROCESSAMENTO DE EXTRATO AQUOSO DE ALFAVACA-CRAVO (OCIMUM GRATISSIMUM L.) POR ULTRAFILTRAÇÃO 85
Kristopher R. Dorneles, Vicelma L. Cardoso e Miria H. M. Reis

ADSORÇÃO DE PARACETAMOL A PARTIR DE BIOCARVÃO DA CASCA DE CAFÉ MODIFICADO COM SURFACTANTE 89
Raphael V. de Paiva, Arlley de B. M. Sousa e Renata N. da Cunha

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA NO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO DO SUCO DE MANGA TOMMY ATKINS 95
Laura Beatriz D. Carvalho e Daniele E. S. L. Silva

Processos Físico-Químicos

AVALIAÇÃO DE CAMPOS DE FORÇA PARA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO DE ETENO EM ZSM-5 (MFI) E ZSM-22 (TON) 102
Felipe B. Silva e Lucienne L. Romanielo

AVALIAÇÃO DE REGRAS DE COMBINAÇÃO PARA A PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO DE R-134a EM 13X 107
Felipe B. Silva e Lucienne L. Romanielo

Modelagem, Controle e Otimização de Processos

ESTUDO E APLICAÇÕES DO CÁLCULO FRACIONÁRIO EM ENGENHARIA QUÍMICA 114
Maria Fernanda Lindquist Chicote, Fran Sérgio Lobato

Tecnologia de Alimentos

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES AGENTES CARREADORES NOS TEORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS DA BETERRABA EM PÓ APÓS SECAGEM EM SECADOR ROTATÓRIO COM RECHEIO DE INERTES 123
Oscar F. S. Netto, Marcos A. S. Barrozo, Cláudio R. Duarte, Neiton C. Silva e Nathália P. Ferreira

EFEITO DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO AQUOSA DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE ORA-PRO-NÓBIS (PERESKIA ACULEATA) 129
Náthaly C. S. Figueiredo, Kristopher R. Dorneles e Miria H. M. Reis

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE FUNGICIDAS MORFOLÍNICOS: UMA REVISÃO CRÍTICA 134
Raphael Dannemann-Pires e Djenaine de Souza

ABORDAGEM ELETROANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DE FURFURAL EM PRODUTOS LÁCTEOS 142
Lorranne Marins-Gonçalves, Marta Helena de Oliveira e Djenaine De Souza

Sumário

Trabalhos agrupados por eixo temático. Clique no título para acessar diretamente o trabalho.

DADOS DE EQUILÍBRIO DE SACAROSE EM MISTURAS HIDROALCOÓLICAS POR GRAVIMETRIA 150
Gabriela C. O. Santos e Ricardo A. Malagoni

Gestão Ambiental e Energias Sustentáveis

APLICAÇÃO DE BIOSSURFACTANTE NA REMOÇÃO DE ESCUMA EM REATORES UASB: UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL 155
Jéssica G. Braga, Sidnei G. Silva e Edgar S. Campos

ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÁCIDO 3,5-DINITROSALICÍLICO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO ECAT-R 161
Nicole Salvador e Thamayne V. de Oliveira

COPIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE CASCA DE SOJA E POLIETILENO: ESTUDO DA REGENERAÇÃO CATALÍTICA NA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO 165
Cassiano C. Oliveira, Grazielle E. S. Santos, Luiz G. M. Vieira e Carla E. Hori

CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS MUNICIPAIS DE UBERLÂNDIA-MG: AVALIAÇÃO DO EFEITO SINÉRGICO ENTRE O LODO DE ESGOTO E A MASSA VERDE URBANA 173
Lucas M. Vieira, Grazielle E. de Souza dos Santos e Carla E. Hori

MICROPIRÓLISE CATALÍTICA DE BIOMASSAS AGROINDUSTRIAIS: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PEROVSKITA LaNiO3 NA FORMAÇÃO DE HIDROCARBONETOS E COMPOSTOS OXIGENADOS 179
Cassiano C. Oliveira, Grazielle E. S. Santos, Luiz G. M. Vieira e Carla E. Hori

ANÁLISE DE VISCOSIDADE DE BIO-ÓLEOS PRODUZIDOS POR PIRÓLISE OXIDATIVA (AUTO-TÉRMICA) RÁPIDA E PIRÓLISE CONVENCIONAL 186
Gabriel V. F. Marques, Pablo S. Avendaño e Ricardo R. Soares

MATERIAIS BIFUNCIONAIS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO INTEGRADO A CAPTURA E CONVERSÃO IN SITU DE DIÓXIDO DE CARBONO EM GÁS DE SÍNTESE 190
Gabriel S. Viana, Cassiano C. Oliveira e Carla E. Hori

ANÁLISE DO PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE COM GLICERINA BRUTA 198
Gustavo S. Teixeira, Fernanda C. Monteiro e Ricardo de Reis Soares

IMPREGNAÇÃO DE TIO2 NOS FILAMENTOS DE SUPORTE POROSO DE ALUMINA 205
Sara Adrissa B. Simões, Antônio Otávio T. Patrocínio e Miria H. M. Reis

UM ESTUDO DE CASO SOBRE A PRODUÇÃO DE ACETONA A PARTIR DE CASCAS DO OVOS 209
Víctor Mitleton Herrera e Marcos Antônio de Souza Barrozo

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE CASCAS DE OVO: UMA REVISÃO NARRATIVA 214
Gabriel H. C. Barthasson, Ana Laura M. Fidelis, Danylo O. Silva e Luiz Gustavo M. Vieira

ALTA PERFORMANCE E CINÉTICA DO CO-RU SUPORTADO EM NB2O5 MESOPOROSO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH 219
Guilherme S. Vizzotto, Júlia G. Milani, Hídila S. T. da Silva, Gisele C. R. Silva e Ricardo R. Soares

Processos Biotecnológicos

AVALIAÇÃO DA SÍNTESE DE SIDERÓFOROS CATECOLATOS POR Bacillus Aryabhattai 225
José Vaz Pinheiro Neto e Miriam Maria Resende

EFEITO DA SUPLEMENTAÇÃO DE CARBONO COM COPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS NO CRESCIMENTO DE Spirulina platensis 229
Jezzyne F. de Lima, Reginaldo M. de M. Filho, Warlen A. Dias, Erika O. Watanabe e Juliana de S. Ferreira

ESTUDO DO TEMPO DE IMOBILIZAÇÃO NA ATIVIDADE DA FOSFATASE ÁCIDA EM RESINA DUOLITE® A-568 236
Isabela B. M. Carvalho, Jussara M. M. A. Afonso, Arthur C. Severino e Miriam Maria de Resende

AVALIAÇÃO DA VIDA DE PRATELEIRA DE BIOINOCULANTES FORMULADOS COM A CEPA AG6 ISOLADA DO SOLO E ENCAPSULADA EM ALGINATO 241
Arthur C. Severino, Adrielle A. P. Ribeiro, Amanda C. da Rocha, Iara Rossi, Fernanda M. Gomes, Mayara T. Da Silva, Patrisia de O. Rodrigues, Fabricio M. G. Porto, Jussara M. M. De A. Afonso, Isabela B. De M. Carvalho, Vicelma L. Cardoso e Miriam Maria de Resende

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE FICOCIANINA A PARTIR DA BIOMASSA DE Spirulina platensis 245
Reginaldo M. de M. Filho, Jezzyne F. de Lima, Warlen A. Dias, Erika O. Watanabe e Juliana de S. Ferreira

ADAPTAÇÃO DE MÉTODOS DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA PARA IDENTIFICAÇÃO DE VITEXINA 253
Matheus M. Silveira, Kristopher R. Dorneles, Vicelma L. Cardoso, Thamayne V. de Oliveira

REMOÇÃO DE CORANTE ÍNDIGO CARMIN POR Anabaena variabilis 258
Gabriela C. Souza, Guilherme J. Ferreira, Malaquias A. C. Junior e Juliana S. Ferreira

PRODUÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS POR CONSÓRCIO MICROBIANO PARA APLICAÇÃO NA LIXIVIAÇÃO DE METAIS DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO 264
Maria Eduarda Gonzaga de Souza, Luiza Ferreira dos Santos, Rayelle Caroline Silva e Juliana de Souza Ferreira

EIXO TEMÁTICO

Processos de Separação

14 trabalhos publicados

BIOCARVÃO POR PIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS: EXPLORANDO SUAS PROPRIEDADES E POTENCIAL

[1] Calton J. Dinis, [1] Reginaldo J. Cavallaro, [2]Lúcio V. C. Girão, [3]Claudio R. Duarte e [3] Marcos A. S. Barrozo

[1] Discente do curso de mestrado em Engenharia Química
[2] Professor da Faculdade de Medicina Veterinária da UFU
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Glória - Bloco 1CCG - Sala 211A BR-050 - KM 78 - Bairro Glória Uberlândia - MG - CEP 38410-337.
[1,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: caltonjdt@gmail.com

RESUMO: A crescente demanda por energia renovável e a necessidade de gerenciar resíduos agroindustriais impulsionam a busca por alternativas sustentáveis. Este estudo investigou a produção de biocarvão a partir de cascas de melancia e banana, utilizando pirólise assistida por micro-ondas. Avaliou-se a influência da temperatura (212,3 a 447,7 °C), da razão entre as biomassas (0,159 a 1,84) e do tempo de residência (17,96 a 102,04 min) nas propriedades do biocarvão. O aumento da temperatura reduziu o rendimento e o teor de nitrogênio (N), mas elevou os teores de fósforo (P) e potássio (K). A razão entre as biomassas influenciou a composição do biocarvão. As condições ótimas para cada variável de resposta foram determinadas por meio de equações de predição. Este estudo aprofunda o conhecimento sobre a produção de biocarvão por pirólise assistida por micro-ondas, oferecendo informações valiosas para otimizar o processo e obter biocarvão com características específicas para diversas aplicações.

Palavras-Chave: biocarvão, biochar, resíduos agroindustriais, casca de banana, casca de melancia.

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e industrial aumentou a demanda por energia, suprida principalmente por combustíveis fósseis, que são finitos e responsáveis por cerca de 98% das emissões de carbono (Cavali *et al.,* 2022; Fatih Demirbas *et al.,* 2011). Essas emissões contribuem significativamente para o aquecimento global, tornando essencial a busca por fontes renováveis, como a biomassa, que é abundante e sustentável (Khosravi *et al.,* 2022; Kambo e Dutta, 2015).

A pirólise é um processo termoquímico no qual a biomassa é aquecida na ausência de oxigênio, resultando na decomposição de seus componentes e na produção de biocarvão, bio-óleo e gases (Liao *et al.,* 2022). Esse método apresenta vantagens como a conversão eficiente de resíduos em produtos de alto valor agregado e a possibilidade de captura e armazenamento de carbono (Sapti *et al.,* 2019).

A pirólise assistida por micro-ondas é uma abordagem inovadora que utiliza radiação eletromagnética para aquecer a biomassa de maneira rápida e uniforme. Comparada à pirólise convencional, essa técnica oferece maior eficiência energética, menor tempo de processamento e melhor controle da temperatura, resultando em biocarvões com propriedades aprimoradas (Wen *et al.,* 2023). Além disso, permite o aproveitamento de resíduos agroindustriais com alta eficiência na conversão térmica (Hashaikeh *et al.,* 2007).

O biocarvão, produzido pela pirólise da biomassa, tem se destacado por sua capacidade de capturar carbono (Sapti *et al.,* 2019), melhorar a qualidade do solo (Tang *et al.,* 2013; Khosravi *et al.,* 2022) e tratar águas residuais (J. Liao *et al.,* 2020). Além disso, pode aumentar a produtividade agrícola (Herviyanti *et al.,* 2020) e reduzir impactos ambientais ao valorizar resíduos orgânicos (Adeniyi *et al.,* 2021).

Este estudo avalia a produção de biocarvão por co-pirólise assistida por micro-ondas de cascas de melancia e banana. Investigando a influência da temperatura, da razão entre as biomassas (casca de melancia/casca de banana) e do tempo de residência nas propriedades do biocarvão, visando otimizar o processo e explorar seu potencial.

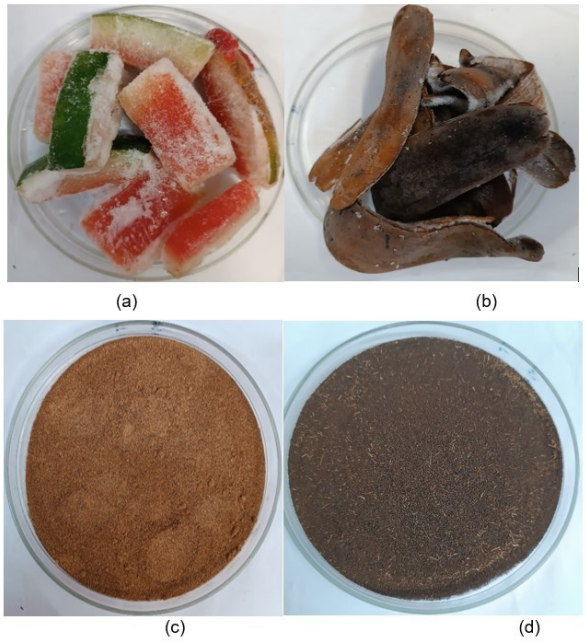
METODOLOGIA

Biomassa

As cascas de banana e melancia utilizadas

neste estudo foram obtidas de hotéis em Uberlândia, MG. A biomassa foi seca em estufa a 105 ± 3 ºC até atingir umidade inferior a 10%, peneirada em partículas de 0,355 a 0,710 mm (figura 1 c e d) e armazenada em potes selados. Antes de cada teste a biomassa era colocada novamente na estufa para garantir baixas umidades.

Figura 1 – Cascas de melancia (a) e banana (b) in natura, e após preparo para pirólise assistida por micro-ondas: casca de melancia (c) e casca de banana (d).



Umidade (%, base úmida)

O teor de umidade foi determinado pelo método ASTM-E871-82, aquecendo as amostras a 105 ± 3ºC até que a variação de massa fosse inferior a 0,2% em pesagens consecutivas. O cálculo seguiu a Eq. 1 (ASTM INTERNATIONAL, 1998b).

$$U\% = \frac{mi - mf}{mi - mc} \quad (1)$$

Em que: *mi* é a massa inicial total do conjunto amostra e recipiente; *mf* é a massa final total da amostra e do recipiente *mc* é a massa do recipiente.

Teor de cinzas (CZ)

O teor de cinzas foi determinado pelo método ASTM E1534-93, incinerando a amostra a 690°C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O cálculo seguiu a Eq. 2 (ASTM INTERNATIONAL, 1998a).

$$CZ(\%) = \frac{mi - mf}{mi - mc} \quad (2)$$

Em que *mi* é a massa de amostra somada à massa do cadinho; *mf* é a massa final do procedimento somada à massa do cadinho e *mc* é a massa do cadinho sem amostra.

Teor de material volátil (MV)

O teor de voláteis foi determinado pelo método ASTM E872-82, com adaptações para mufla, aquecendo as amostras a 950 ± 20°C por 7 minutos em cadinhos tampados. O cálculo seguiu a Eq. 3 (ASTM INTERNATIONAL, 1998c).

$$MV(\%) = \frac{mi - mf}{mi - mc} \quad (3)$$

Em que *mi* é a massa inicial da amostra somada às massas do cadinho e da tampa; *mf* é a massa final de amostra e *mc* corresponde à soma das massas do cadinho e tampa sem a amostra.

Teor de carbono fixo (CF)

Para a determinação do teor de carbono fixo, utilizou-se a diferença (Eq. 4), considerando os teores determinados anteriormente, conforme a norma ASTM Standard D3172-89 (ASTM INTERNATIONAL, 2002).

$$CF(\%) = 100 - MV(\%) - CZ(\%) \quad (4)$$

Em que *CZ* corresponde ao teor de cinzas; *MV* corresponde ao teor de materiais voláteis e *CF* ao teor de carbono fixo.

Nitrogênio total

A determinação do nitrogênio baseou-se na transformação do nitrogênio presente na amostra de biocarvão em sulfato de amônio por meio da digestão com ácido sulfúrico. Após a digestão, realizou-se uma destilação que libera a amônia utilizando o destilador de nitrogênio modelo Luca-74. Em seguida, a solução coletada da destilação foi titulada com solução padrão de ácido clorídrico 0,1 mol/L até a viragem do indicador (Khosravi et al., 2022).

Teor de fósforo

Para a determinação de fósforo utilizou-se o método do azul de molibdênio (Murphy & Riley, 1962). O teor de fósforo foi determinado após a calcinação do biocarvão a 600 °C, seguida da

digestão das cinzas com ácido clorídrico. A solução resultante foi tratada com molibdato de amônio, formando um complexo colorido, cuja absorbância foi medida a 420 nm em um espectrofotômetro.

Teor de potássio

O teor de potássio foi determinado por fluorescência de raios X (Faria et al., 2021), uma técnica precisa e sensível que permite quantificar elementos em diferentes amostras sem necessidade de preparação complexa.

Fluorescência de Raio – X

A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada para identificar compostos inorgânicos na biomassa. Usando um espectrômetro S8 TIGER (Bruker), a biomassa foi misturada a um ligante, homogeneizada e prensada em pastilhas com 300 kN por 30s. A coleta de dados ocorreu via QUANTEXPRESS, (Nogueira, 2020).

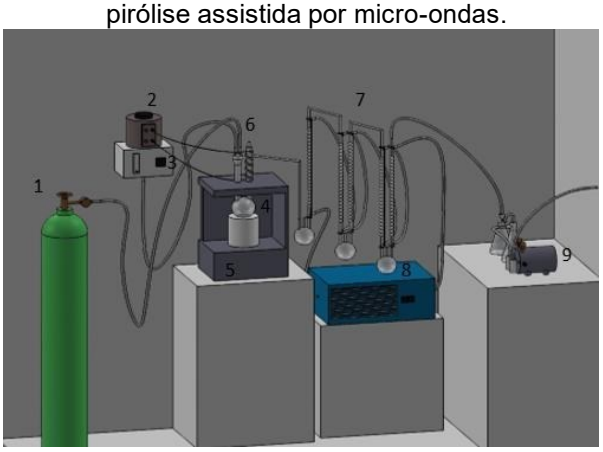
Teor de grupos funcionais oxigenados totais – Titulação de Boehm

A titulação de Boehm, conforme descrita por Fan et al. (2011), foi utilizada para quantificar os grupos funcionais oxigenados em amostras de hidrocarvão. Nesse método, 0,1 g da amostra foi misturado em 30 mL de uma solução 0,1 M de NaOH, Na_2CO_3 ou $NaHCO_3$ e agitado por 24 horas à temperatura ambiente. Após filtração, uma alíquota de 5 mL foi titulada com HCl. O método baseia-se na neutralização seletiva: o NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos; o Na_2CO_3, os carboxílicos e lactônicos; e o $NaHCO_3$, apenas os carboxílicos. Assim, o teor total de grupos funcionais oxigenados (OFG) é obtido pela soma dos teores dos grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos.

Pirólise assistida por micro-ondas

A unidade experimental de pirólise assistida por micro-ondas é apresentada na Figura 2. Esta unidade foi projetada pelo aluno ex-aluno Argileu Mendes Filho (*in memoriam*) e está localizada no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química – UFU.

Figura 2 - Esquema da unidade experimental de pirólise assistida por micro-ondas.



A unidade experimental incluiu gás nitrogênio (1), fonte de aquecimento (2), controlador PID (3), reator de quartzo (4), forno micro-ondas (5), termopar tipo K (6), condensadores (7), banho termostático (8) e bomba a vácuo (9).

O planejamento experimental seguiu um modelo composto central (PCC) com três variáveis (tabela 1): temperatura (T), razão entre as biomassas (Rb) e tempo de residência (t). A biomassa total foi fixada em 70 g, e as variáveis foram codificadas como x_1, x_2 e x_3, conforme as equações apresentadas.

$$x1 = \frac{T(\ C) - 330}{70} \quad (5)$$

$$x2 = \frac{R\square - 1}{0{,}5} \quad (6)$$

$$x3 = \frac{\square(\ \square i\square) - 60}{25} \quad (7)$$

Tabela 1 - Planejamento Composto Central para PAM.

Teste	X1	X2	X3	T (c)	RB	t (min)
1	-1	-1	-1	260	0,5	35
2	1	-1	-1	400	0,5	35
3	-1	1	-1	260	1,5	35
4	1	1	-1	400	1,5	35
5	-1	-1	1	260	0,5	85
6	1	-1	1	400	0,5	85
7	-1	1	1	260	1,5	85
8	1	1	1	400	1,5	85
9	-1,68	0	0	212,3	1	60
10	1,68	0	0	447,7	1	60
11	0	-1,68	0	330	0,159	60
12	0	1,68	0	330	1,84	60

13	0	0	-1,68	330	1	17,96
14	0	0	1,68	330	1	102,04
15	0	0	0	330	1	60
16	0	0	0	330	1	60

. O rendimento do biocarvão, foi determinado usando a Equação (8).

$$R\% = \frac{\text{massa de biocarvão}}{\text{massa de biomassa}} \times 100\% \qquad (8)$$

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram analisados por meio de técnicas de regressão, e a significância dos efeitos das variáveis estudadas foi verificada por meio de análise de variância (ANOVA). Com a eliminação dos efeitos não significativos, obteve-se o modelo reduzido, adotando-se um nível de significância de 10%. A adequabilidade do modelo aos valores experimentais foi avaliada pelo coeficiente de determinação (r^2) e pela análise dos resíduos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise imediata da biomassa (casca de melancia e banana) estão apresentados na Tabela 2. Essa análise é essencial para caracterizar a biomassa utilizada como precursora em processos de conversão termoquímica, pois permite avaliar a viabilidade do biocarvão produzido e suas possíveis aplicações.

Tabela 2 - Resultados da análise imediata para as biomassas (casca da melancia e da banana).

Biomassa	U%	C	MV%	CF%
Melancia	85,73	7,25	76,44	16,31
Banana	83,61	8,42	71,31	20,27

A umidade da casca de melancia foi de 85,73% e da casca de banana, 83,61%, valores consistentes com os reportados na literatura de variando de 80,23% a 86,16%. A alta umidade exige secagem prévia para melhorar a eficiência dos processos termoquímicos (Kumar e Chakraborty, 2024).

O teor de cinzas foi de 7,25% para a melancia e 8,42% para a banana, indicando a presença de compostos minerais que podem influenciar o desempenho do biocarvão. Estudos anteriores mostraram variações entre 5,92% e 7,88% para a melancia e até 13,02% para a banana, dependendo de fatores como solo e técnicas analíticas (Sanwiriya e Suleiman, 2019; Mamiru e Gonfa, 2023; Ahsan *et al.,* 2024).

O teor de material volátil foi de 76,44% para a melancia e 71,31% para a banana, indicando um bom potencial para a pirólise devido à alta liberação de gases combustíveis. Estudos comparativos apontam valores semelhantes (Mamiru e Gonfa, 2023).

O carbono fixo foi de 16,31% para a melancia e 20,27% para a banana, sugerindo maior estabilidade do biocarvão, especialmente da casca de banana, para aplicações como adsorvente e fertilizante de liberação lenta. Variações nos valores podem ser atribuídas à origem das amostras e práticas agrícolas (Mamiru e Gonfa, 2023; Ahsan *et al.,* 2024).

A Tabela 3 apresenta os principais compostos inorgânicos encontrados na análise de FRX, entre eles potássio (K), cloro (Cl), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), silício (Si), sódio (Na) e alumínio (Al), e seus respectivos teores nas amostras de melancia e banana.

Tabela 3 - Fluorescência de raio-X (FRX) para as cascas de melancia e banana

Composto	Melancia	Banana
Percentagem (%)		
K	3,39	3,25
Cl	0,83	0,6
P	0,24	0,11
Ca	0,23	0,21
Mg	0,21	0,09
S	0,13	0,05
Si	0,08	0,31
Na	0,03	
Al	0,02	0,01

Os resultados indicam que o potássio (K) é o elemento inorgânico mais abundante em ambas as cascas, com um teor de 3,39% para a melancia e 3,25% para a banana. O potássio, juntamente com outros metais alcalinos, é conhecido por seu efeito catalítico em processos de degradação termoquímica. Esse elemento pode promover a decomposição da biomassa lignocelulósica, auxiliando na formação de biocarvão e aumentando a eficiência de processos como a pirólise.

O cálcio (Ca) e o magnésio (Mg), ambos pertencentes ao grupo dos metais alcalino-terrosos, estão presentes em quantidades moderadas nas cascas de melancia e banana, com teores de 0,23% e 0,21% de Ca, e 0,21% e

0,09% de Mg, respectivamente. Esses elementos também são catalisadores naturais em reações de decomposição térmica e auxiliam na estabilidade térmica dos produtos sólidos resultantes. Sua presença pode ser particularmente útil na produção de biocarvão com alta retenção de carbono, bem como na melhoria das propriedades físico-químicas do produto final, como a capacidade de adsorção (Mao *et al.*, 2024; Pang, 2019; Sha *et al.*, 2023).

Na Tabela 4, são apresentados os resultados obtidos nos experimentos da PAM, com as respectivas condições operacionais e as respostas obtidas, o rendimento de sólidos (R%), teor de grupos funcionais oxigenados (OFG), nitrogênio (N), teor de fosforo (P) e teor de potássio. Estes resultados permitem avaliar o potencial de adsorção do biocarvão obtido e o seu uso como corretivo do solo. A baixa variabilidade nos resultados dos experimentos 15 e16 (réplicas no ponto central) é observada, o que indica a boa reprodutibilidade experimental.

Tabela 4 - Planejamento experimental da pirolise assistida por micro-ondas da casca de melancia, banana e respostas obtidas aos testes.

	T (C)	RB	t (min)	R (%)	N (%)	P (%)	K (%)	OFG (mmol/g)
1	260	0,5	35	71,87	7,59	0,26	5,28	4,99
2	400	0,5	35	60,07	2,73	0,50	6,91	3,82
3	260	1,5	35	75,64	7,35	0,53	6,21	3,94
4	400	1,5	35	53,20	3,27	0,67	6,90	2,70
5	260	0,5	85	49,80	7,12	0,54	7,40	2,69
6	400	0,5	85	38,87	5,93	0,68	8,26	2,10
7	260	1,5	85	63,49	7,78	0,54	7,70	3,49
8	400	1,5	85	42,46	5,45	0,69	7,00	2,77
9	212,3	1	60	77,43	7,20	0,44	8,41	4,71
10	447,7	1	60	35,44	3,60	0,73	8,50	1,33
11	330	0,159	60	64,08	4,70	0,31	6,80	3,06
12	330	1,84	60	64,86	6,37	0,66	6,00	1,71
13	330	1	17,96	64,17	5,70	0,30	5,00	4,10
14	330	1	102,04	50,12	6,40	0,57	6,83	2,90
15	330	1	60	57,84	3,60	0,71	6,70	1,80
16	330	1	60	56,16	3,57	0,72	6,70	1,77

A partir dos resultados experimentais, foram determinadas as equações de regressão (equação 9 a 13), permitindo quantificar os efeitos das variáveis independentes sobre cada resposta analisada. Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para as variáveis R(%), N (%), P (%), K (%) e OFG (mmol/g) foram de 0,90, 0,92, 0,93, 0,96 e 0,92, respectivamente, demonstrando um alto grau de ajuste dos modelos aos dados experimentais. Assim, as variáveis independentes foram expressas em sua forma codificada, permitindo a formulação das equações que descrevem as variáveis dependentes (respostas).

As equações de regressão resultantes são apresentadas a seguir:

$$R\,(\%) = 57{,}84 - 10{,}01X_4 - 6{,}57X_6 \quad (9)$$

$$N\,(\%) = 3{,}57 - 1{,}35X_1 + 0{,}66X_1^2 + 0{,}71X_2^2 + 0{,}47X_3 + 0{,}89X_3^2 + 0{,}67X_1X_3 \quad (10)$$

$$P(\%) = 0{,}65 + 0{,}08X_4 + 0{,}07X_5 - 0{,}05X_5^2 + 0{,}06X_6 - 0{,}07X_6^2 - 0{,}05X_5X_6 \quad (11)$$

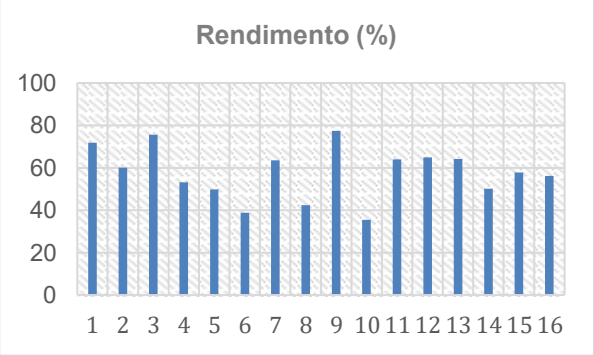
$$K\,(\%) = 6{,}69 + 0{,}19X_4 + 0{,}62X_5^2 + 0{,}59X_6 - 0{,}27X_6^2 - 0{,}31X_6X_5 - 0{,}27X_4X_6 - 0{,}23X_5X_6 \quad (12)$$

$$OFG\ (mmol/g) = 1{,}75 - 0{,}68X_1 - 0{,}50X_1^2 - 0{,}46X_3 + 0{,}66X_3^2 + 0{,}45X_2X_3 \quad (13)$$

Observa-se que a temperatura apresentou um efeito significativo e negativo no rendimento do biocarvão (R%). Isso significa que o aumento da temperatura durante a pirólise resultou em uma diminuição no rendimento do biocarvão. Este resultado é consistente com a literatura, onde temperaturas mais altas geralmente levam a uma maior decomposição da biomassa e, consequentemente, a um menor rendimento do biocarvão. Da mesma forma, se o tempo de residência for aumentado, a matéria-prima é exposta ao calor por um período mais longo, levando a uma maior decomposição da matéria-prima (Kambo e Dutta, 2015; Roy e Dias, 2017).

Na Figura 3 temos os resultados obtidos para o rendimento do biocarvão.

Figura 3 - Rendimento do biocarvão

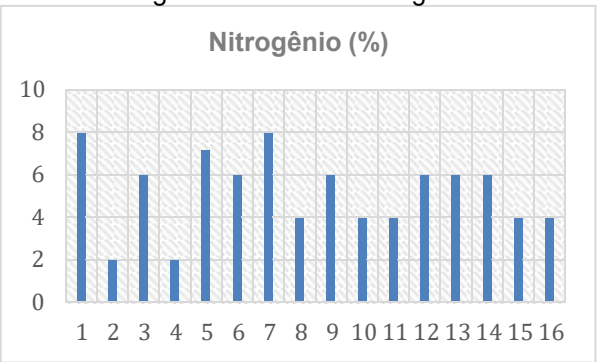


A análise do rendimento (R%) na produção de carvão via pirólise assistida por micro-ondas mostra que a temperatura tem um impacto significativo na conversão da biomassa. O maior rendimento, de 77,43%, foi obtido a 212,3°C com uma razão entre as biomassas de 1 e tempo de 60 minutos, sugerindo que temperaturas mais baixas favorecem a formação de carvão. Por outro lado, o menor rendimento, de 35,44%, ocorreu a 447,7°C, indicando que temperaturas muito altas promovem maior degradação térmica e aumento da liberação de voláteis.

Nutrientes como fósforo (P), nitrogênio (N) e potássio (K) são vitais para a agricultura moderna e a produção de fertilizantes. Sua utilização está intimamente relacionada ao crescimento populacional. A presença desses nutrientes nos biocarvão abre a possibilidade de sua utilização para fins de enriquecimento do solo, ou mesmo como fertilizantes, dependendo da concentração de nitrogênio e outros nutrientes.

A Figura 4 apresenta os resultados do teor de nitrogênio no biocarvão.

Figura 4 – Teor de Nitrogênio



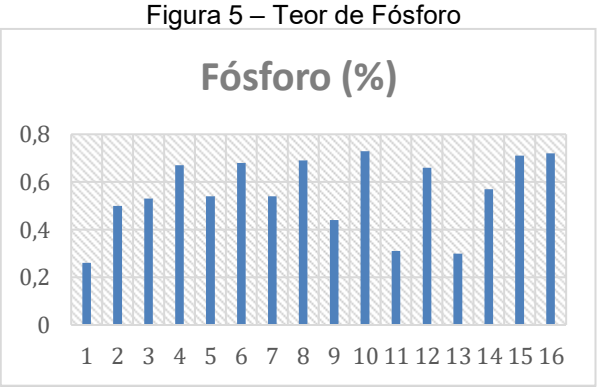
os valores obtidos para nitrogenio variam de 2,73% a 7,78%, dependendo das condições experimentais. O maior teor de nitrogênio (7,78%) foi observado a 260°C, RB=1,5 e t=85 min, sugerindo que temperaturas mais baixas e uma maior proporção de casca de melancia na mistura podem favorecer a retenção de nitrogênio no carvão.

Por outro lado, o menor teor de nitrogênio

indicando que temperaturas mais elevadas tendem a reduzir a quantidade de nitrogênio, provavelmente devido à maior degradação térmica e liberação de compostos nitrogenados voláteis.

A Figura 5 apresenta os resultados do teor de fósforo no biocarvão.

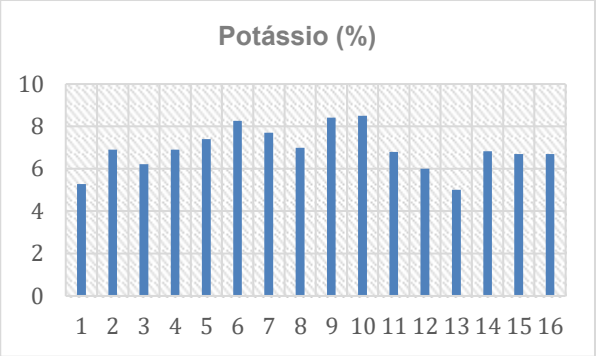
Figura 5 – Teor de Fósforo



Os valores de fosforo variam entre 0,20% e 0,73%, dependendo das condições experimentais. O maior teor de fósforo (0,73%) foi obtido a 447,7°C, RB=1 e t=60 min, indicando que temperaturas mais altas podem favorecer a concentração desse elemento no carvão, possivelmente devido à degradação da matéria orgânica e à retenção de compostos fosfatados na estrutura sólida.

A Figura 6 apresenta os resultados do teor de potássio no biocarvão.

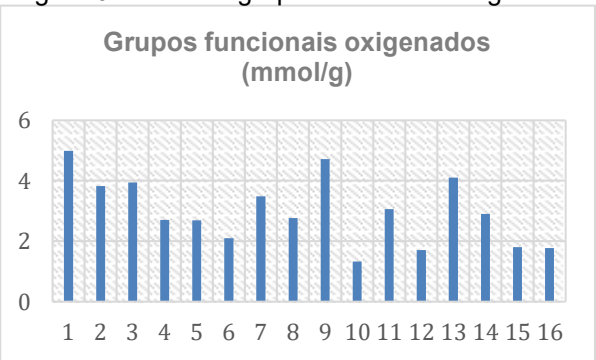
Figura 6 – Teor de Potássio



Os valores de potássio variam entre 3,06% e 8,41%, indicando que a temperatura, o tempo e a razão entre as biomassas influenciam diretamente na retenção desse elemento. O maior teor de potássio (8,41%) foi obtido a 447,7,3°C, RB=1 e t=60 min, sugerindo que temperaturas mais alta favorecem a retenção de potássio no carvão.

A Figura 6 apresenta os resultados do teor de grupos funcionais oxigenados no biocarvão.

Figura 6 – Teor de grupos funcionais oxigenados



Os valores de OFG variam entre 1,33 e 4,99 mmol/g, indicando que a temperatura, o tempo e a razão entre as biomassas influenciam na retenção desses grupos na estrutura do carvão. O maior valor de OFG (4,99 mmol/g) foi obtido a 260°C, RB=0,5 e t=35 min, sugerindo que temperaturas mais baixas favorecem a preservação de grupos oxigenados na superfície do carvão, o que pode ser benéfico para aplicações que demandam alta reatividade superficial, como adsorção e catálise.

CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados obtidos na pirólise assistida por micro-ondas das cascas de melancia e banana, foi possível identificar tendências claras quanto ao efeito das variáveis experimentais na produção de carvão. O rendimento foi maior em temperaturas baixas (212°C), com tempos baixos, enquanto temperaturas elevadas levaram a maior degradação térmica e menor rendimento. O teor de nitrogênio foi favorecido em temperaturas mais baixas e com maior proporção de casca de

promoveram maior perda desse elemento. O fósforo apresentou maior concentração em temperaturas elevadas, indicando que a retenção

condições de maior degradação térmica. O potássio, por sua vez, foi melhor retido em condições com maior presença de casca de banana e tempos mais longos, sendo favorecido por temperaturas moderadas a altas. Já os grupos funcionais oxigenados foram mais preservados em temperaturas mais baixas, sendo progressivamente degradados à medida que a temperatura aumentava.

Com base nesses achados, conclui-se que a otimização da produção de carvão por pirólise assistida por micro-ondas deve levar em consideração os objetivos específicos do material final. Para maior rendimento e retenção de nitrogênio e grupos funcionais oxigenados, temperaturas mais baixas são recomendadas. Para maior teor de fósforo e potássio, temperaturas intermediárias a elevadas e tempos mais longos podem ser mais adequados. Assim, a escolha dos parâmetros de pirólise deve ser ajustada conforme a aplicação desejada do carvão, seja para adsorção, fertilização ou outras finalidades tecnológicas e ambientais.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem a CAPES, a FAPEMIG, a Universidade federal de Uberlândia – departamento de Engenharia Química, pelos recursos concedidos para a execução e apresentação desse trabalho.

NOMENCLATURA

T	temperatura	°C
□	nitrogênio	%
□	fósforo	%
□□□	grupos funcionais oxigenados	[s]
CZ	teor de cinzas	
MV	Teor de materiais voláteis	
CF	teor de carbono fixo	
PAM	Pirolise assistida por micro-ondas	

REFERÊNCIAS

Adeniyi, Adewale George; Iwuozor, Kingsley O.; Emenike, Ebuka Chizitere; Ajala, Oluwaseun J.; Ogunniyi, Samuel; Muritala, Kabir B. Thermochemical co-conversion of biomass-

plastic waste to biochar: a review. Green Chemical Engineering, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 31-49, 2024. DOI: 10.1016/j.gce.2023.03.002. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.03.002.

Cavali, M., Libardi Junior, N., Mohedano, R. de A., Belli Filho, P., da Costa, R. H. R., & de Castilhos Junior, A. B. (2022). Biochar and hydrochar in the context of anaerobic digestion for a circular approach: An overview. *Science of the Total Environment*, *822*, 153614. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.15361

Ekpo, U., Ross, A. B., Camargo-Valero, M. A., & Fletcher, L. A. (2016). Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. *Bioresource Technology*, *214*, 637–644. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.012

Fatih Demirbas, M., Balat, M., & Balat, H. (2011). Biowastes-to-biofuels. *Energy Conversion and Management*, *52*(4), 1815–1828. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.10.041

Gwenzi, W., Nyambishi, T. J., Chaukura, N., & Mapope, N. (2018). Synthesis and nutrient release patterns of a biochar-based N–P–K slow-release fertilizer. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *15*(2), 405–414. https://doi.org/10.1007/s13762-017-1399-7

Hashaikeh, R.; Fang, Z.; Butler, I. S.; Hawari, J.; Kozinski, J. A. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. Fuel, [S. l.], v. 86, n. 10-11, p. 1614-1622, 2007. DOI: 10.1016/J.FUEL.2006.11.005.

Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *45*, 359–378. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050

Khosravi, A., Zheng, H., Liu, Q., Hashemi, M., Tang, Y., & Xing, B. (2022). Production and characterization of hydrochars and their application in soil improvement and environmental remediation. *Chemical Engineering Journal*, *430*(P4), 133142. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133142

Lang, Q., Guo, X., Zou, G., Wang, C., Li, Y., Xu, J., Zhao, X., Li, J., Liu, B., & Sun, Q. (2023). Hydrochar reduces oxytetracycline in soil and Chinese cabbage by altering soil properties, shifting microbial community structure and promoting microbial metabolism. *Chemosphere*, *338*(July), 139578. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139578

Liao, J., Liu, X., Hu, A., Song, H., Chen, X., & Zhang, Z. (2020). Effects of biochar-based controlled release nitrogen fertilizer on nitrogen-use efficiency of oilseed rape (Brassica napus L.). *Scientific Reports*, *10*(1), 1–14. https://doi.org/10.1038/s41598-020-67528-y

Liao, W., Drake, J., & Thomas, S. C. (2022). Biochar granulation enhances plant performance on a green roof substrate. *Science of the Total Environment*, *813*, 152638. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152638

Marcińczyk, M., & Oleszczuk, P. (2022). Biochar and engineered biochar as slow- and controlled-release fertilizers. *Journal of Cleaner Production*, *339*(January). https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130685

Roy, P., & Dias, G. (2017). Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *77*, 59–69. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.03.136

Sapti, M., Pancapalaga, W., Widari, W., Rambat, R., Suparti, S., Arquitectura, E. Y., Introducci, T. I., 赫晓霞, Iv, T., Teatinas, L. A. S., Conclusiones, T. V. I. I., Contemporáneo, P. D. E. U. S. O., Evaluaci, T. V, Ai, F., Jakubiec, J. A., Weeks, D. P. C. C. L. E. Y. N. to K. in 20, Mu, A., Inan, T., Sierra Garriga, C., … Evvyani, L. (2019). *Jurnal Sains Dan Seni ITS*, *53*(1), 1689–1699. https://www.infodesign.org.br/infodesign/article/view/355%0Ahttp://www.abergo.org.br/revista/index.php/ae/article/view/731%0Ahttp://www.abergo.org.br/revista/index.php/ae/article/view/269%0Ahttp://www.abergo.org.br/revista/index.php/ae/article/view/106%0A

Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., & Katayama, A. (2013). Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *116*(6), 653–659. https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.05.035

Wen, J., Wang, B., Dai, Z., Shi, X., Jin, Z., Wang, H., & Jiang, X. (2023). New insights into the green cement composites with low carbon footprint: The role of biochar as cement additive/alternative. *Resources, Conservation and Recycling*, *197*(June), 107081. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107081

Ye, L., Camps-Arbestain, M., Shen, Q., Lehmann, J., Singh, B., & Sabir, M. (2020). Biochar effects on crop yields with and without fertilizer: A meta-analysis of field studies using separate controls. *Soil Use and Management*, *36*(1), 2–18. https://doi.org/10.1111/sum.12546

BIOCARVÃO POR CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA: EXPLORANDO SUAS PROPRIEDADES E POTENCIAL

[1] Calton J. Dinis, [1]Gean C. Costa e Costa, [2]Lúcio V. C. Girão, [3]Claudio R. Duarte e [3] Marcos A. S. Barrozo

[1] Discente do curso de doutorado em Engenharia Química
[2] Professor da Faculdade de Medicina Veterinária da UFU
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Glória - Bloco 1CCG - Sala 211A BR-050 - KM 78 - Bairro Glória Uberlândia - MG - CEP 38410-337.
[1,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

RESUMO: A crescente demanda por fontes de energia renováveis e o desafio da gestão de resíduos agroindustriais impulsionam a busca por soluções sustentáveis e eficientes. Neste estudo, investigou-se a produção de hidrocarvão a partir de resíduos de casca de melancia e banana por meio da técnica de carbonização hidrotérmica (HTC). Avaliou-se a influência de parâmetros operacionais, como temperatura (157,96 a 242 °C), razão entre as duas biomassas (0,159 a 1,84) e tempo de residência (39,5 a 140,43 min), nas propriedades dos biocarvões obtidos. Os resultados revelaram que a temperatura é o fator mais influente: seu aumento eleva o teor de P e K, mas reduz o rendimento e o teor de compostos funcionais oxigenados (OFG). Além disso, condições intermediárias favorecem a retenção de N. Este estudo aprofunda o conhecimento sobre a produção de hidrocarvão por HTC a partir desses resíduos, fornecendo informações valiosas para a otimização do processo e a produção de biocarvão com características específicas para diversas aplicações.

Palavras-Chave: hidrocarvão, carbonização hidrotérmica, resíduos agroindustriais, casca de banana, casca de melancia.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são recursos finitos e sua utilização contribui para a poluição e as mudanças climáticas. Em contraste, fontes renováveis, como a biomassa, são sustentáveis e desempenham um papel essencial na redução das emissões de carbono (Costa et al., 2024).

O *hydrochar*, obtido pela carbonização hidrotérmica (HTC), é um material carbonáceo promissor produzido a partir da biomassa em ambiente aquoso sob temperaturas moderadas (Roy & Dias, 2017; Cavali et al., 2022).

A HTC é uma técnica promissora que envolve a conversão da biomassa em um ambiente aquoso a temperaturas moderadas (180–250 °C) e sob pressão autógena. Esse processo tem várias vantagens, incluindo a capacidade de processar qualquer tipo de biomassa úmida sem a necessidade de pré-secagem e a produção de hidrocarvão com alta funcionalidade superficial (Khosravi et al., 2022).

A carbonização hidrotérmica permite a conversão eficiente de biomassa em hidrocarvão, um tipo específico de biocarvão com características únicas. Ao contrário da pirólise, que requer altas temperaturas (400–800 °C) e biomassa seca, a HTC opera a temperaturas mais baixas e pode processar biomassa com alto teor de umidade (Sabio et al., 2016). Isso reduz os custos energéticos e simplifica o processamento de resíduos orgânicos úmidos.

Este estudo investiga a produção de *hydrochar* por co-carbonização hidrotérmica de cascas de melancia e banana, avaliando o impacto de variáveis operacionais, como temperatura, razão entre biomassas e tempo de residência, para otimizar o processo e ampliar seu potencial para diversas aplicações.

METODOLOGIA

Biomassa

As cascas de banana e melancia utilizadas neste estudo foram obtidas de hotéis em Uberlândia, MG. O teor de umidade inicial da biomassa foi de 85,73% (base úmida - b.u.). Para garantir a homogeneidade, os resíduos foram secos a 105 ± 3°C, moídos e peneirados, obtendo-se partículas com granulometria entre 0,125 e 2,00 mm. Durante os experimentos, o teor de umidade da biomassa processada foi de 30%.

Figura 1 – Cascas de melancia (a) e banana (b) in natura, e após preparo para carbonização hidrotérmica: casca de melancia (c) e casca de banana (d).



Fonte: O autor, 2025

Umidade (%, base úmida)

O teor de umidade foi determinado pelo método ASTM-E871-82, aquecendo as amostras a 105 ± 3ºC até que a variação de massa fosse inferior a 0,2% em pesagens consecutivas. O cálculo seguiu a Eq. 1 (ASTM INTERNATIONAL, 1998b).

$$\%\text{umidade} = \frac{mi - mf}{mi - mc} \quad (1)$$

Em que: *mi* é a massa inicial total do conjunto amostra e recipiente; *mf* é a massa final total da amostra e do recipiente *mc* é a massa do recipiente.

Teor de cinzas (CZ)

O teor de cinzas foi determinado pelo método ASTM E1534-93, incinerando a amostra a 690°C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O cálculo seguiu a Eq. 2 (ASTM INTERNATIONAL, 1998a).

$$CZ(\%) = \frac{mi - mf}{mi - mc} \quad (2)$$

Em que *mi* é a massa de amostra somada à massa do cadinho; *mf* é a massa final do procedimento somada à massa do cadinho e *mc* é a massa do cadinho sem amostra.

Teor de material volátil (MV)

O teor de voláteis foi determinado pelo método ASTM E872-82, com adaptações para mufla, aquecendo as amostras a 950 ± 20°C por 7 minutos em cadinhos tampados. O cálculo seguiu a Eq. 3 (ASTM INTERNATIONAL, 1998c).

$$MV(\%) = \frac{mi - mf}{mi - mc} \quad (3)$$

Em que *mi* é a massa inicial da amostra somada às massas do cadinho e da tampa; *mf* é a massa final de amostra e *mc* corresponde à soma das massas do cadinho e tampa sem a amostra.

Teor de carbono fixo (CF)

Para a determinação do teor de carbono fixo, utilizou-se a diferença (Eq. 4), considerando os teores determinados anteriormente, conforme a norma ASTM Standard D3172-89 (ASTM INTERNATIONAL, 2002).

$$CF(\%) = 100 - MV(\%) - CZ(\%) \quad (4)$$

Em que *CZ* corresponde ao teor de cinzas; *MV* corresponde ao teor de materiais voláteis e *CF* ao teor de carbono fixo.

Nitrogênio total

A determinação do nitrogênio baseou-se na transformação do nitrogênio presente na amostra de biocarvão em sulfato de amônio por meio da digestão com ácido sulfúrico. Após a digestão, realizou-se uma destilação que libera a amônia utilizando o destilador de nitrogênio modelo Luca-74. Em seguida, a solução coletada da destilação foi titulada com solução padrão de ácido clorídrico 0,1 mol/L até a viragem do indicador (Khosravi et al., 2022).

Teor de fósforo

Para a determinação de fósforo utilizou-se o método do azul de molibdênio (Murphy & Riley, 1962). O teor de fósforo foi determinado após a calcinação do biocarvão a 600 °C, seguida da

digestão das cinzas com ácido clorídrico. A solução resultante foi tratada com molibdato de amônio, formando um complexo colorido, cuja absorbância foi medida a 420 nm em um espectrofotômetro.

Teor de potássio

O teor de potássio foi determinado por fluorescência de raios X (Faria et al., 2021), uma técnica precisa e sensível que permite quantificar elementos em diferentes amostras sem necessidade de preparação complexa.

Fluorescência de Raio – X

A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada para identificar compostos inorgânicos na biomassa. Usando um espectrômetro S8 TIGER (Bruker), a biomassa foi misturada a um ligante, homogeneizada e prensada em pastilhas com 300 kN por 30s. A coleta de dados ocorreu via QUANTEXPRESS, (Nogueira, 2020).

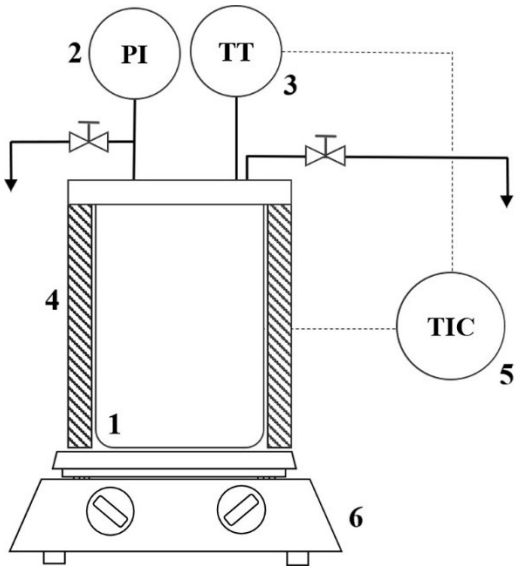
Teor de grupos funcionais oxigenados totais – Titulação de Boehm

A titulação de Boehm, conforme descrita por Fan et al. (2011), foi utilizada para quantificar os grupos funcionais oxigenados em amostras de hidrocarvão. Nesse método, 0,1 g da amostra foi misturado em 30 mL de uma solução 0,1 M de NaOH, Na_2CO_3 ou $NaHCO_3$ e agitado por 24 horas à temperatura ambiente. Após filtração, uma alíquota de 5 mL foi titulada com HCl. O método baseia-se na neutralização seletiva: o NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos; o Na_2CO_3, os carboxílicos e lactônicos; e o $NaHCO_3$, apenas os carboxílicos. Assim, o teor total de grupos funcionais oxigenados (OFG) é obtido pela soma dos teores dos grupos carboxílicos, fenólicos e lactônicos.

Carbonização hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica foi realizada na unidade experimental em escala de bancada, mostrada na Figura 2, que se encontra no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Figura 2 - Esquema de unidade experimental da carbonização hidrotérmica.



A unidade constitui-se de um reator em batelada de aço inoxidável com volume útil de 250 cm³ (1). O aparato experimental também é equipado com um medidor de pressão (2) capaz de medir pressões de até 70 bar, um termopar do tipo K (3) e um aquecedor de resistência elétrica em coleira (4) controlada por um controlador proporcional-integral-diferencial (PID) (5). A taxa de agitação é ajustada usando um agitador magnético (6).

O planejamento experimental seguiu um modelo composto central (PCC) com três variáveis: temperatura (T), razão entre as biomassas (Rb) e tempo de residência (t). O volume da água em foi fixado em 60ml e a massa total da biomassa em 6g, e as variáveis foram codificadas como x_1, x_2 e x_3, conforme as equações a seguir.

$$x1 = \frac{T(\circ C) - 200}{25} \quad (5)$$

$$x2 = \frac{Rb - 1}{0{,}5} \quad (6)$$

$$x3 = \frac{t(\ min) - 90}{30} \quad (7)$$

Tabela 1 - Planejamento Composto Central para PAM.

Teste	X1	X2	X3	T (c)	RB	t (min)
1	-1	-1	-1	175	0,5	60
2	1	-1	-1	225	0,5	60
3	-1	1	-1	175	1,5	60
4	1	1	-1	225	1,5	60
5	-1	-1	1	175	0,5	120
6	1	-1	1	225	0,5	120
7	-1	1	1	175	1,5	120
8	1	1	1	225	1,5	120
9	-1,68	0	0	158	1	90
10	1,68	0	0	242	1	90
11	0	-1,68	0	200	0,16	90
12	0	1,68	0	200	1,84	90
13	0	0	-1,68	200	1	39,5
14	0	0	1,68	200	1	140,43
15	0	0	0	200	1	90
16	0	0	0	200	1	90

. O rendimento do biocarvão, foi determinado usando a Equação (8).

$$RS\% = \frac{massa\ do\ hidrocarvão}{massa\ da\ biomassa - (U(\%))} \times 100\% \qquad (8)$$

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram analisados por meio de técnicas de regressão, e a significância dos efeitos das variáveis estudadas foi verificada por meio de análise de variância (ANOVA). Com a eliminação dos efeitos não significativos, obteve-se o modelo reduzido, adotando-se um nível de significância de 10%. A adequabilidade do modelo aos valores experimentais foi avaliada pelo coeficiente de determinação (r^2) e pela análise dos resíduos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da biomassa

Os resultados da análise imediata da biomassa (casca de melancia e banana) estão apresentados na Tabela 2. Essa análise é essencial para caracterizar a biomassa utilizada como precursora em processos de conversão termoquímica, pois permite avaliar a viabilidade do biocarvão produzido e suas possíveis aplicações.

Tabela 2 - Resultados da análise imediata para as biomassas (casca da melancia e da banana).

Biomassa	U%	CZ%	MV%	CF%
Melancia	85,73	7,25	76,44	16,31
Banana	83,61	8,42	71,31	20,27

A umidade da casca de melancia foi de 85,73% e da casca de banana, 83,61%, valores consistentes com os reportados na literatura de variando de 80,23% a 86,16% (Kumar Shrivastava & Prasad Chakraborty, 2024; Mamiru & Gonfa, 2023; Sanwiriya & Suleiman, 2019).

A alta umidade exige secagem prévia para melhorar a eficiência dos processos termoquímicos (Kumar e Chakraborty, 2024).

O teor de cinzas foi de 7,25% para a melancia e 8,42%±0,32 para a banana, indicando a presença de compostos minerais que podem influenciar o desempenho do biocarvão. Estudos anteriores mostraram variações entre 5,92% e 7,88% para a melancia e até 13,02% para a banana, dependendo de fatores como solo e técnicas analíticas (Sanwiriya e Suleiman, 2019; Mamiru e Gonfa, 2023; Ahsan *et al.,* 2024).

O teor de material volátil foi de 76,44%±0,73 para a melancia e 71,31%±0,73 para a banana, indicando um bom potencial para a pirólise devido à alta liberação de gases combustíveis. Estudos comparativos apontam valores semelhantes (Mamiru e Gonfa, 2023).

O carbono fixo foi de 16,31% para a melancia e 20,27% para a banana, sugerindo maior estabilidade do biocarvão, especialmente da casca de banana, para aplicações como adsorvente e fertilizante de liberação lenta. Variações nos valores podem ser atribuídas à origem das amostras e práticas agrícolas (Mamiru e Gonfa, 2023; Ahsan *et al.,* 2024).

A Tabela 3 apresenta os principais compostos inorgânicos encontrados na análise de FRX, entre eles potássio (K), cloro (Cl), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), silício (Si), sódio (Na) e alumínio (Al), e seus respectivos teores nas amostras de melancia e banana.

Tabela 3 - Fluorescência de raio-X (FRX) para as cascas de melancia e banana

	Melancia	Banana
Composto	**Teor**	
K	3,39	3,25
Cl	0,83	0,6
P	0,24	0,11
Ca	0,23	0,21
Mg	0,21	0,09

S	0,13	0,05
Si	0,08	0,31
Na	0,03	---------
Al	0,02	0,01

Os resultados indicam que o potássio (K) é o elemento inorgânico mais abundante em ambas as cascas, com um teor de 3,39% para a melancia e 3,25% para a banana. O potássio, juntamente com outros metais alcalinos, é conhecido por seu efeito catalítico em processos de degradação termoquímica. Esse elemento pode promover a decomposição da biomassa lignocelulósica, auxiliando na formação de biocarvão e aumentando a eficiência de processos como a pirólise (Nogueira, 2020).

O cálcio (Ca) e o magnésio (Mg), ambos pertencentes ao grupo dos metais alcalino-terrosos, estão presentes em quantidades moderadas nas cascas de melancia e banana, com teores de 0,23% e 0,21% de Ca, e 0,21% e 0,09% de Mg, respectivamente. Esses elementos também são catalisadores naturais em reações de decomposição térmica e auxiliam na estabilidade térmica dos produtos sólidos resultantes. Sua presença pode ser particularmente útil na produção de biocarvão com alta retenção de carbono, bem como na melhoria das propriedades físico-químicas do produto final, como a capacidade de adsorção (Mao *et al.*, 2024; Pang, 2019; Sha *et al.*, 2023).

Na Tabela 4, são apresentados os resultados obtidos nos experimentos da HTC, com as respectivas condições operacionais e as respostas obtidas, o rendimento de sólidos (R%), teor de grupos funcionais oxigenados (OFG), nitrogênio (N), teor de fosforo (P) e teor de potássio. Estes resultados permitem avaliar o potencial de adsorção do hidrocarvão obtido e o seu uso como corretivo do solo. A baixa variabilidade nos resultados dos experimentos 15 e16 (réplicas no ponto central) indica a boa reprodutibilidade experimental.

Tabela 4 - Planejamento experimental da HTC da casca de melancia, banana e respostas obtidas aos testes.

	T (C)	RB	t (min)	R (%)	N (%)	P (%)	K (%)	OFG (mmol/g)
1	175	0,5	60	61,92	2,66	0,01	0,47	3,99
2	225	0,5	60	57,31	2,70	0,63	0,48	5,14
3	175	1,5	60	55,96	2,87	0,40	0,25	4,22
4	225	1,5	60	53,60	2,27	0,40	0,54	5,22
5	175	0,5	120	58,14	1,64	0,03	0,12	6,22
6	225	0,5	120	51,34	3,30	0,80	0,11	3,92
7	175	1,5	120	54,56	3,03	0,23	0,25	5,89
8	225	1,5	120	48,39	3,00	0,50	0,36	2,93
9	157,96	1,0	90	58,14	3,18	0,07	0,30	5,58
10	242	1,0	90	45,02	3,97	0,50	0,39	3,84
11	200	0,16	90	61,82	2,37	0,44	0,16	4,45
12	200	1,84	90	57,43	3,05	0,60	0,24	3,59
13	200	1,0	39,50	55,34	2,82	0,30	0,44	4,55
14	200	1,0	140,43	51,83	3,01	0,34	0,10	4,11
15	200	1,0	90	57,44	5,09	0,35	0,45	4,51
16	200	1,0	90	57,28	5,05	0,35	0,37	4,74

A partir dos resultados experimentais, foram determinadas as equações de regressão, permitindo quantificar os efeitos das variáveis independentes sobre cada resposta analisada. Os

coeficientes de determinação (R^2) obtidos para as variáveis RS (%), N (%), P (%), K (%) e OFG (mmol/g) foram de 0,93, 0,96, 0,92, 0,91 e 0,94, respectivamente, demonstrando um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais. Assim, as variáveis independentes foram expressas em sua forma codificada, permitindo a formulação das equações que descrevem as variáveis dependentes (respostas).

As equações de regressão resultantes são apresentadas a seguir:

$$R(\%)=57{,}32 - 3{,}07X_1 - 1{,}95X_1^2 - 1{,}72X_2 + 0{,}88X_2^2 - 1{,}63X_3 - 1{,}24X_3^2 \quad (9)$$

$$N\ (\%) = 5{,}09 + 0{,}17X_1 - 0{,}59X_1^2 + 0{,}14X_2 - 0{,}89X_2^2 - 0{,}82X_3^2 - 0{,}29X_1X_2 + 0{,}27X_1X_3 \quad (10)$$

$$P\ (\%) = 0{,}31 + 0{,}17X_1 + 0{,}06X_2^2 - 0{,}14X_1X_2 + 0{,}05X_1X_3 \quad (11)$$

$$K\ (\%) = 0{,}40 + 0{,}04X_1 - 0{,}06\,X_2^2 - 0{,}10X_3 - 0{,}03X_3^2 + 0{,}051X_1X_2 + 0{,}06X_2X_3 \quad (12)$$

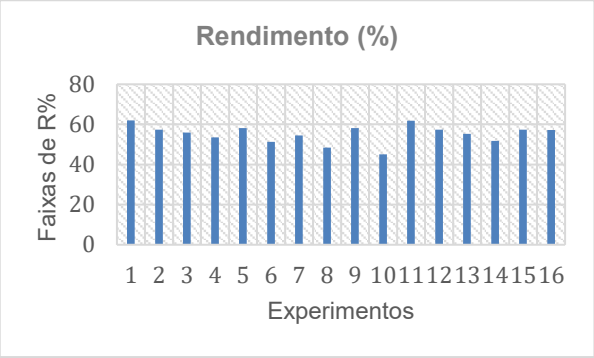
$$OFG\ (mmol/g) = 4{,}58 - 0{,}44X_1 - 0{,}18X_2 - 0{,}13X_2^2 \quad (13)$$

Podemos observar que, à medida que a temperatura e a razão entre as biomassas aumentam, o rendimento diminui.

Outro fato importante que vale ressaltar é que, na carbonização hidrotérmica, o processo acontece via úmida. A razão entre as biomassas tem um efeito negativo, o que significa que, quando aumentamos a razão entre as biomassas, o rendimento diminui. Isso ocorre também porque a biomassa 1 foi a casca da melancia, que contém muita quantidade de água em relação à biomassa 2. Com as quebras da hidrólise que acontecem na carbonização hidrotérmica, isso resulta em baixo rendimento. Para os processos hidrotérmicos, a temperatura é uma variável importante e exerce forte influência sobre eles. Com o aumento da temperatura, ocorre uma ionização forçada da água, modificando suas propriedades. Dessa forma, há alterações na viscosidade do meio aquoso, permitindo maior penetração da água subcrítica nos poros da biomassa, o que resulta na sua degradação (Khan *et al*., 2019).

Na Figura 3 temos os resultados obtidos para o rendimento do hidrocarvão.

Figura 3 - Rendimento do hidrocarvão.



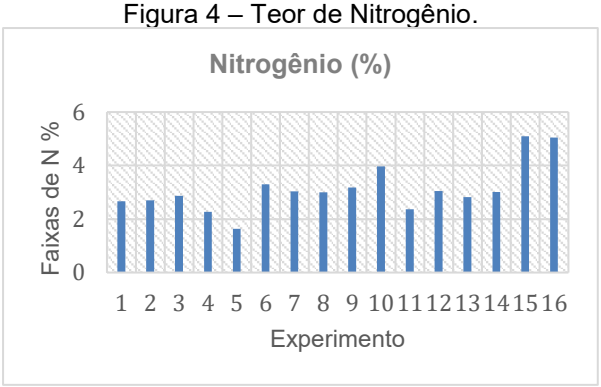
Fonte: O autor, 2025

Os valores de rendimento (R%) variaram entre 39,50% a 61,92%, demonstrando que a temperatura, o tempo e a razão entre as biomassas influenciam significativamente na conversão da biomassa em carvão. O maior rendimento (61,92%) foi obtido a 175°C, RB=0,5 e t=60 min, indicando que temperaturas mais baixas favorecem a preservação da estrutura sólida do material.

Por outro lado, o menor rendimento (39,50%) ocorreu a 200°C, RB=1 e t=90 min, sugerindo que tempos mais longos de reação contribuem para a degradação térmica e a liberação de produtos voláteis, reduzindo a fração sólida final.

A Figura 4 apresenta os resultados do teor de nitrogênio no hidrocarvão.

Figura 4 – Teor de Nitrogênio.



Fonte: O autor, 2025

O teor de nitrogênio (N%) nos carvões mostrou variações entre 1,64% e 5,05%, indicando que a retenção desse elemento depende da temperatura, do tempo e da razão entre as biomassas. O maior teor de nitrogênio (5,05%) foi obtido a 200°C, RB=1 e t=90 min, sugerindo que temperaturas intermediárias combinadas com um tempo mais longo favorecem a concentração de nitrogênio no material final, possivelmente devido à menor degradação térmica dos compostos nitrogenados nessas condições.

Além disso, a razão entre as biomassas (RB) apresentou um efeito positivo na retenção de

nitrogênio, uma vez que o aumento da proporção de casca de melancia (biomassa 1) resultou em carvões com maior teor desse elemento. Antes da carbonização hidrotérmica, a casca de melancia apresentava 2,21% de N, enquanto a casca de banana possuía 1,29% de N, evidenciando que a biomassa rica em melancia contribui diretamente para um maior teor de nitrogênio no carvão final.

A Figura 5 apresenta os resultados do teor de fósforo no hidrocarvão.

Figura 5 – Teor de Fósforo.

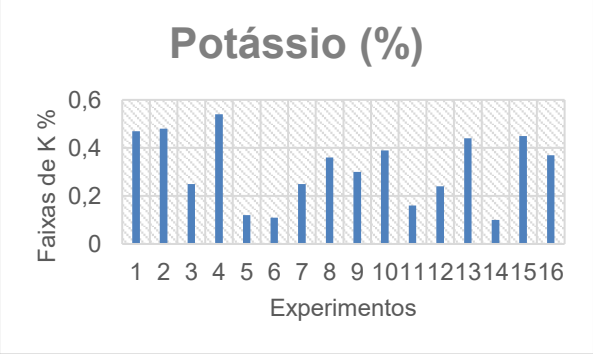


Fonte: O autor, 2025

O teor de fósforo (P%) nos carvões mostrou variações de 0,01% a 0,80%, indicando que a retenção desse elemento é influenciada principalmente pela temperatura. O maior teor de fósforo (0,80%) foi obtido a 225°C, RB=0,5 e t=120 min, sugerindo que temperaturas mais elevadas, favorecem a concentração desse elemento no carvão.

A Figura 6 apresenta os resultados do teor de potássio no hidrocarvão.

Figura 6 – Teor de Potássio.

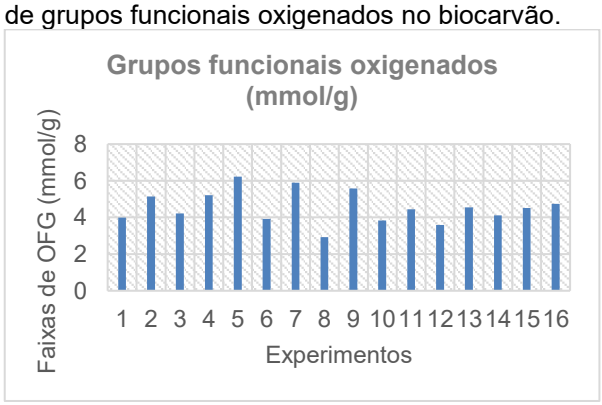


Fonte: O autor, 2025

O teor de potássio (K%) nos carvões produzidos por carbonização hidrotérmica variou entre 0,11% e 0,54%, evidenciando que a retenção desse elemento é influenciada pela temperatura e pelo tempo. O maior teor de potássio (0,54%) foi obtido a 225°C, RB=1,5 e t=60 min, sugerindo que temperaturas mais elevadas e uma maior proporção de casca de melancia favorecem a retenção desse nutriente no carvão final.

Outro fato importante é a expressiva perda de potássio no hidrocarvão em comparação aos teores iniciais das biomassas. Antes da carbonização hidrotérmica (HTC), a casca de melancia continha 3,39% de K e a casca de banana 3,25% de K, enquanto, após o processo, os valores foram drasticamente reduzidos para 0,11% a 0,54%, dependendo das condições experimentais. Essa redução ocorre devido à migração do potássio para a fase líquida, resultado de sua alta solubilidade em água, conforme descrito por Idowu et al. (2017).

A Figura 7 apresenta os resultados do teor de grupos funcionais oxigenados no biocarvão.



Fonte: O autor, 2025

Os valores de OFG variaram de 3,39 mmol/g a 6,22 mmol/g, indicando que a temperatura e a razão entre as biomassas influenciam na retenção desses grupos na estrutura do carvão. O maior valor de OFG (6,22 mmol/g) foi registrado a 175°C, RB=0,5 e t=120 min, sugerindo que temperaturas mais baixas e tempos prolongados favorecem a preservação dos grupos oxigenados na estrutura do carvão.

CONCLUSÃO

A carbonização hidrotérmica das cascas de melancia e banana resultou em variações significativas nas propriedades dos carvões obtidos, dependendo das condições experimentais de temperatura, tempo e razão entre as biomassas. O rendimento (R%) diminuiu com o aumento da temperatura, indicando maior degradação térmica da biomassa. O teor de nitrogênio foi influenciado positivamente pela presença da casca de melancia, que continha mais nitrogênio inicialmente, resultando em carvões com teores mais elevados desse elemento. O fósforo apresentou retenção moderada no biocarvão, sendo favorecido por temperaturas elevadas e tempos mais longos, enquanto o potássio sofreu perdas expressivas devido à sua alta solubilidade, migrando

majoritariamente para a fase líquida. Além disso, a retenção de grupos oxigenados funcionais (OFG) foi maior em temperaturas mais baixas e tempos prolongados, indicando que a escolha das condições de carbonização é essencial para manter essas características no carvão final. Assim, os resultados sugerem que a otimização dos parâmetros do processo pode direcionar a produção de hidrocarvões com características específicas para aplicações ambientais e agrícolas, como melhoria da fertilidade do solo e adsorção de contaminantes.

AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem a CAPES, a FAPEMIG, a Universidade federal de Uberlândia – departamento de Engenharia Química, pelos recursos concedidos para a execução e apresentação desse trabalho.

NOMENCLATURA

T	temperatura	°C
N	nitrogênio	%
P	fósforo	%
OFG	grupos funcionais oxigenados	[s]
CZ	teor de cinzas	
MV	Teor de materiais voláteis	
CF	teor de carbono fixo	
HTC	Carbonização hidrotérmica	

REFERÊNCIAS

Cavali, M., Libardi Junior, N., Mohedano, R. de A., Belli Filho, P., da Costa, R. H. R., & de Castilhos Junior, A. B. (2022). Biochar and hydrochar in the context of anaerobic digestion for a circular approach: An overview. *Science of the Total Environment*, *822*, 153614. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153614

Ekpo, U., Ross, A. B., Camargo-Valero, M. A., & Fletcher, L. A. (2016). Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. *Bioresource Technology*, *214*, 637–644. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.012

Fatih Demirbas, M., Balat, M., & Balat, H. (2011). Biowastes-to-biofuels. *Energy Conversion and Management*, *52*(4), 1815–1828. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.10.041

Gwenzi, W., Nyambishi, T. J., Chaukura, N., & Mapope, N. (2018). Synthesis and nutrient release patterns of a biochar-based N–P–K slow-release fertilizer. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *15*(2), 405–414. https://doi.org/10.1007/s13762-017-1399-7

Idowu, Ifeolu; LI, Liang; FLORA, Joseph R. V.; PELLECHIA, Perry J.; DARKO, Samuel A.; RO, Kyoung S.; BERGE, Nicole D. Hydrothermal carbonization of food waste for nutrient recovery and reuse. Waste Management, [S. l.], v. 69, p. 480-491, 2017. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.08.051. Disponívelem:https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.051.

Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *45*, 359–378. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050

Khosravi, A., Zheng, H., Liu, Q., Hashemi, M., Tang, Y., & Xing, B. (2022). Production and characterization of hydrochars and their application in soil improvement and environmental remediation. *Chemical Engineering Journal*, *430*(P4), 133142. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133142

Lang, Q., Guo, X., Zou, G., Wang, C., Li, Y., Xu, J., Zhao, X., Li, J., Liu, B., & Sun, Q. (2023). Hydrochar reduces oxytetracycline in soil and Chinese cabbage by altering soil properties, shifting microbial community structure and promoting microbial metabolism. *Chemosphere*, *338*(July), 139578. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139578

Liao, J., Liu, X., Hu, A., Song, H., Chen, X., & Zhang, Z. (2020). Effects of biochar-based controlled release nitrogen fertilizer on nitrogen-use efficiency of oilseed rape (Brassica napus L.). *Scientific Reports*, *10*(1), 1–14. https://doi.org/10.1038/s41598-020-67528-y

Murphy, J.; Riley, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta, [S. l.], v. 27, n. C, p. 31-36, 1962. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)88444-5.

Nogueira, Geraldo D. R.; Duarte, Claudio R.; Barrozo, Marcos A. S. Hydrothermal

carbonization of acerola (Malphigia emarginata D.C.) wastes and its application as an adsorbent. Waste Management, [S. l.], v. 95, p. 466-475, 2019. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.06.039. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.039.

Roy, P., & Dias, G. (2017). Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *77*, 59–69. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.03.136

Sapti, M., Pancapalaga, W., Widari, W., Rambat, R., Suparti, S., Arquitectura, E. Y., Introducci, T. I., 赫晓霞, Iv, T., Teatinas, L. A. S., Conclusiones, T. V. I. I., Contemporáneo, P. D. E. U. S. O., Evaluaci, T. V, Ai, F., Jakubiec, J. A., Weeks, D. P. C. C. L. E. Y. N. to K. in 20, Mu, A., Inan, T., Sierra Garriga, C., … Evvyani, L. (2019). *Jurnal Sains Dan Seni ITS*, *53*(1), 1689–1699. https://www.infodesign.org.br/infodesign/article/view/355%0Ahttp://www.abergo.org.br/revista/index.php/ae/article/view/731%0Ahttp://www.abergo.org.br/revista/index.php/ae/article/view/269%0Ahttp://www.abergo.org.br/revista/index.php/ae/article/view/106%0A

Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., & Katayama, A. (2013). Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *116*(6), 653–659. https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.05.035

Wen, J., Wang, B., Dai, Z., Shi, X., Jin, Z., Wang, H., & Jiang, X. (2023). New insights into the green cement composites with low carbon footprint: The role of biochar as cement additive/alternative. *Resources, Conservation and Recycling*, *197*(June), 107081. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107081

Ye, L., Camps-Arbestain, M., Shen, Q., Lehmann, J., Singh, B., & Sabir, M. (2020). Biochar effects on crop yields with and without fertilizer: A meta-analysis of field studies using separate controls. *Soil Use and Management*, *36*(1), 2–18. https://doi.org/10.1111/sum.12546

REMOÇÃO DE ÁCIDO 3,5-DINITROSALICÍLICO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO CLINOPTILOLITA

[1] Iuri Ferreira Veiga, [1]Thais Magnabosco Siconeto e [2] Thamayne V. de Oliveira

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: iuri.veiga@ufu.br

RESUMO. Adsorção se trata de um processo no qual por atração de natureza física ou química moléculas dissolvidas em uma solução se depositam na superfície do adsorvente. O processo tem sido cada vez mais utilizado industrialmente no tratamento de efluentes. Nesse contexto, vale buscar meios de se tratar um efluente da análise de açúcares redutores que é o DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico), e a clinoptilolita que é uma zeólita natural composta por alumino silicatos tetraédricos aparenta-se como candidata a adsorvente pela sua abundância geográfica e baixo custo. Com o objetivo de se determinar a viabilidade técnica da utilização desta no tratamento do DNS determinou-se o ponto de carga zero e a adsorção do DNS neste. Nessas condições a capacidade de adsorção foi de 4,286(mg/g) com remoção de 0,4286%. Conclui-se que a baixa capacidade de adsorção dificulta trabalhar-se com esse par de adsorvente e adsorvato. Sendo mais eficaz a utilização de outro adsorvente para o tratamento do DNS.

Palavras-Chave: adsorção, ácido 3,5-dinitrosalicílico, clinoptilolita, zeólita natural, ponto de carga zero.

INTRODUÇÃO

A adsorção é o processo através do qual moléculas de adsorvato são retiradas da solução e retidas na superfície de um material adsorvente devido a interação entre a superfície e a molécula em questão, a natureza da interação pode ser física sendo caracterizada por forças de Van der Waals e nomeando-se fisissorção, ou química, na qual ocorre de fato a troca de elétrons entre a superfície e a molécula adsorvida, caracterizando uma reação química que pode ou não ser reversível e nomeando-se quimissorção (Goyal; Bansal, 2005).

A conservação das águas aparenta ser um tópico relevante na atual conjuntura política e visando o futuro, há uma tendência às leis e regulamentações vigentes tornarem-se mais rígidas em decorrência da ODS número 14. Nesse contexto, o processo de adsorção pode apresentar uma boa relação custo benefício e facilmente atender as exigências legais atuais e futuras. Assim, o processo de adsorção tem sua utilização intensificada na indústria e representa uma importante ferramenta para combater a poluição dos recursos hídricos no antropoceno (Petriciolet; Castillo; Ávila, 2017).

A Clinoptilolita é uma zeólita natural composta por alumino silicatos tetraédricos que se estabilizam ionicamente com íons de sódio, potássio ou cálcio e cujos poros geralmente encontram-se preenchidos com água, sendo ela produto da devitrificação de vidros vulcânicos em tufas (Ruthven, 1984). A Clinoptilolita se trata de um recurso natural abundante e bem distribuído no mundo o que resulta na facilidade de sua obtenção e aplicabilidade nos processos de adsorção, principalmente no tratamento de águas residuais de indústrias ou de outras fontes contaminantes (Wang; Peng, 2010).

O ácido 3,5-dinitrosalicílico, comumente denominado DNS, é uma substância que apresenta risco à saúde e risco por ser corrosiva (3,5-Dinitrosalicylic [...], 2021). Cotidianamente o DNS é utilizado para quantificar os açúcares redutores presentes em uma determinada solução, uma vez que o mesmo, ao reagir com os açúcares redutores, se converte em uma molécula chamada ácido3-amino-5-nitrossalicílico de alta absorbância no espectro de 540 nm (Gonçalves, 2010). Nesse contexto faz se necessário sua correta disposição, a fim de conservar a saúde humana e o meio ambiente.

Por conseguinte a conjuntura dos fatores supramencionados, torna-se lógico a avaliação da capacidade de remoção de ácido 3,5-dinitrosalicílico através da adsorção utilizando zeólita natural clinoptilolita.

METODOLOGIA

Preparo de soluções

Com o intuito de se determinar o ponto de carga zero que consiste no valor de pH para o qual o sistema atinge equilíbrio iônico servindo de importante referência ao se considerar processos de adsorção foram preparadas 2 conjuntos de soluções, o primeiro consistindo de soluções ácidas preparadas a partir de diluições de uma solução de HCL 0,1 mol/L e o segundo soluções básicas produzidas com a diluição de uma solução de NaOH 0,1 mol/L, no total foram preparadas 12 soluções cobrindo o espectro de pH de 1 a 11 em intervalos regulares de 1.

Determinação do ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do ponto de carga zero foram pesadas aproximadamente 250 mg do adsorvente adicionados 50 mL das respectivas soluções preparadas e deixado em repouso por 24 horas, após esse período foi medido o pH com o auxílio de um phmetro, através das mesmas foi possível determinar o ponto de carga zero utilizando-se da média aritmética das mesmas uma vez que elas apontam para o valor cujo o adsorvente tende a tamponar, valor este que representa o ponto de carga zero no qual há o equilíbrio de cargas iônicas na superfície do adsorvente.

Determinação da capacidade de adsorção

A fim de se avaliar a utilização da Clinoptilolita como adsorvente do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS). Novamente foram pesadas aproximadamente 250 mg do adsorvente e adicionados 50 mL com o objetivo de se manter a proporção de adsorvente e volume da solução, desta vez composta por DNS na concentração de 1,0 g/L, e se colocou sob agitação aproximada de 500 rpm por um período de 10 min. Após isso se avaliou a efetividade da adsorção comparando-se a absorbância da solução de DNS pura e da solução filtrada, utilizando-se de um filtro de seringa Kasvi PES 0,45 µm, que passou pelo processo de adsorção com a Clinoptilolita, a absorbância foi averiguada em um espectrofotômetro analisando-se o comprimento luz de 546nm previamente averiguado como o de maior absorção luminosa para nossas condições experimentais. Nessas condições avalia-se a efetividade do adsorvente.

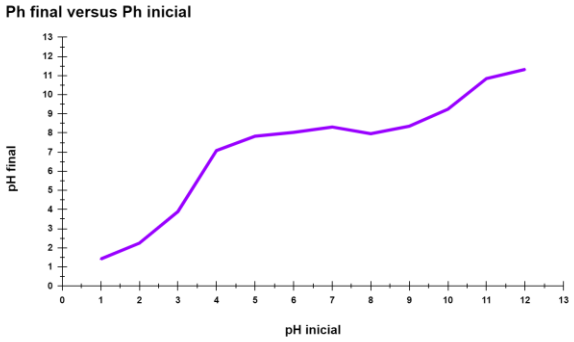
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 encontram-se os valores de pH inicial e final, bem como a massa de adsorvente adicionada em gramas. Com os dados de pH inicial e final foi possível a construção do gráfico 1.

Tabela 1 – Variação de pH e massa de adsorvente adicionado.

pH inicial	m (g)	pH final
1	0,2524	1,41
2	0,2517	2,24
3	0,2593	3,89
4	0,2593	7,08
5	0,2610	7,83
6	0,2480	8,03
7	0,2552	8,31
8	0,2592	7,96
9	0,2475	8,35
10	0,2586	9,24
11	0,2567	10,84
12	0,2517	11,32

Figura 1 – Gráfico pH final em relação ao pH inicial.



Através da Média aritmética dos pH finais obtidos constatou-se que o Ponto de Carga Zero (PCZ) se encontrava no pH de 7,21 que é exibido na tabela 2.

Tabela 2 – Ponto de carga zero encontrado

Ponto de Carga Zero (PCZ)
7,21

Com o Ponto de Carga Zero (PCZ) encontrado, na segunda fase do experimento, determinou-se a capacidade de se utilizar a Clinoptilolita como adsorvente para o tratamento do DNS. Na tabela 3 se encontram os valores de absorbância medidos no comprimento de 546 nm de pré e pós tratamento da solução de DNS com a Clinoptilolita.

Tabela 3 – Variação da absorbância

absorbância inicial	λ (nm)	absorbância final
0,014A	546	0,011A

Considerando-se os valores de absorbância encontrados e levando-se em conta a Lei de Beer-Lambert encontra-se a remoção de DNS de 21,43%. Tendo em vista a proporção mássica de Clinoptilolita e DNS bem como a correlação entre volume e massa. Utilizando-se a equação 1 se encontra a capacidade de adsorção de 42,857 (mg/g)

$$q = \frac{(Co - Ce)\ X\ V}{m} \quad (1)$$

Ao se comparar a remoção de DNS realizada com carvão ativada em grânulos e em pó a 25°C realizada por Hernández, et al. (2021), constata-se a baixa eficácia de remoção de DNS promovida pela clinoptilolita visto que a mesma promoveu uma remoção de apenas 21,43% enquanto o carvão ativado promoveu remoções superiores a 60% e 85% para a sua versão em grânulos e em pó. Sun et al., (2015) analisaram a adsorção de benzotiofeno a partir de um modelo de gasóleo utilizando as zeólitas NaY (SiO_2/Al_2O_3 = 5.2) que haviam sido modificadas com uma solução aquosa de NaOH 0,09 M. Eles alcançaram 99,9% de remoção, o que demonstra a eficiência das zeólitas no processo de adsorção.

CONCLUSÃO

Portanto, conclui-se que a Clinoptilolita demonstrou baixa afinidade de adsorção para o ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS). Desse modo não foram realizados mais testes para a utilização da mesma com esse fim, avaliando o efeito de outras variáveis, como por exemplo, a temperatura. Contudo considerando as características físico-químicas do DNS faz-se necessário estudos futuros a fim de se determinar novos meios de se lidar com o mesmo, bem como não se deve descartar o uso futuro da Clinoptilolita em outros processos considerando sua abundância natural e eficácia em outros processos. Assim a determinação do Ponto de Carga Zero no pH de 7,21 passa a ser a parte mais relevante deste trabalho uma vez que facilita a avaliação da faixa de pH a ser empregada em futuros trabalhos que envolvam a utilização da Clinoptilolita como adsorvente, desde que se use com outro adsorbato que não o DNS já que se confirmou a ineficácia desse par.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pelo auxílio econômico. Ao Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da Universidade Federal do Paraná. Ao Núcleo de Processos Biotecnológicos (FEQUI/UFU). Ao Núcleo de Gestão Ambiental e Energias Sustentáveis (FEQUI/UFU). E à PETROBRÁS

NOMENCLATURA

A:	adsorbância	[–]
q:	capacidade de adsorção	[mg/g]
λ:	comprimento de onda	[nm]
co:	concentração inicial de adsorvato	[mg/ml]
ce:	concentração de adsorvato no equilíbrio	[mg/ml]
m:	massa de adsorvente	[g]
v:	Volume da solução	[ml]

REFERÊNCIAS

3,5-DINITROSALICYLIC ACID. [S. l.], 14 nov. 2021. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11873. Acesso em: 1 jul. 2024.

GONÇALVES, C.; JASSO, R. M. R.; GOMES, N.; TEIXEIRA, J. A.; BELO, I. Adaptation of dinitrosalicylic acid method to microtiter plates. Analytical Methods, v. 2, p. 2046-2048, 2010.

GOYAL, Meenakshi; BANSAL, Roop Chand. Activated Carbon Adsorption. 1. ed. [S. l.: s.

n.], 2005.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHILKUMAR, C.; SURYA, V. D. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. Journal of Hazardous Materials, [s. l.], v. 273, p. 644-652, 15 maio 2014. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979714003439?via%3Dihub. Acesso em: 1 jun. 2024.

ONU BR – NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL – ONU BR. A Agenda 2030. 2015. Disponível em: https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/. Acesso em: 1 jul. 2024.

PETRICIOLET, Adrián Bonilla; CASTILLO, Didilia Ileana Mendoza; ÁVILA, Hilda Elizabeth Reynel (ed.). Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. [*S. l.*]: Springer International Publishing, 2017. 266 p.

RUTHVEN, Douglas M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. 1. ed. [S. l.]: Wiley-Interscience, 453 p., 1984.

SUN, Hui-Ying; SUN, Lin-Ping; LI, Fei; ZHANG, Long. Adsorption of benzothiophene from fuels on modified NaY zeolites. *Fuel Processing Technology*, [s. l.], v. 134, p. 284-289, 2015. ISSN 0378-3820. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.010. Acesso em: 1 jul. 2024.

WANG, Shaobin; PENG, Yuelian. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 11-24, 24 nov. 2010.

FLOTAÇÃO DE REJEITO DE FINOS DE APATITA

[1] Ana E. G. Conde, [1] Filipe E. R. Oliveira, [2] Thessa F. Mendes e [3] Marcos A. S. Barrozo

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de doutorado em Engenharia Química
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

e-mail: ana.gramostini@ufu.br

RESUMO. A recuperação de apatita é crucial para os setores industrial e agrícola, pois é a principal fonte de fósforo, recurso essencial para uma economia sustentável. No entanto, o processamento de apatita gera rejeitos de granulometria fina, frequentemente descartados. A flotação é um método eficiente para o beneficiamento desses rejeitos, baseando-se na adesão seletiva de partículas a bolhas de ar por propriedades físico-químicas. Este estudo avaliou a flotação de finos de apatita, com diâmetro médio de *Sauter* de 17,98 µm. As variáveis analisadas foram o pH, concentração de coletores, depressores e de sólidos no condicionamento. O experimento C-20, realizado com 50% de sólidos, 474,13 ppm de coletores, 400 ppm de depressores e pH ajustado para 10,80, demonstrou os melhores resultados. Estes incluíram um teor de P_2 O_5 (pentóxido de fósforo) de 34,62%, uma recuperação de apatita de 91,58% e o maior índice de resposta, alcançando 4,21. O aprimoramento da flotação de rejeitos finos de apatita representa uma oportunidade para maximizar o aproveitamento desse recurso, minimizando o desperdício e contribuindo para a sustentabilidade.

Palavras-Chave: apatita, flotação, rejeito, finos.

INTRODUÇÃO

A apatita, termo genérico que designa uma família de minerais fosfatados (Santana, 2011), constitui a principal fonte mineral de fósforo utilizada em diversos setores industriais. Sua importância é particularmente relevante na agricultura, onde é essencial para a produção de fertilizantes (Silva *et al.*, 2019). Além disso, o fósforo extraído da apatita é amplamente utilizado nos setores alimentício, farmacêutico e químico, sendo fundamental na fabricação de ácido fosfórico, detergentes e aditivos alimentares (Mendes *et al.*, 2024).

Os fosfatos provenientes de depósitos ígneos, como os encontrados majoritariamente no Brasil (Santana, 2007), apresentam desafios no beneficiamento devido ao baixo teor de P_2O_5 (pentóxido de fósforo) e às elevadas concentrações de impurezas, como óxido de ferro III (Fe_2O_3) e óxido de silício (SiO_2) (Mendes *et al.*, 2022). Para superar essas dificuldades, a flotação, baseada nas diferenças físico-químicas entre os minerais, tem sido amplamente utilizada como um método eficaz de separação. Esse processo possibilita alcançar os parâmetros exigidos pela indústria no processamento de partículas finas (10-50 µm), como teor mínimo de 30% de P_2O_5 e recuperação maior que 60% de apatita (Santos *et al.*, 2015). A eficiência do processo de flotação contribui para a sustentabilidade da indústria de mineração, que é um setor em que os rejeitos são crescentes e as reservas primárias escassas, devido a exploração intensiva (Oliveira *et al.*, 2011).

A obtenção de um processo seletivo eficiente é dificultada pela presença de minerais de ganga associados, exigindo o uso de reagentes específicos. Os coletores tornam a apatita hidrofóbica, promovendo sua adesão às bolhas de ar, enquanto os depressores causam a permanência da hidrofilicidade dos minerais de ganga, mantendo-os na polpa e permitindo a separação seletiva dos minerais de interesse (Mendes *et al.*, 2022; Barrozo e Lobato, 2016).

Além disso, a flotação de finos de apatita, provenientes dos rejeitos do processo de beneficiamento, apresenta desafios significativos devido às características intrínsecas das partículas, que resultam em baixa eficiência de colisão e adesão às bolhas de ar (Farrokhpay *et al.*, 2020). Partículas menores possuem menor massa e, consequentemente, menor inércia, reduzindo a força que as direciona para as bolhas e dificultando sua captura e flotação (Capponi, 2005). Assim, partículas muito finas podem não ter energia suficiente para colidir e aderir às bolhas, resultando em menores taxas de recuperação (Reis, 2015).

A recuperação dos finos é crucial, pois contêm apatita que, se descartada como rejeito, resulta em perdas econômicas e impactos

ambientais. Diante desses desafios, o aprimoramento do processo de flotação torna-se essencial para alcançar uma operação mais eficiente e com maior desempenho, visando à recuperação seletiva e efetiva da apatita presente nos rejeitos finos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é investigar a flotação seletiva de apatita a partir de rejeitos finos gerados no processo de beneficiamento de minério de fosfato. Será realizada uma análise sistemática do processo de flotação em coluna para a recuperação seletiva de apatita em minérios fosfatados finos, com foco nos efeitos de parâmetros como dosagens de depressor e coletor, níveis de pH e percentual de sólidos durante o condicionamento. Espera-se que os resultados forneçam diretrizes práticas para a indústria de fosfatos, contribuindo para a exploração sustentável e economicamente viável desses recursos.

METODOLOGIA

Caracterização das amostras de minérios

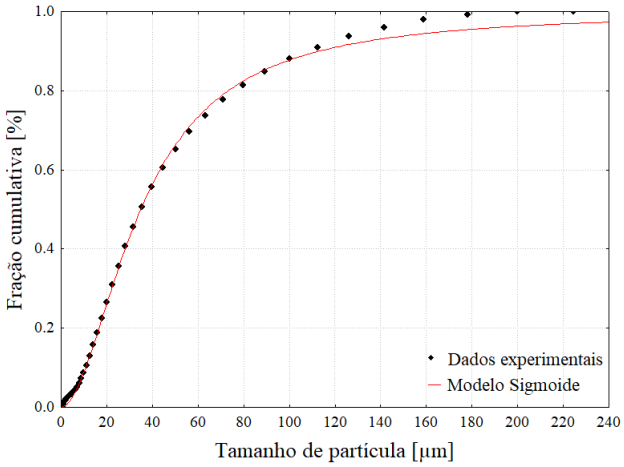
A amostra representativa de rejeitos utilizada neste estudo foi coletada na unidade da Mosaic Fertilizantes, em Catalão, Goiás, Brasil. Proveniente do circuito de concentração da coluna de flotação final, o material seco foi homogeneizado e preparado com um quarteador tipo Jones. Em seguida, a amostra foi submetida à análise de distribuição granulométrica e a caracterização química.

A caracterização química da amostra foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X (S8 Tiger, Bruker), revelando a seguinte composição: 16,33% de P_2O_5, 21,07% de CaO, 19,77% de Fe_2O_3, 25,90% de SiO_2, 8,45% de TiO_2 e 1,66% de Al_2O_3, entre outros.

A distribuição granulométrica foi determinada pela técnica de difração de raios laser, utilizando o equipamento Malvern Mastersizer 2000®. O modelo de distribuição que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o modelo sigmoide (Equação 1), com os parâmetros estimados d_{50} = 34,87 µm e p = 1,87, e coeficiente de determinação R^2 = 0,999. Além disso, o diâmetro médio de *Sauter* foi de 17,98 µm, indicando que a amostra estudada apresenta granulometria característica de partículas finas, o que é relevante para os estudos subsequentes de flotação. A Figura 1 mostra a distribuição granulométrica e a previsão pelo modelo ajustado.

$$x = \frac{1}{1+(\frac{d_{50}}{d})^p} \quad (1)$$

Figura 1 - Distribuição Granulométrica



Unidade experimental e procedimento dos testes de flotação

O condicionamento do minério é uma etapa essencial que precede a flotação, sendo crucial para otimizar a interação entre as partículas minerais e os reagentes, aumentando a hidrofobicidade da apatita e mantendo a hidrofilicidade dos minerais de ganga.

Durante o condicionamento, foram utilizados os reagentes óleo de arroz saponificado, como coletor, e amido de milho gelatinizado, como depressor. Antes da aplicação, ambos foram previamente diluídos em água, com concentrações finais de 2,5% para o coletor e 3% para o depressor. O controle do pH foi realizado por meio da adição de solução de NaOH a 10%. A escolha desses reagentes foi baseada em pesquisas anteriores sobre a flotação da apatita (Reis *et al.*, 2019; Vieira & Barrozo, 2014).

O procedimento envolveu a adição de 340 g de polpa de minério a um tanque de condicionamento, seguido de agitação por 5 minutos em um agitador IKA Labortechnick RW20 a 1200 rpm, com ajuste e monitoramento contínuos do pH. Em seguida, o depressor foi adicionado à suspensão, mantendo-se a agitação e o controle do pH por mais 5 minutos. Esse reagente adsorveu-se seletivamente nas superfícies dos minerais de ganga, reduzindo sua afinidade pelo coletor e mantendo sua hIdrofilicidade, o que é fundamental para evitar a flotação indesejada desses minerais e, assim, aumentar a seletividade do processo.

Após essa etapa, o coletor foi adicionado ao sistema, mantendo-se a agitação por mais 5 minutos, com ajustes adicionais de pH quando necessário. Esse coletor adsorveu-se seletivamente à superfície da apatita, conferindo-lhe hidrofobicidade, propriedade essencial para a adesão eficaz da apatita às bolhas de ar durante a

flotação, assegurando sua recuperação seletiva. Ao final do processo de condicionamento, a suspensão foi diluída com água até atingir uma concentração de 14% de sólidos, condição ideal para a flotação. A taxa de agitação foi mantida em 1200 rpm para garantir a homogeneização do material fino. Durante todo o processo de condicionamento, o pH foi rigorosamente controlado e, ao seu término, a polpa condicionada foi imediatamente transferida para a coluna de flotação para o processamento subsequente.

Os testes de flotação em batelada foram conduzidos em uma coluna de acrílico (Figura 2), utilizando uma carga circulante (0,5 L/min) para garantir que as partículas alimentadas atingissem a zona de coleta. As vazões de ar (80 L/min), água de lavagem (0,15 L/min) e carga circulante foram iniciadas antes que a polpa fosse alimentada no topo da coluna. O tempo de flotação foi de 17 minutos.

Além das condições fixas descritas anteriormente, foram analisadas algumas variáveis a fim de avaliar o impacto no desempenho da flotação. A Tabela 1 apresenta as condições operacionais fixas utilizadas nos testes de flotação, selecionadas com base nos melhores resultados obtidos em testes preliminares e em trabalhos anteriores (Reis, 2015; Santana, 2011; Santos, 2010; Oliveira, 2004; Silva, 2005).

Figura 2 - Aparato experimental

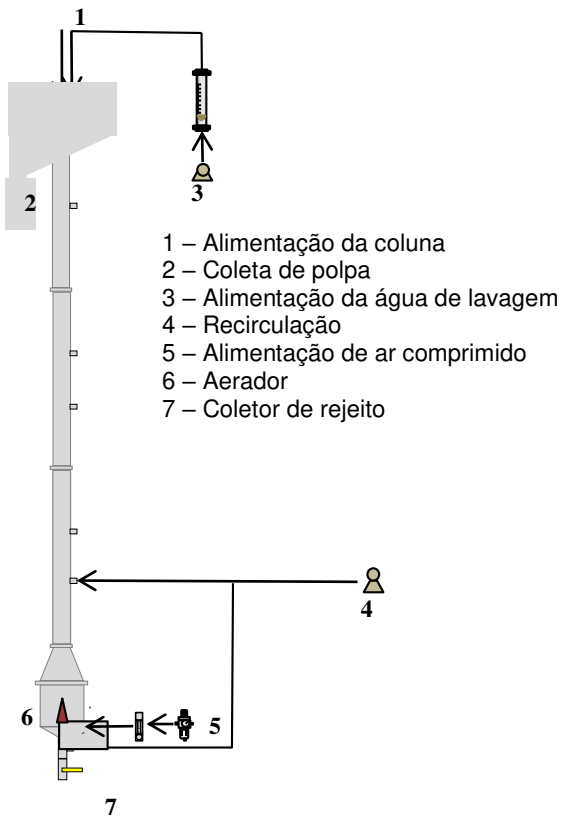


Tabela 1 - Parâmetros Fixos

Parâmetros	Condições Operacionais
Tempo de Condicionamento	5 minutos (cada reagente)
Velocidade de Agitação	1200 rpm
Massa de Minério	340g
Concentração de Sólidos	14%
Vazão de Ar	80 L/min
Vazão da Carga Circulante	0,5 L/min
Vazão da Água de Lavagem	0,15 L/min
Pressão do Ar	3 bar
Duração da Flotação	17 minutos

Foram realizados experimentos para investigar a influência de quatro variáveis na flotação de rejeitos finos de apatita. As variáveis analisadas foram: concentração de sólidos no condicionamento (CSC), dosagem de coletor (DC), dosagem de depressor (DD) e pH. A Tabela 2 apresenta a faixa experimental de cada uma dessas variáveis.

Tabela 2 - Condições experimentais

Variável	Faixa experimental				
CSC (%)	35,17	40	50	60	64,83
DC (ppm)	325,87	350	400	450	474,13
DD (ppm)	251,74	300	400	500	548,26
pH	9,69	10,00	10,80	11,50	11,90

Estas condições foram determinadas com base em estudos anteriores e testes preliminares com o objetivo de estabelecer os melhores parâmetros para maximizar a recuperação da apatita e o teor de P_2O_5.

Caracterização dos Produtos

Após cada batelada de flotação, os produtos flotado e não flotado foram secos em estufas a 105,0 ± 0,3°C por 24 horas. Em seguida, as amostras foram pesadas em uma balança analítica com precisão de 1 mg, e a composição química de cada produto flotado foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), utilizando um espectrômetro Bruker S8 Tiger.

A qualidade do concentrado de apatita obtido no processo de flotação foi avaliada com base no teor de P_2O_5, na recuperação de apatita e na seletividade da flotação. A recuperação de apatita para cada teste de flotação foi calculada pela Equação 2.

$$R[\%] = \left(\frac{M_c x_{ap,c}}{M_F x_{ap,F}}\right).100 \quad (2)$$

Nesta equação, R representa a recuperação de apatita, M_F e M_c correspondem às massas (em gramas) da alimentação e do concentrado, respectivamente. Já $x_{ap,F}$ e $x_{ap,c}$ referem-se ao teor de óxido de cálcio (CaO) na alimentação e no concentrado, respectivamente.

A utilização do teor de óxido de cálcio para o cálculo da recuperação de apatita justifica-se pela adsorção do coletor nos íons Ca^{2+}, o que, indiretamente, facilita a coleta do fósforo presente no mineral de apatita. Estudos geológicos do Complexo Barreiro, em Araxá, MG, estabeleceram uma relação entre o teor de apatita e o teor de cálcio no depósito mineral (Oliveira, 2004; Santos, 2010; Santana, 2011).

Índice de Resposta do Processo de Flotação

A flotação *rougher* é empregada para recuperar a maior quantidade possível de minerais valiosos (Oediyani *et al.*, 2020). Para avaliar as melhores condições entre os testes de flotação, foi desenvolvido um índice de resposta de flotação (índice de resposta - IR). Esse índice mede a melhoria da recuperação tanto do teor de P_2O_5, quanto da apatita. Na flotação rougher, a recuperação de apatita é mais importante que o teor de $P_2 O_5$, desde que este atinja o mínimo desejado. Por isso, atribuiu-se peso 2 à recuperação e peso 1 ao teor, garantindo a retenção máxima de apatita. O índice de resposta foi calculado utilizando a Equação 3.

$$IR = \frac{[P_2O_5]}{30} + 2.\left(\frac{[Recuperação\ de\ Apatita}{60}\right) \quad (3)$$

Para o minério fino, o índice de resposta foi definido como zero quando o teor de P_2O_5 foi inferior a 30% e a recuperação de apatita foi inferior a 60%. Isso porque esses valores representam parâmetros de referência da indústria, refletindo os padrões mínimos de desempenho aceitáveis na indústria para resultados eficazes de flotação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A flotação de partículas finas representa um grande desafio para o beneficiamento mineral, principalmente devido à menor massa e inércia dessas partículas, entre outros fatores. Essas características reduzem a probabilidade de colisão e adesão das partículas às bolhas de ar, impactando significativamente a eficiência do processo (Santana, 2007; Capponi, 2014). Nesse contexto, a Tabela 3 apresenta as condições e resultados dos experimentos realizados para investigar o desempenho da flotação de rejeito de finos de apatita, analisando as variáveis: concentração de sólidos no condicionamento (CSC), dosagem de depressor (DD), dosagem de coletor (DC) e pH.

Observa-se nestes resultados que, de modo geral, enquanto os teores de P_2O_5 permaneceram relativamente estáveis nas condições testadas, a recuperação de apatita apresentou maior variabilidade. A maioria dos experimentos alcançou teores de P_2O_5 acima de 30% e recuperação de apatita superior a 60%, exceto o teste C-9, que apresentou um índice de resposta igual a zero por não atingir o teor mínimo exigido pela indústria. Este desempenho insatisfatório pode estar relacionado à menor dosagem de depressor e coletor, e condicionamento com pH 10,00, o que possivelmente resultou em uma adsorção predominantemente química dos reagentes, comprometendo a seletividade do processo de flotação.

Por outro lado, o teste C-20 apresentou o melhor desempenho, atingindo maior índice de resposta de 4,21, teor de P_2O_5 de 34,62% e recuperação de apatita de 91,58%. Esse resultado foi alcançado com alta dosagem de coletor, concentração de 50% de sólidos no condicionamento, 400 ppm de depressor e pH de 10,8. A alta dosagem de coletor pode ter intensificado a adsorção na superfície ativa da apatita, aumentando sua hidrofobicidade e favorecendo a formação de agregados bolha-partícula (Araújo e Peres, 1995). Além disso, a combinação de alta dosagem de coletor, com o pH de 10,80 pode ter contribuído para a redução da tensão superficial, característica associada à atuação do coletor como surfactante, o que promoveu a formação de bolhas menores e maior estabilidade da espuma, melhorando o

desempenho da flotação (Mendes *et al.*, 2024). Esta melhor condição (teste C-20) resultou em maior recuperação de apatita ao favorecer mecanismos não seletivos, como o arraste hidrodinâmico, que é particularmente prevalente em sistemas de flotação de partículas finas (Feng e Aldrich, 1999). Embora esse mecanismo contribua para a recuperação, sua natureza não seletiva pode ser prejudicial ao processo, pois pode reduzir o teor de P_2O_5 no concentrado.

Tabela 3 - Resultados Experimentais

Teste	CSC [%]	DC [ppm]	DD [ppm]	pH	Teor de P_2O_5 [%]	R [%]	IR
C-1	40,00	350,00	300,00	10,00	33,43	81,42	3,83
C-2	40,00	350,00	300,00	11,50	35,70	82,14	3,93
C-3	40,00	350,00	500,00	10,00	35,02	81,92	3,90
C-4	40,00	350,00	500,00	11,50	36,11	77,30	3,78
C-5	40,00	450,00	300,00	10,00	33,85	87,19	4,03
C-6	40,00	450,00	300,00	11,50	35,27	85,91	4,04
C-7	40,00	450,00	500,00	10,00	34,72	84,14	3,96
C-8	40,00	450,00	500,00	11,50	34,40	79,26	3,79
C-9	60,00	350,00	300,00	10,00	29,90	84,14	0
C-10	60,00	350,00	300,00	11,50	34,46	82,92	3,91
C-11	60,00	350,00	500,00	10,00	35,17	85,21	4,01
C-12	60,00	350,00	500,00	11,50	36,14	85,90	4,07
C-13	60,00	450,00	300,00	10,00	33,55	88,25	4,06
C-14	60,00	450,00	300,00	11,50	35,03	87,96	4,10
C-15	60,00	450,00	500,00	10,00	34,24	89,44	4,12
C-16	60,00	450,00	500,00	11,50	35,03	84,79	3,99
C-17	35,17	400,00	400,00	10,80	34,16	80,34	3,82
C-18	64,83	400,00	400,00	10,80	33,20	84,20	3,91
C-19	50,00	325,87	400,00	10,80	34,66	87,95	4,09
C-20	50,00	474,13	400,00	10,80	34,62	91,58	4,21
C-21	50,00	400,00	251,74	10,80	34,02	85,10	3,97
C-22	50,00	400,00	548,26	10,80	35,67	85,19	4,03
C-23	50,00	400,00	400,00	9,69	35,37	86,39	4,06
C-24	50,00	400,00	400,00	11,90	35,34	84,50	3,99
C-25	50,00	400,00	400,00	10,80	34,59	85,82	4,01
C-26	50,00	400,00	400,00	10,80	34,74	86,14	4,03

No entanto, a dosagem de depressor e a concentração de sólidos durante o condicionamento foram adequadas para melhorar a seletividade, assegurando alta recuperação de apatita sem comprometer significativamente o teor de P_2O_5. Pode-se inferir que a combinação de mecanismos seletivos e não seletivos contribuiu para o desempenho favorável da flotação dos finos

Considerando o teor de P_2O_5, o teste C-12 apresentou o melhor desempenho, atingindo 36,14%, enquanto o teste C-20 se destacou pela maior recuperação de apatita. O elevado teor de P_2O_5 observado no teste C-12 foi alcançado em condições de pH elevado (11,50), com uma dosagem de depressor de 500 ppm, dosagem de coletor de 350 ppm e concentração de sólidos de 60%. A alta concentração de sólidos pode ter favorecido a adsorção do coletor na superfície da apatita, aumentando sua disponibilidade e promovendo uma adsorção química, o que resultou na formação de agregados bolha-partícula. Além disso, a elevada dosagem de depressor, promoveu uma adsorção seletiva nos minerais de ganga, e melhorando a seletividade do processo. Embora uma alta concentração de sólidos pudesse resultar em maior recuperação, nesse caso, ela contribuiu principalmente para uma adsorção química mais eficiente e promovendo um processo mais seletivo e eficiente (Teague e Lollback, 2012)

Além disso, no teste C-12, o pH elevado pode ter reduzido o tamanho das bolhas, diminuindo a cinética da flotação, uma vez que o coletor foi adsorvido na superfície da apatita, ficando menos disponível para atuar como surfactante e reduzindo o arraste hidrodinâmico. Como resultado, obteve-se um alto teor de P_2O_5 com uma recuperação de apatita moderada, o que corrobora os achados de Santana *et al*. (2012), que observou teores elevados na flotação de finos de apatita em pH 11,5, atribuídos a presença de microbolhas e melhor drenagem das partículas de ganga.

Analisando todos os testes, as maiores dosagens de coletor em condições de pH 10,80 demonstraram um equilíbrio eficaz entre recuperação de apatita e seletividade. Observou-se que as variáveis dosagens de depressor e pH influenciaram mais significativamente o teor de P_2O_5, enquanto a concentração de sólidos durante o condicionamento e a dosagem de coletor afetaram principalmente a recuperação de apatita.

Embora as partículas finas apresentem menor probabilidade de colisão e adesão às bolhas, dificultando a formação de agregados bolha-partícula em comparação com partículas mais grossas, os resultados obtidos demonstram que é possível alcançar as especificações de mercado por meio da análise das condições operacionais. Ajustes nas dosagens de reagentes, pH e concentração de sólidos no condicionamento mostraram-se eficazes para equilibrar recuperação e seletividade, indicando que a combinação adequada dessas variáveis pode superar as limitações inerentes à flotação de partículas finas. Assim, a compreensão detalhada das interações entre reagentes e minerais, aliada à escolha estratégica das condições de processo, é essencial para o aprimoramento da flotação de finos de apatita, viabilizando a recuperação eficiente desse mineral a partir de rejeitos de forma econômica e sustentável.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a flotação de rejeito de finos de apatita pode alcançar índices satisfatórios de recuperação e teor de P_2O_5 ao analisar com profundidade as condições operacionais. As variáveis dosagem de coletor e pH se mostraram críticas para a recuperação de apatita, enquanto a dosagem de depressor e a concentração de sólidos no condicionamento influenciaram principalmente o teor de P_2O_5. Especificamente, altas dosagens de coletor combinadas com pH 10,80 proporcionaram um equilíbrio eficaz entre recuperação e seletividade, otimizando a hidrofobicidade da apatita e promovendo a formação de agregados bolha-partícula mais estáveis, além de estabilizar a espuma devido à atuação do coletor como surfactante.

O teste C-20 apresentou o melhor desempenho ao combinar alta recuperação de apatita (91,58%) com teor de P_2O_5 de 34,62%, resultado atribuído à maior dosagem de coletor e ao pH 10,80. Estas condições favorecem a adsorção do reagente na superfície da apatita e a formação de agregados bolha-partícula mais estáveis. Já o teste C-12 destacou-se pelo maior teor de P_2O_5 (36,14%), obtido em pH elevado (11,50) e maior dosagem de depressor (500 ppm), melhorando a seletividade do processo. Por outro lado, o teste C-9, com pH 10,00 e menores dosagens de reagentes, não atingiu o mínimo de teor de P_2O_5 exigido pelas indústrias, evidenciando a importância de ajustes precisos nas quantidades de reagentes para evitar a flotação indesejada do mineral de ganga.

Os resultados indicam que o ajuste preciso das variáveis de processo é essencial para equilibrar os mecanismos seletivos e não seletivos, maximizando o desempenho da flotação dos finos. Embora a menor probabilidade de colisão e adesão das partículas às bolhas dificulte a flotação de partículas ultrafinas, as condições adequadas possibilitaram alcançar teores de P_2O_5 acima de

30% e recuperação de apatita superior a 60% na maioria dos experimentos. Recomenda-se a validação dessas condições em planta piloto e, posteriormente, em escala industrial para assegurar sua viabilidade prática. Assim, a compreensão detalhada das interações entre reagentes e minerais, aliada à escolha estratégica das condições de processo, é fundamental para a recuperação eficiente de apatita a partir de rejeitos, contribuindo para o aproveitamento econômico e sustentável desse recurso mineral.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. (1995): Froth flotation: relevant facts and the Brazilian case. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 70 p.

BALTAR, C. A. M. (2010): Flotação no tratamento de minérios. 2ª Edição. Recife: Editora Universitária da UFPE.

BARROZO, M. A. S., F. S. LOBATO. 2016. Multi-objective optimization of column flotation of an igneous phosphate ore. International Journal of Mineral Processing 146:82–9.

CAPPONI, F.; MATIOLO, E.; NUNES, D. G.; RUBIO, J. (2014): Advances in Flotation of Minerals Fines.

CAPPONI, F. Avanços na recuperação de finos de minérios pelo processo de flotação “extensora”, o caso da mina de chuquicamata, Tese de Doutorado, PPGEM/UFRGS - Porto Alegre/RS, 2005, 93p.

FARROKHPAY, S.; FILIPPOV, L.; FORNASIERO, D. (2020): Flotation of Fine Particles: A Review. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review.

FARROKHPAY, S.; FILIPPOVA, I.; FILIPPOV, L.; PICARRA, A.; RULYOV, N.; FORNASIERO, D. (2020): Flotation of fine particles in the presence of combined microbubbles and conventional bubbles. Minerals Engineering, 155, pp. 106439.

FENG, D.; ALDRICH, C. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga Ecklonia maxima. Hydrometallurgy, 2. ed. Elsevier, v. 73, p. 1-10, 2004.

MENDES, T.F.; REIS, A.S.; SILVA, A.C.; BARROZO, M.A.S. Analysis of the Effect of Surfactants on the Performance of Apatite Column Flotation. Minerals 2024, 14, 840.

MENDES, T. F.; SILVA, A. C.; BARROZO, M. A. S. (2022): Influência de Tensoativos na Performance da Flotação de Apatita em Coluna.

MENDES, T. F.; REIS, A. S.; SILVA, A. C.; BARROZO, M. A. S. (2022): Analysis of the effect of surfactants on the performance of apatite column flotation. Minerals, v. 12, n. 8.

OEDIYANI, S.; MUTTAQIN, A.; HARYOONO, D.; SUWANDANA, R. F. (2020): Metallurgical performance of column and mechanical flotation as a rougher circuit in sphalerite ore flotation with % solid and frother dose variation, Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 909 012010;

OLIVEIRA, M. S. Flotação em coluna do rejeito remoído do processo de concentração da apatita, Dissertação de mestrado, PPG-EQ/UFU-Uberlândia/MG, 2004.

REIS, A. S. (2015): Estudo da geração de bolhas de diversos tamanhos em coluna de flotação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

REIS, A.S., REIS FILHO A.M., DEMUNER L.R., BARROZO M.A.S. (2019), Effect of bubble size on the performance flotation of fine particles of a low-grade Brazilian apatite ore, Powder Technol., Vol 356, p.884-891

SANTANA, R. C., J. A. RIBEIRO, M. A. SANTOS, A. S. REIS, C. H. ATAIDE e M. A. S. BARROZO. 2012. Flotation of fine apathetic ore using microbubbles. Separation and Purification Technology.

SANTANA, RICARDO CORRÊA DE. Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna. 2007. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SANTANA, RICARDO CORRÊA DE. Efeito da Altura da Coluna na Flotação de Minério Fosfático em Diferentes Granulometrias. 2011. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SANTOS, E. S.; DUTRA, A. J. B.; OLIVEIRA, J. F. (2015): The effect of jojoba oil on the surface properties of calcite and apatite aiming at their selective flotation. International Journal of Mineral Processing, 143, pp. 34–38.

SANTOS, M. A. Estudo da influência de íons

contaminantes na flotação em coluna de apatita, dissertação de mestrado, PPG-EQ/UFU - Uberlândia/MG, 2010, 137p.

SILVA, A. A. M. Estudo sobre a flotação de silicatos em coluna para o processo de concentração de apatita, dissertação de mestrado, PPG-EQ/UFU - Uberlândia/MG, 2005, 121p.

SILVA, A. C.; CARA, D. V. C.; SILVA, E. M. S.; LEAL, G. S.; MACHADO, A. M.; SILVA, L. M. (2019): Apatite flotation using saponified baker's yeast cells (Saccharomyces cerevisiae) as a bioreagent. Journal of Materials Research and Technology, 8, pp. 752–758.

SIS, H.; CHANDER, S. (2003): Reagents used in the flotation of phosphate ores: A critical review. Minerals Engineering, 16, pp. 577–585.

TEAGUE, A. J., e M. C. LOLLBACK. "The beneficiation of ultrafine phosphate". Minerals Engineering. vol. 27-28, Feb. 2012, 52-59 p.

VALDERRAMA, L.; GÓMEZ, O.; PAVEZ, O.; SANTANDER, M. Recovery of apatite from magnetic concentration tailings by flotation. Minerals, 2024.

VIEIRA, L.G.M., BARROZO M.A.S. (2014), Effect of vortex finder diameter on the performance of a novel hydrocyclone separator, Miner. Eng., Vol 57, p.50-56.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), Processo **TEC - APQ-00803-17 e** ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro a este trabalho e a empresa Mosaic Fertilizantes Brasil pelo fornecimento das amostras de minério.

FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE α-Al_2O_3 E ÓXIDO DE GRAFENO PARA SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO

[1] Guilherme G. Ascendino, [1] Luís G. F. Magalhães, [2] Miria H. M. Reis, [2] Carla E. Hori

[1] Discente de Pós-graduação em Engenharia Química (UFU)
[2] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: guilherme.ascendino@gmail.com

RESUMO. As membranas de óxido de grafeno (OG) vêm sendo, continuamente, estudadas e aplicadas em processos de separação de gases, como purificação de hidrogênio (H_2) e captura de dióxido de carbono (CO_2). Dentre os suportes comumente utilizados para a deposição de OG, destacam-se as fibras ocas de alumina, as quais apresentam boa estabilidade térmica, química e considerável resistência mecânica. Neste estudo, o suporte poroso foi fabricado pelo método de inversão de fases e o OG foi sintetizado pelo método de Hummers Modificado e, *a posteriori*, depositado sobre os suportes por filtração à vácuo. A camada de OG na membrana compósita apresentou espessura de (0,285 ± 0,050) µm. A maior permeância de H_2 ocorreu em uma pressão de 40 kPa, sendo igual a $(1,62 \pm 0,15)10^{-6}$ mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}, e as melhores seletividades H_2/CO_2 e H_2/N_2 foram 4,68 ± 0,08 e 3,60 ± 0,33 respectivamente.

Palavras-Chave: membranas compósitas; fibra oca; processos de separação; óxido de grafeno; hidrogênio.

INTRODUÇÃO

Atualmente, o progresso das tecnologias de células combustíveis tem impulsionado cada vez mais o uso do hidrogênio como fonte de energia. Isso se deve ao fato de que, além de sua baixa massa molar, o hidrogênio é capaz de armazenar energia e gerar água durante sua combustão. O hidrogênio pode ser obtido por diferentes processos, como eletrólise, ciclos termoquímicos, biohidrogênio, fotocatálise, entre outros (Younas *et al.*, 2022).

Assim, é essencial investigar processos que sejam eficientes na purificação de hidrogênio para a sua utilização em células combustíveis. Neste contexto, um dos métodos viáveis e promissores mais utilizados para este fim é a utilização de diferentes tipos de membranas para a separação de gases (Ascendino *et al.*, 2024).

Uma membrana atua, essencialmente, como uma barreira seletiva entre diferentes fases, sendo aplicável tanto a misturas gasosas quanto a soluções. Especificamente, no processo de permeação de gases, a força que impulsiona a separação é a diferença de pressão gerada no módulo de permeação, ou seja, entre o lado de alimentação dos gases e o permeado (Ribeiro, 2022). É interessante ressaltar também que as membranas podem ser feitas através de diferentes materiais, tais como polímeros, cerâmicos e materiais biológicos (Costa, 2018).

O grafeno e seus derivados se destacam entre os materiais por suas propriedades vantajosas na fabricação de membranas com excelente seletividade e permeabilidade a gases, oferecendo grande potencial para aplicação bem-sucedida em tecnologias energéticas de ponta. Isso se deve, em parte, à sua estrutura bidimensional única e à ampla área superficial (Heo et al., 2020; Ribeiro, 2022).

O óxido de grafeno (OG), um dos derivados do grafeno, apresenta características distintas e interessantes em comparação ao grafeno, devido à presença de grupos funcionais em sua estrutura molecular, como hidroxilas, epóxi e carboxila, localizados tanto no plano basal quanto nas bordas. Além disso, os nanocanais entre as camadas do OG podem funcionar como uma espécie de peneira molecular, bloqueando determinadas espécies químicas. Isso influencia a permeação dos gases através da membrana, afetando diretamente sua seletividade em relação aos diferentes gases analisados. Vale ressaltar que, dependendo das condições de síntese do OG, suas propriedades microestruturais podem ser ajustadas, permitindo sua aplicação na separação de gases específicos (Ribeiro, 2022; Zhang *et al.*, 2023).

A seletividade é a grandeza que mede a capacidade de separação de uma membrana em relação a uma mistura, sendo seu valor impactado pelas características da membrana e pelas condições operacionais (Ribeiro, 2022). Além disso, é importante considerar a permeância, pois é por meio dela que se determina a seletividade. A permeância é definida como o fluxo molar de um gás por unidade de pressão transmembrana.

O gás permeia por caminhos nanométricos

formados pelas folhas de OG depositadas sobre as fibras, sendo que a disposição das nanofolhas de OG desempenham um papel essencial para garantir um transporte rápido e seletivo (Ribeiro, 2022).

Existem quatro mecanismos principais de difusão responsáveis pelo transporte através da membrana: difusão gasosa ativada, escoamento viscoso, difusão de Knudsen e difusão superficial. A predominância de um desses mecanismos depende dos diâmetros dos poros, bem como da relação entre temperatura e pressão (Jesus, 2010).

Diante disso, é fundamental realizar um estudo das melhores condições para a síntese do OG e do substrato no qual ele será incorporado, com o objetivo de alcançar uma seletividade e permeância significativas para determinado gás de interesse.

Assim, o objetivo deste estudo é avaliar a permeância e a seletividade do gás hidrogênio em uma membrana compósita de nanofolhas de óxido de grafeno, utilizando fibras ocas de alumina como suporte.

METODOLOGIA

A metodologia empregada neste estudo envolveu a fabricação de fibras ocas de alumina, a síntese do óxido de grafeno, a deposição do óxido de grafeno sobre as fibras ocas, a aplicação da membrana compósita de alumina e óxido de grafeno na separação de hidrogênio e a caracterização das membranas.

Fabricação do suporte cerâmico

As fibras ocas de alumina foram preparadas com a seguinte composição em base mássica: 58,0% de Al_2O_3; 36,1% de dimetilsulfóxido; 5,5% de polietersulfona e 0,4% de polivinilpirrolidona.

O processo de mistura seguiu a metodologia descrita por Ascendino *et al.* (2024). Inicialmente PES foi dissolvido em DMSO sob agitação magnética a 500 rpm. Posteriormente, a agitação foi cessada e o pó cerâmico foi adicionado à mistura. Assim, nesta primeira etapa do processo, a mistura é encaminhada a um moinho de bolas por 48 h. Por fim, PVP foi adicionado à mistura que permaneceu no moinho de bolas por mais 48 h.

A extrusão das fibras foi realizada utilizando uma solução de 70% v/v de DMSO e 30% v/v de etanol como coagulante interno, e água como coagulante externo. O coagulante interno foi bombeado para a extrusora em uma vazão de 15 mL min^{-1}, enquanto a suspensão cerâmica foi bombeada à extrusora, simultaneamente, a 10 mL min^{-1}. Após a produção das fibras ocas, elas foram retiradas do tanque de água 1 dia após a extrusão e deixadas em temperatura ambiente para secagem. Por fim, as fibras foram encaminhadas ao processo de sinterização em forno tubular a 1400 °C.

Síntese do óxido de grafeno

A síntese do óxido de grafeno foi realizada pelo método de Hummers modificado (Ascendino et al., 2024). Inicialmente, 1,0 g de grafite flake e 0,5 g de $NaNO_3$ foram misturados em 23 mL de H_2SO_4 concentrado sob a agitação mecânica por 5 min em banho de gelo, mantendo-se a mistura a 5 °C. Posteriormente, 3,0 g de agente oxidante $KMnO_4$ foram adicionados à mistura que permaneceu em agitação por 2 horas em banho de gelo. Posteriormente, retirou-se a mistura do banho de gelo, a qual foi aquecida até 35 °C e deixada sob agitação por 30 min. Assim, 46 mL de água deionizada foram adicionados, gradativamente, à mistura a qual foi mantida por agitação por mais 30 min. Por fim, a reação foi finalizada com adição de 140 mL de água deionizada e 10,0 mL de H_2O_2.

A fim de se remover todos os íons remanescentes da síntese, o pó resultante foi lavado com 1 L de solução de 5% v/v de HCl (5 lavagens de 200 mL cada) e recuperado por filtração à vácuo.

A suspensão de óxido de grafeno foi, então, submetida a um processo de diálise para que o pH da suspensão atingisse a neutralidade. Por fim, a suspensão de óxido de grafeno foi esfoliada em banho de ultrassônico à temperatura ambiente por 2 h.

Fabricação das membranas compósitas de Al_2O_3/OG

A fabricação das membranas se deu por deposição do óxido de grafeno por filtração à vàcuo sobre as fibras ocas de alumina. Inicialmente, preparou-se uma solução de 0,1 g L^{-1} de óxido de grafeno e, então, essa solução foi centrifugada por 40 min a 5000 rpm.

Para o processo de deposição, uma extremidade da fibra oca foi vedada com fita de teflon (PTFE) e a outra extremidade foi conectada a uma mangueira da bomba à vácuo. Então, sob uma pressão de vácuo de 100 mmHg, a suspensão de OG foi depositada na parte exterior da fibra por 5 min. Por fim, a membrana foi deixada em estua a 80 °C por 1 hora para eventual evaporação da água remanescente sobre a superfície da fibra.

Caracterização

As fibras ocas de alumina e as membranas compósitas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Tescan, VEGA 3,

modelo LMU).

Testes de permeação

As membranas foram coladas em um tubo de aço inox e e submetidas a fluxos de gases individuais. Os gases utilizados no processo de separação foram hidrogênio, nitrogênio e dióxido de carbono. Todos os testes de permeação foram realizados em temperatura ambiente, variando-se a pressão através da membrana de 20 kPa a 100 kPa. As permeâncias dos gases (em mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}) foram calculadas de acordo com a Equação 1.

$$P = \frac{Q}{V\,A\,\Delta P}\frac{T_{CNTP}}{T} \quad (1)$$

onde: P é a permeância do gás, Q é vazão volumétrica do gás (L s^{-1}), V é o volume molar do gás na CNTP (22,4 L mol^{-1}), A é área superficial da membrana (m^2), ΔP é o gradiente de pressão entre a alimentação e o permeado (Pa), T_{CNTP} é a temperatura padrão (273,15 K) e T é a temperatura ambiente (298,15 K).

As seletividades da membrana (S) foram calculadas segundo a Equação 2:

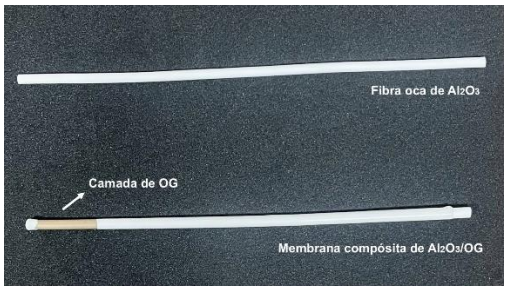
$$S = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

onde P_i e P_j são as permeâncias dos gases i e j, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

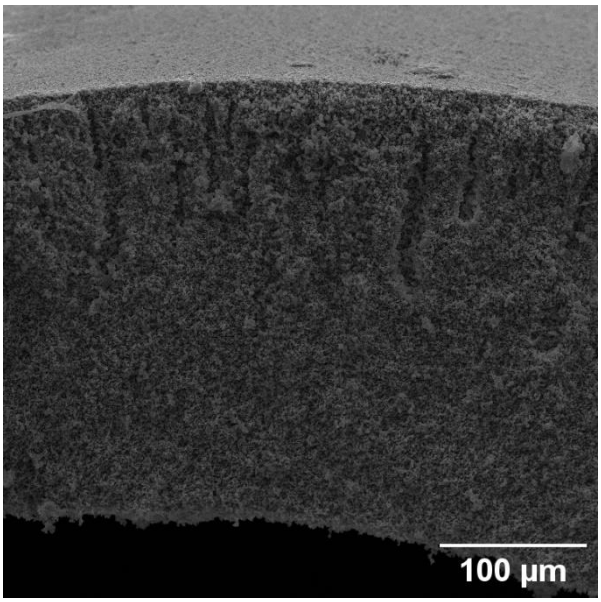
A fibra oca de alumina e a membrana compósita de alumina e óxido de grafeno estão apresentadas na Figura 1.

Figura 1 – Fibra oca de alumina e membrana compósita de alumina e óxido de grafeno preparadas



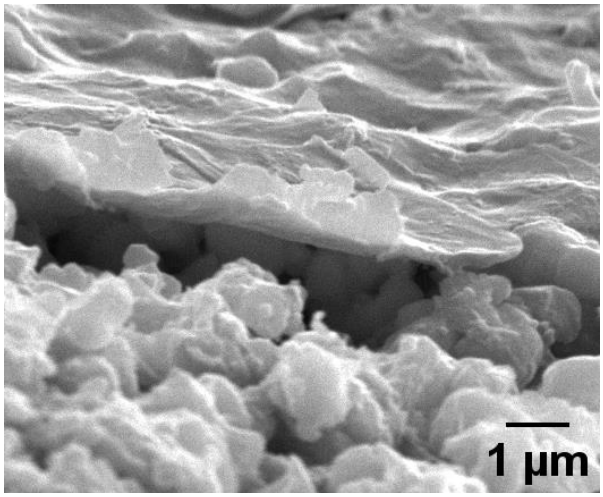
As Figura 2 e 3 apresenta, as imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da fibra oca de alumina e da membrana compósita de alumina revestida com óxido de grafeno, respectivamente.

Figura 2 – Imagem MEV da fibra oca de alumina



A imagem MEV da fibra oca de alumina indica que há uma rede de poros compactados , os quais garantem uma boa resistência mecânica à fibra e uma superfície lisa para a deposição de óxido de grafeno (Terra *et al.*, 2016).

Figura 3 – Imagem MEV da membrana compósita de Al_2O_3/OG

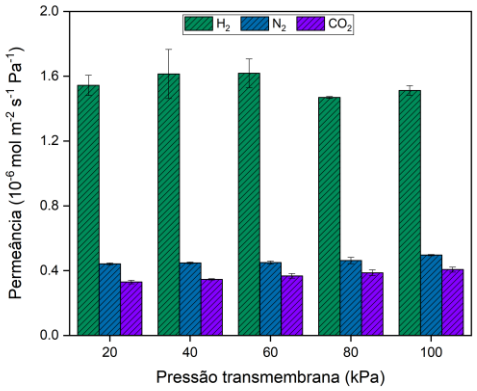


A Figura 3 indica que a camada de óxido de grafeno cobriu, uniformemente, a superfície do da fibra oca de alumina. Além disso, através do software ImageJ, foi possível calcular a espessura da camada de óxido de grafeno depositada sobre a fibra, sendo igual a (0,285 ± 0,050) µm. O resultado

obtido está em concordância com outros etudos reportados na literatura, como os de Ascendino *et al.* (2024) e Meng et al. (2019).

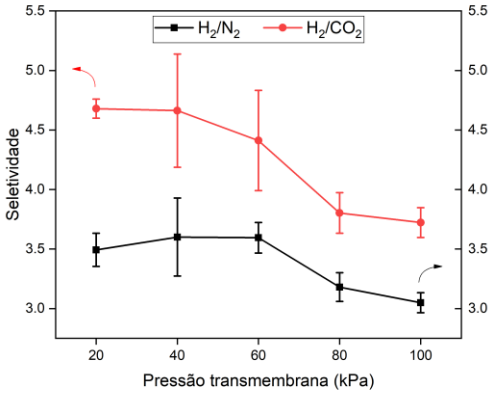
Os resultados obtidos para as permeâncias dos gases H_2, N_2 e CO_2 estão apresentados na Figura 4. É notório que a permeância do hidrogênio foi superior às permeâncias dos demais gases em todas as pressões transmembranas. Isso está relacionado ao menor diâmetro cinético do hidrogênio quando comparado ao nitrogênio e ao dióxido de carbono. Enquanto para o H_2, o diâmetro cinético é 0,289 nm, para o CO_2 e o N_2, tais diâmetros são de 0,330 nm e 0,360 nm. O fato da permeância do CO_2 ser menor que a do N_2 está relacionado à maior afinidade que o dióxido de carbono possui com os grupos funcionais oxigenados na estrutura do óxido de grafeno, os quais oferecem maior resistência à permeância de tal gás (Ascendino *et al.*, 2024; Ribeiro *et al.*, 2022; Zeynali *et al.*, 2018; Zeynali *et al.*, 2020). A maior permeância de H_2 foi observada na pressão de 40 kPa, sendo igual à $(1{,}62 \pm 0{,}15)10^{-6}$ mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}. Nesta mesma pressão, as permeâncias de N_2 e CO_2 foram iguais a $(0{,}45 \pm 0{,}01)10^{-6}$ mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1} e $(0{,}35 \pm 0{,}00)10^{-6}$ mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}, respectivamente.

Figura 4 – Valores de permeância obtidos para os gases H_2, N_2 e CO_2.



De posse dos dados de permeância obtidos, as seletividades foram calculadas. Os valores encontrados estão apresentados na Figura 5. Como a permeância do CO_2 foi menor que a do N_2 em todas as pressões, a seletividade H_2/CO_2 sempre foi superior à seletividade H_2/N_2. Assim, o maior valor de seletividade H_2/CO_2 encontrado neste estudo foi de 4,68 ± 0,08 a 20 kPa, enquanto a maior seletividade H_2/N_2 foi de 3,60 ± 0,33 a 40 kPa.

Figura 5 – Seletividades H_2/CO_2 e H_2/N_2 obtidas



CONCLUSÃO

O presente estudo avaliou a performance de uma membrana compósita de α-Al_2O_3/GO na separação de H_2. A camada de OG apresentou-se uniforme e com espessura de (0,285 ± 0,050) µm. Em termos de seletividade, a membrana foi mais seletiva para H_2 em todas as pressões avaliadas, sendo que os maiores valores obtidos foram de 4,68 ± 0,08 (H_2/CO_2) e 3,60 ± 0,33 (H_2/N_2). Assim, a aplicação de membranas compósitas de α-Al_2O_3/GO mostra-se como uma alternativa viável para processos que envolvem a separação de H_2.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnologico), à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), à FEQUI-UFU e ao Laboratório Multiusuários da UFU pelos auxílios nessa pesquisa.

NOMENCLATURA

P:	Permeância	[mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}]
S	Seletividade	–

REFERÊNCIAS

ASCENDINO, G. G.; DIAS, W. A.; REIS, M. H. M.; HORI, C. E. Boosting the H_2/CO_2 and H_2/N_2 selectivities of a graphene oxide membrane by shrinking the membrane interlayer spacing via thermal treatment. International Journal of Hydrogen Energy, v. 86, p. 216–227, 2024. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.329

COSTA, I. G. F. Desenvolvimento de sistema híbrido de dióxido de titânio e alga Chlorella vulgaris imobilizados em fibra oca de alumina para a redução de cromo(VI) por fotocatálise. 2018. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. DOI http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.6017

HEO, J.; CHOI, M.; CHOI, D.; JEONG, H.; KIM, H. Y.; JEON, H.; KANG, S. W.; HONG, J. Spray-assisted layer-by-layer self-assembly of tertiary-amine-stabilized gold nanoparticles and graphene oxide for efficient CO2 capture. Journal of Membrane Science, v. 601, n. June 2019, p. 117905, 2020.

JESUS, C. M. M. Permeação de gases puros em membranas de AM-3. 2010. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, http://hdl.handle.net/10773/3151

MENG, X., FAN, Y., ZHU, J., JIN, Y., LI, C., YANG, N., ZHAO, J. LIU, S. Improving hydrogen permeation and interface property of ceramic-supported graphene oxide membrane via embedding of silicalite-1 zeolite into Al2O3 hollow fiber. Separation and Purification Technology, 227, 115712, 2019.

RIBEIRO, S. R. F. L. Separação de gases por membrana de fibra oca revestidas com nanopartículas de óxido de grafeno. 2022. 114 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. DOI http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.315

TERRA, N. M.; LEMOS, C. O. T., SILVA, F. B. d., CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. (2016). Characterization of asymmetric alumina hollow fibers: application for hydrogen permeation in composite membranes. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 33(3), 567-576. https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150074

YOUNAS, M.; SHAFIQUE, S., HAFEEZ, S.; JAVED, F.; REHMAN, F. (2022). An Overview of Hydrogen Production: Current Status, Potential, and Challenges. Fuel, 316. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123317

ZEYNALI, R.; GHASEMZADEH, K.; SARAND, A. B.; KHEIRI, F.; BASILE, A. Performance evaluation of graphene oxide (GO) nanocomposite membrane for hydrogen separation: Effect of dip coating sol concentration. Separation and Purification Technology, v. 200, n. February, p. 169–176, 2018. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.032

ZEYNALI, R.; GHASEMZADEH, K.; IULIANELLI, A.; BASILLE, A. Experimental evaluation of graphene oxide/TiO2-alumina nanocomposite membranes performance for hydrogen separation. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 12, p. 7479–7487, 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.225

ZHANG, X.; WANG, N.; LIU, T.; WU, Y.; WANG, Z.; WANG, H. Precisely tailored graphene oxide membranes on glass fiber supports for efficient hydrogen separation, J Memb Sci 675 (2023). https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121529

FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ALUMINA E ÓXIDO DE GRAFENO

[1] Italo B. Ribeiro, [2] Guilherme G. Ascendino, [3] Miria H. M. Reis, [3] Carla E. Hori

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UFU
[2] Discente do curso de pós-graduação em Engenharia Química da UFU
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

italo.ribeiro@ufu.br

RESUMO. O estudo de separação de gases é um tema de grande relevância para a sociedade, e a aplicação do óxido de grafeno (GO) no desenvolvimento de membranas para este fim surge como uma alternativa promissora. O presente estudo aborda a fabricação de membranas compósitas de alumina e óxido de grafeno, as quais podem ser aplicadas em processos de separação de gases como purificação de hidrogênio e captura de dióxido de carbono. Neste contexto, as membranas se destacam como uma solução eficiente devido à sua seletividade e alta permeância. O estudo envolve a fabricação das fibras ocas de alumina, a síntese do óxido de grafeno e sua deposição sobre as fibras, além da caracterização das membranas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados indicam que as membranas desenvolvidas apresentam propriedades compatíveis com a literatura, reforçando seu potencial para aplicações na separação de hidrogênio.

Palavras-chave: membranas, alumina, óxido de grafeno, gases.

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, desde sua descoberta, desempenham um papel essencial em diversos setores da sociedade moderna. No entanto, seu uso acarreta impactos ambientais significativos, especialmente devido à emissão de CO_2 na atmosfera. Diante desse cenário, o hidrogênio surge como uma alternativa promissora entre os combustíveis sustentáveis, pois apresenta alto desempenho energético e baixa massa (Borges, 2022). No entanto, para viabilizar o uso do hidrogênio como combustível, é essencial que ele seja extraído em sua forma pura, o que exige um processo de separação adequado. Uma das técnicas mais promissoras para este fim é a utilização de membranas em processos de separação/purificação de gases. As membranas atuam como barreiras seletivas, permitindo a retenção de componentes indesejados. Esse método é amplamente adotado na engenharia devido à sua eficiência, à ausência de necessidade de aditivos e ao tratamento térmico simplificado (Ribeiro, 2022).

Neste contexto, as membranas empregadas em processos de purificação de gases podem ser produzidas a partir de diferentes materiais. Dentre as principais classes, destacam-se as membranas orgânicas, majoritariamente compostas por polímeros, e as inorgânicas, formadas por materiais cerâmicos e/ou metálicos.

Dentre os Nano materiais empregados na separação de gases, o óxido grafeno vem ganhando destaque. Segundo Yoo *et al*. (2017), esse material possui espessura atômica adequada, alta resistência mecânica e estabilidade química, além de ser facilmente aplicado em larga escala. Além disso, suas propriedades conferem elevada seletividade, tornando-o um forte candidato para aplicações na separação de hidrogênio.

O substrato da membrana compósita também desempenha um papel fundamental nesse processo, pois precisa apresentar boa porosidade e permitir uma deposição uniforme do óxido de grafeno. Essa uniformidade é crucial para garantir uma alta seletividade do hidrogênio em relação a outros gases, por exemplo. Dentre os substratos empregados para deposição de óxido de grafeno, destacam-se as fibras ocas de alumina. O emprego dessas fibras cerâmicas é vantajoso, pois elas apresentam boa estabilidade térmica/química e alta resistência mecânica (Ascendino *et al*, 2024).

A importância da fibra ter uma alta permeância e uma boa seletividade em relação a outros gases, é citada em diversos artigos como

(Ascendino *et al*, 2024), (Tonon, 2022) e (Tonelli, 2024). Que em testes a 0.04MPa com suas fibras de oxido de grafeno obteve uma seletividade de 9.13 ± 0.88 do hidrogênio sobre o nitrogênio e 12.11 ± 1.23, do hidrogênio sobre o CO_2 com alta permeância de hidrogênio, assim para efeito de comparação o estudo de (Ribeiro *et al*, 2022) demonstra uma seletividade 5.30 ± 0.06 até 11.39 ± 0.12 do N_2/CO_2 em diferentes condições de pressões com seus valores de permeância variando entre 6,5 até 9 mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi fabricar e caracterizar membranas compósitas de alumina e óxido de grafeno, as quais poderão ser futuramente empregadas em processos de separação de gases.

METODOLOGIA

A metodologia adotada neste trabalho engloba a produção de fibras ocas cerâmicas, a síntese do óxido de grafeno, a deposição do oxido de grafeno nas fibras e a caracterização das membranas compósitas de alumina e óxido de grafeno por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

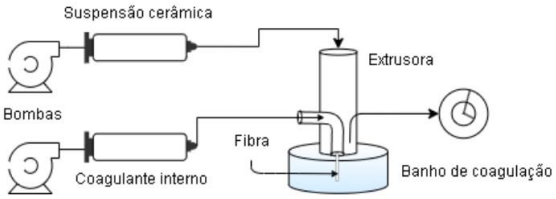
Fabricação das fibras ocas de alumina

A princípio, a fibra cerâmica é produzida pelo método da inversão de fases que é descrita por Terra et al.(2018). A composição em base mássica da fibra oca de alumina é de 58% de pó cerâmico (α-Al203, Alfa Aeser), 36,1% do solvente dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec, Brazil), 5,5% de polietersulfona (PES, Veradel 3600P, Solvay) e 0,4% de polivinilpirrolidona (PVP, Sigma Aldrich).

Inicialmente, a PES é misturada com o DMSO em um agitador magnético a uma frequência de 500 rpm. Após isso adiciona-se o pó cerâmico e o processo é deixado em 48 horas em um moinho de bolas que opera a 100 rpm. Após esse período, adiciona-se PVP à mistura que é deixada novamente no moinho de bolas por mais 48 h.

Após esse período, a mistura é encaminhada ao processo de desgaseificação a uma pressão de vácuo de 700 mmHg por, pelo menos, 40 minutos. Este processo é indispensável pois remove as bolhas remanescentes na mistura. Assim, a mistura é encaminhada ao processo de extrusão. A figura 1 ilustra o processo de extrução utilizado para a obtenção das fibras ocas cerâmicas.

Figura 1 – Esquema do processo de extrusão da fibra oca de alumina



Fonte: Chrusciak *et al.*(2024)

No processo de extrusão, a suspensão cerâmica é adicionada em uma das seringas. Na outra seringa, insere-se o coagulante interno composto por 70% de DMSO e 30% de etanol em base volumétrica. Os compartimentos com as soluções citadas são colocados em uma máquina prensa que ajudara na liberação dos componentes. Assim é necessário configurar o equipamento de modo que a fibra saia diretamente em contato com o coagulante externo (água), ou seja, com um *air gap* igual a zero.

Assim após o termino da extrusão a fibra é deixada em contato por 24 horas no coagulante externo e, posteriormente, são lavadas em água corrente, e secas em temperatura ambiente por 24 h. Por fim, as fibras são encaminhadas a um forno tubular e sinterizadas de acordo com a seguinte rampa de temperatura: 2 °C/min até 300 °C, 1 °C/min até 600 °C permanecendo nesta temperatura por 1 h, 5 °C/min até 1400 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 h e 3°C/min até 30 °C.

Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi sintetizado de acordo com o método de Hummers Modificado (Ascendino *et al*., 2024). Inicialmente, misturou-se 1 g de pó de grafite, 0,5 g de NaNo3 e 23 mL de ácido sulfúrico foram agitados até a homogeneidade. Após isso a reação foi mantida em um recipiente contendo gelo até a mistura atingir 5 °C. Assim, adicionou-se 5 g de $KMNO_4$ durante um processo de agitação de 2 horas e logo após a adição aquece o processo a 35 °C em agitação por 30 minutos. Depois de atingida as condições citadas, 46 mL de agua deionizada (Milli-Q®) foram adicionados lentamente até a temperatura atingir 95 °C. Posteriormente, a mistura foi agitada por 30 minutos e foram adicionados mais 140 mL de agua deionizada e H_2O_2 (30 vol%). A mistura foi, então, lavada 5 vezes com 200 mL of HCl (5 vol%) e filtrada numa bolsa de diálise para atingir um pH próximo à neutralidade.

Fabricação das membranas compósitas de alumina e óxido de grafeno

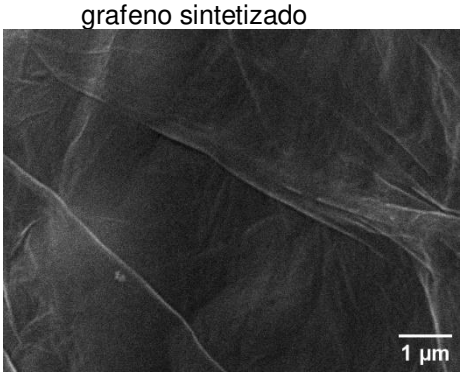
Após o preparo do oxido de grafeno é necessário depositá-lo sobre a superfície da fibra. As deposições são realizadas pelo método de revestimento por imersão a vácuo apresentado nos estudos de Bessa *et a.* (2021) e Zhou *et al.* (2018).

Uma solução de oxido de grafeno de 1 mg mL^{-1} foi, inicialmente, preparada a partir da suspensão sintetizada e, então, encaminhada a um processo de centrifugação a 5000 rpm por 40 min. Posteriormente, uma extremidade da fibra foi conectada a uma bomba a vácuo e a outra extremidade é vedada para que ocorra a deposição sobre o lado externo da fibra. Assim, imergiu-se a fibra na solução de óxido de grafeno e inicia-se o processo de deposição das nanopartículas de óxido de grafeno sobre o substrato microporoso. A deposição de OG foi realizada a uma pressão de vácuo de 100 mmHg durante 5 min. Por fim, a membrana produzida foi levada à estufa a 80 °C por 1 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 ilustra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do óxido de grafeno sintetizado pelo método de Hummers Modificado. A superfície das folhas de óxido de grafeno aparesentaram textura irregular, com dobras e aspecto de folhas amarrotadas, como observados por outros trabalhos na literatura (Ascendino *et al*., 2024; Ribeiro *et al*., 2022).

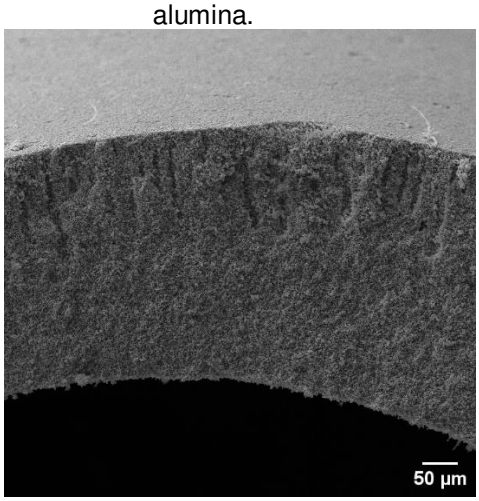
Figura 2 – Imagem MEV do óxido de grafeno sintetizado



A Figura 3 apresenta uma imagem aproximada obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra oca de alumina, explicitando uma distribuição de poros assimétrica ao longo da fibra. Além disso, a presença de microcanais em direção ao interior da fibra auxilia no transporte de gases pelo substrato poroso como mostra o estudo (Ascendino *et al*., 2024; Ribeiro *et al*., 2022; Ma *et al*., 2019).

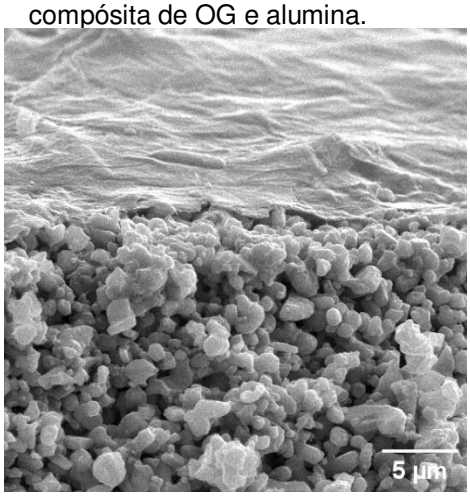
.

Figura 3 – Imagem MEV da fibra oca de alumina.



A membrana compósita de alumina e óxido de grafeno está apresentada na Figura 4. Observa-se uma deposição homogênea do óxido de grafeno sobre a superfície da fibra. A deposição por filtração à vácuo resultou em uma membrana de óxido de grafeno com espessura de (0,289 ± 0,055) µm sobre o suporte de alumina. A espessura obtida está em concordância com outros trabalhos na literatura que utilizaram membranas de óxido de grafeno para permeação de gases (Ascendino *et al*., 2024; Ribeiro *et al*., 2022; Ma *et al*., 2019).

Figura 4 – Imagem MEV da membrana compósita de OG e alumina.



Nos processos de separação de gases por membranas de óxido de grafeno, os gases de diferentes diâmetros cinéticos permeam-se

também pelos espaçamentos entre as camadas do óxido de grafeno. Assim, uma deposição uniforme deste nanomaterial sobre as fibras ocas pode aprimorar a seletividade da membrana compósita (Ascendino et al., 2024).

CONCLUSÃO

Este estudo investigou a criação de membranas usadas para separação de gases. Além disso, foram realizados testes de Microscopia Eletrônica de Varredura para analisar a superfície das folhas e a deposição do óxido de grafeno no suporte de alumina. Assim, as folhas de OG aparesentaram textura irregular, com dobras e aspecto de folhas amarrotadas. Além disso, a deposição de OG sobre o suporte poroso acarretou em uma membrana uniforme de óxido de grafeno de espessura igual a (0,289 ± 0,055) µm.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FEQUI-UFU, ao Laboratório Multiusuários da UFU, à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnologico) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais).

REFERÊNCIAS

ASCENDINO, G. G.; DIAS, W. A.; REIS, M. H. M.; HORI, C. E. Boosting the H_2/CO_2 and H_2/N_2 selectivities of a graphene oxide membrane by shrinking the membrane interlayer spacing via thermal treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 86, p. 216–227, 2024. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.329

BORGES, Ana Caroline Fernandes. *Hidrogênio verde: alternativa para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e contribuir com a transição energética*. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) – Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana, 2022. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/items/4c4536f5-95ef-498b-a5da-dd4add81b5ef. Acesso em: 13 mar. 2025.

CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. O.; SILVA, S. N. (2017). Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. The Journal of Engineering and Exact Sciences, 3(8), 1118-1130. https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss8pp1118-1130

MA, S.; TANG, Z.; FAN, Y.; ZHAO, J.; MENG, X.; YANG, N. Surfactant-modified graphene oxide membranes with tunable structure for gas separation. Carbon N Y 2019; 152:144–50. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.006.

MAKI, T.; KUSAKABE, K.; MORI, Y.; SHIMIZU, S. Advanced functional polymer membranes. Polymer, v. 47, n. 7, p. 2217-2262, 22 mar. 2006.https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106001303.

QUEIROZ, Fernanda Martins. *Estudo do comportamento de corrosão dos intermetálicos presentes na liga AA 2024-T3, por meio de técnicas de microscopia associada a técnicas eletroquímicas*. 2024. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024. DOI: 10.11606/T.3.2024.tde-26082024-131935.

RIBEIRO, S. R. F. L.; BESSA, L. P., CARDOSO, V. L., REIS, M. H. M. Enhanced hydrogen permeance through graphene oxide membrane deposited on asymmetric spinel hollow fiber substrate. Int J Hydrogen Energy 2022;47:9616–26.https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2022.01.049.

RIBEIRO, S. R. F. L. Separação de gases por membrana de fibra oca revestidas com nanopartículas de óxido de grafeno. 2022. 114 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022. DOI http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.315

SOUZA, J. A.; SILVA, M. R.; PEREIRA, L. F. *Uso de membranas na separação de gases: uma revisão sobre materiais e aplicações*. Holos, v. 5, p. 1-15, 2023. Disponível em: https://www.cea-unesp.org.br/holos/article/view/12339/8258. Acesso em: 13 mar. 2025

TERRA, N. M., BESSA, L. P., CARDOSO, V. L., REIS, M. H. M. Graphite coating on alumina substrate for the fabrication of hydrogen selective membranes. Int J Hydrogen Energy 2018; 43:1534–44. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.179.

TONON, Guilherme Pavin. *Preparo de membranas de carbono de fibra oca modificadas com zinco e viniltrimetoxissilano para separação de gases*. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2022. Disponível em: . Acesso em: 13 mar. 2025.

YOO, B. M.; SHIN, J. E.; LEE, H. D. Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications. Current Opinion in Chemical Engineering, v. 16, p. 39-47, 2017. DOI: 10.1016/j.coche.2017.04.004.

ZHOU, F.; TIEN, H. N., DONG, Q.; XU, W. L.; LI, H.; LI, S. Ultrathin, ethylenediaminefunctionalized graphene oxide membranes on hollow fibers for CO2 capture. J Membr Sci 2019;573:184–91. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.080

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO DO FLUIDO NAS CARACTERÍSTICAS DA TORTA DE FILTRAÇÃO

[1] Gustavo M. De Almeida, [2] Flávia Marques Fagundes, [3] João Jorge Ribeiro Damasceno e [3] Fábio de Oliveira Arouca

1 Discente do curso de graduação em engenharia química
2 Discente do curso de pós-doutorado em engenharia química
3 Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: [1]gustavo.almeida1@ufu.br

RESUMO. Este estudo investiga a formação de tortas de filtração em fluidos de perfuração aquosos com diferentes concentrações de carbonato de cálcio (BR CARB 9.2, 10 e 11) em temperaturas ambiente e 65,6°C. Utilizando um filtro HTHP, analisamos características das tortas, como espessura, massa e volume de filtrado. Os resultados mostram que a temperatura e a composição afetam significativamente a eficiência da filtração, com tortas mais pesadas e volumes de filtrado menores em temperaturas elevadas. A compreensão desses efeitos é fundamental para o desenvolvimento de fluidos de perfuração otimizados, pois permite melhorar a estabilidade do poço e reduzir o extravasamento de fluido em operações de alta temperatura e pressão. Essa pesquisa contribui para a formulação de fluidos mais eficientes, aumentando a segurança e a eficiência das operações de perfuração.

Palavras-Chave: fluidos de perfuração à base de água, filtro HTHP, torta, concentração de sólidos.

INTRODUÇÃO

A perfuração de poços de petróleo e gás é uma operação complexa que exige o uso de fluidos de perfuração com propriedades específicas para garantir a estabilidade do poço, a lubrificação da broca, a remoção de cascalhos, o controle da pressão, dentre outras funções (Kong *et al*., 2024).

Os fluidos de perfuração são classificados em diferentes tipos, como fluidos de base aquosa, não aquosa e aerada, cada um com suas próprias características e aplicações específicas. Os fluidos de perfuração à base de água são amplamente utilizados devido à sua disponibilidade, baixo custo e menor impacto ambiental em comparação com os fluidos não aquosos (Alsaba *et al*., 2024).

Aditivos como o carbonato de cálcio são utilizados na formulação de fluidos de perfuração para desempenhar funções específicas. O carbonato de cálcio é um sólido que durante a perfuração forma uma torta de filtração (conhecida também como reboco) nas paredes do poço. Esta camada desempenha um papel fundamental na proteção da formação rochosa, ajudando reduzir a perda de fluido de perfuração para a formação rochosa e a manter a estabilidade estrutural do poço (Jha *et al*., 2014, Falahati, 2020).

A infiltração do fluido de perfuração na formação rochosa pode causar sérios desafios operacionais, como o aumento dos custos e interrupções nas atividades devido à necessidade de reposição de fluido de perfuração, comprometimento da estabilidade do poço pela redução da altura de fluido e risco de aprisionamento da coluna de perfuração. Além disso, a perda de pressão hidrostática pode resultar em *kicks* e *blowouts*, especialmente em zonas produtoras, impactando diretamente a produtividade do poço (Petrobras, 2011). *Kicks* e *blowouts* ocorrem quando fluidos da formação rochosa invadem o poço devido à perda de equilíbrio entre a pressão do fluido de perfuração e a pressão da formação rochosa, sendo o *blowout* um estágio mais crítico dessa condição.

Os filtros *High Temperature High Pressure* (HTHP), projetados para operar em condições de alta temperatura e alta pressão, são ferramentas essenciais para estudar a formação desta torta de filtração em condições representativas do fundo do poço. Eles permitem simular as condições extremas encontradas em operações de perfuração em águas profundas e em reservatórios de alta temperatura, fornecendo informações valiosas sobre o comportamento do fluido e a formação do reboco (Alkalbani e Chala, 2024).

A utilização de filtros HTHP possibilita a análise detalhada das características da torta de filtração, como espessura, permeabilidade e composição, em condições que mimetizam as do fundo do poço. Essas informações são cruciais para otimizar a formulação dos fluidos de

perfuração e as estratégias de controle da formação do reboco, visando uma melhor proteção da formação rochosa (Xiao *et al.*, 2024).

Apesar da importância da filtração HTHP na compreensão da formação do reboco, ainda existem desafios relacionados à interpretação dos resultados obtidos e à correlação destes com o comportamento real do fluido no poço. A complexidade da interação entre o fluido de perfuração e a formação rochosa, bem como a influência de fatores como temperatura, pressão e composição do fluido na formação da torta, ainda não são completamente compreendidas (Chai *et al.*, 2017).

Diante desse contexto, o presente estudo teve como objetivo investigar a formação do reboco de fluidos de perfuração à base de água utilizando um filtro HTHP, avaliando a influência da temperatura e composição do fluido nas características da torta de filtração. Essas informações são essenciais para assegurar operações de perfuração mais seguras tanto para os operadores quanto para o meio ambiente, além de contribuir para a viabilidade econômica ao manter a estabilidade do poço e evitar impactos negativos na sua produtividade.

METODOLOGIA

Preparação do Fluido de Perfuração

Os fluidos de perfuração à base de água utilizados neste estudo foram fornecidos pela Petrobras e denominados BR CARB 9.2, BR CARB 10 e BR CARB 11. Esses fluidos continham, respectivamente, 1%, 10% e 17% em volume de carbonato de cálcio, com densidades da suspensão de 1,108, 1,227 e 1,360 g/cm³. Antes de cada experimento, os fluidos foram homogeneizados por agitação a 1000 rpm durante 10 minutos. Em seguida, foram transferidos para um béquer, permanecendo em repouso até o momento da utilização.

Montagem e Preparação do Filtro HTHP

A célula de filtração da Ofite, modelo 170-50, foi montada utilizando papel filtro (número de referência 170-19) como meio filtrante. As Figuras 1 e 2 mostram uma representação do filtro HTHP e da célula de filtração utilizada, respectivamente.

Os parafusos do filtro foram ajustados até o limite, sempre em pares opostos, para garantir o alinhamento adequado e a vedação uniforme do sistema. Este procedimento é necessário para assegurar a confiabilidade dos resultados, como destacado por Elkatatny *et al.* (2012).

Figura 1 – Esquema do sistema de filtração (por Autor)

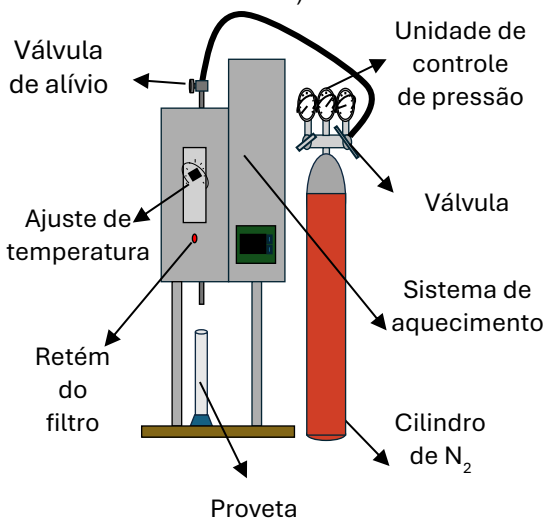
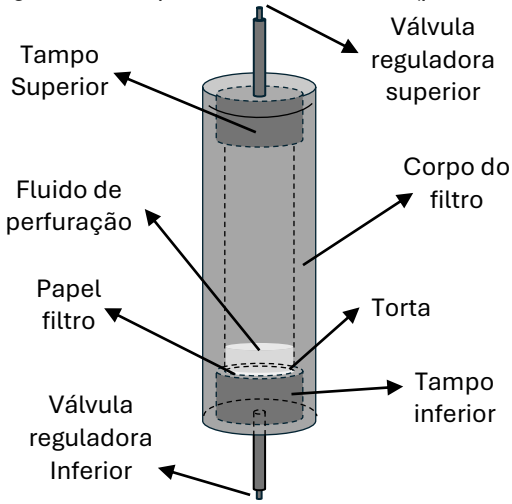


Figura 2 – Esquema do filtro HTHP (por Autor)



Configuração do Experimento

A célula de filtração foi colocada no equipamento HTHP. O sistema de pressão foi configurado e ajustado para uma pressão constante de 100 psi (689,48 kPa) em todos os experimentos, seguindo metodologias similares às descritas por Vryzas e Kelessidis (2017). A pressão de 100 psi é um padrão amplamente adotado para testes de fluidos de perfuração, facilitando a comparação de resultados entre diferentes fluidos e condições operacionais. As válvulas do sistema foram abertas em uma volta e meia, padronizando o fluxo para todos os ensaios.

Controle de Temperatura

Para os ensaios realizados a temperatura elevada, foi estabelecida uma temperatura alvo de

65,6°C. Devido às dificuldades inerentes ao controle preciso da temperatura, foi definido um intervalo aceitável entre 63°C e 70°C. Antes do início da coleta de dados, aguardou-se o tempo necessário para que o fluido atingisse o equilíbrio térmico dentro deste intervalo, assegurando condições estáveis durante o experimento.

Coleta de Dados

A coleta de dados foi realizada medindo-se o volume de filtrado após 1 hora de filtração, utilizando uma proveta graduada de 10 ml, com incrementos de 0,2 ml. A triplicata foi realizada para cada condição de temperatura e composição do fluido para garantir a robustez e a confiabilidade dos resultados, totalizando 18 ensaios. Isso permitiu avaliar a variabilidade dos dados e calcular a média e o desvio padrão, proporcionando uma análise estatística mais precisa.

Análise da Torta de Filtração

Após o término de cada experimento de filtração, a torta formada foi submetida a uma série de análises para caracterizar suas propriedades físicas.

Imediatamente após o término da filtração, a torta foi cuidadosamente removida do filtro e seu peso úmido foi medido utilizando uma balança de precisão. Esta medida fornece informações sobre o conteúdo total de sólidos e líquidos retidos na torta.

Após a pesagem inicial, a torta foi colocada em uma estufa a 70°C por 24 horas para secagem completa. Este procedimento remove a água residual, permitindo a determinação do conteúdo sólido da torta. Após o período de secagem, a torta foi novamente pesada para obter seu peso seco. A diferença entre o peso úmido e o peso seco fornece informações sobre o conteúdo de líquido da torta original.

A espessura da torta úmida foi medida com um paquímetro digital em quatro pontos diferentes, espaçados em 90 graus ao redor da circunferência da torta. Este método de medição múltipla permite uma avaliação mais precisa da uniformidade da torta. A média dessas quatro medidas foi calculada para obter a espessura média da torta.

Determinação da Reologia do fluido

A determinação do comportamento reológico de cada fluido foi realizada em um reômetro Brookfield R/S Plus. O fluido previamente homogeneizado foi inserido no recipiente de teste e submetido a deformações crescentes, variando de 0 a 1021 s^{-1}, ao longo de 200 segundos. Para o ajuste dos resultados experimentais, adotou-se o modelo de *Power Law* (Equação 1), já que é amplamente utilizado para descrever o comportamento de fluidos pseudoplásticos, que apresentam viscosidade aparente decrescente com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse procedimento foi conduzido nas temperaturas de 30°C e 65°C, garantindo o equilíbrio térmico antes do início da coleta de dados.

$$\tau = m\,\gamma^{n} \qquad (1)$$

Em que m e n indicam os índices de consistência e comportamento, respectivamente, τ representa a tensão cisalhante e γ é a taxa de deformação.

Análise de Dados

Os dados coletados foram analisados para determinar as características da formação do reboco ao longo do tempo. O *software* OriginPro foi utilizado para processamento e análise estatística dos dados. Este *software* é amplamente utilizado em análises científicas devido à sua robustez e versatilidade.

Foram consideradas as variações de temperatura e suas possíveis influências nos resultados obtidos. A análise incluiu a avaliação da volume de filtração ao longo do tempo, bem como a caracterização do reboco formado em diferentes condições de temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e a discussão dos experimentos de filtração, da torta formada e do comportamento reológico dos fluidos são apresentados nesta seção.

A análise da espessura da torta formada pelos diferentes fluidos de perfuração revela padrões interessantes e variações significativas entre os fluidos e as condições de temperatura, como pode ser observada por meio das Figuras 3 e 4 e da Tabela 1, que apresenta a média e o desvio padrão das quatro medidas de espessura feitas para cada uma das três repetições em ambas as temperaturas.

O fluido BR CARB 11 apresentou as maiores espessuras de torta em ambas as temperaturas, com médias variando de 1,04 mm a 1,86 mm. À temperatura ambiente, observou-se uma tendência de diminuição da espessura ao longo das medições, enquanto a 65,6°C houve uma variação mais pronunciada, com a terceira medição apresentando uma redução significativa

na espessura.

Figura 3 – Torta BR CARB 11 filtrado a temperatura ambiente (por Autor).

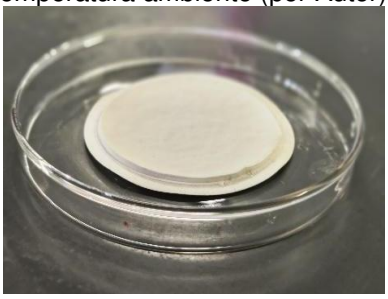


Figura 4 – Torta BR CARB 11 filtrado a 65,6 °C (por Autor).



Tabela 1 – Dimensões das tortas

Fluido	Temperatura		Média (mm)	Desvio padrão
BR CARB 11	**Temperatura ambiente**	**1**	1,76	0,09
		2	1,15	0,15
		3	1,04	0,18
	65,6 °C	**1**	1,86	0,32
		2	1,44	0,14
		3	0,79	0,10
BR CARB 10	**Temperatura ambiente**	**1**	0,41	0,09
		2	0,40	0,05
		3	0,47	0,03
	65,6 °C	**1**	0,60	0,02
		2	0,85	0,06
		3	1,01	0,08
BR CARB 9.2	**Temperatura ambiente**	**1**	0,18	0,04
		2	0,35	0,04
		3	0,22	0,12
	65,6 °C	**1**	A torta foi perdida	
		2	0,34	0,09
		3	0,37	0,02

O BR CARB 10 mostrou um comportamento distinto. À temperatura ambiente, a espessura da torta manteve-se relativamente constante, com valores próximos a 0,4 mm. No entanto, a 65,6°C, observou-se um aumento progressivo na espessura da torta, variando de 0,60 mm a 1,01 mm.

O fluido BR CARB 9.2 formou as tortas mais finas entre os três fluidos testados. À temperatura ambiente, as espessuras variaram entre 0,18 mm e 0,35 mm. À 65,6°C, houve uma perda da torta na primeira medição, mas as medições subsequentes mostraram espessuras ligeiramente maiores em comparação com a temperatura ambiente.

Essas variações na espessura da torta podem ser atribuídas às diferentes densidades dos fluidos e à influência da temperatura na reologia e nas interações entre as partículas suspensas. A formação de tortas mais espessas pelo BR CARB 11 sugere uma maior concentração de sólidos ou uma estrutura mais porosa do reboco. Por outro lado, o BR CARB 9.2 parece formar tortas mais compactas e finas, o que pode indicar uma melhor capacidade de controle de filtrado. Estas observações estão em linha com os estudos de Elkatatny *et al.* (2012), que demonstraram a relação entre a espessura da torta e suas propriedades de filtração.

A influência da temperatura é particularmente notável no caso do BR CARB 10, onde o aumento da temperatura resultou em tortas mais espessas. Isso pode ser devido a mudanças nas propriedades reológicas do fluido ou na interação entre as partículas a temperaturas mais elevadas. Vryzas e Kelessidis (2017) destacaram a importância da temperatura nas propriedades dos fluidos de perfuração e na formação do reboco.

Essas observações têm implicações importantes para o desempenho dos fluidos em diferentes condições de poço, afetando aspectos como o controle de filtrado, a estabilidade do poço e a prevenção de danos à formação.

A Tabela 2 apresenta os dados relativos às massas das tortas de filtração formadas durante os experimentos com os três diferentes fluidos de perfuração nas duas condições de temperatura (temperatura ambiente e 65,6°C).

Os resultados mostram uma clara tendência de aumento da massa das tortas com o aumento da concentração de carbonato nos fluidos (de BR CARB 9.2 para BR CARB 11). O fluido BR CARB 11 produziu as tortas mais pesadas, com massas úmidas variando de 7,18 g a 9,5 g à temperatura ambiente e de 10,95 g a 17,44 g a 65,6°C. Em contraste, o fluido BR CARB 9.2 formou as tortas mais leves, com massas úmidas entre 2,45 g e 2,66 g à temperatura ambiente.

Tabela 2 – Massas das tortas

Fluido	Tempera-tura		Massa Úmida (g)	Massa Seca (g)	Massa de água (g)
BR CARB 11	Ambiente	1	9,50	7,23	2,27
		2	8,09	6,10	1,99
		3	7,18	5,52	1,66
	65,6 °C	1	17,44	12,75	4,69
		2	10,95	7,92	3,03
		3	12,87	9,78	3,09
BR CARB 10	Ambiente	1	3,87	2,53	1,34
		2	3,67	2,38	1,29
		3	3,62	2,32	1,3
	65,6 °C	1	6,26	3,82	2,44
		2	6,77	4,44	2,33
		3	6,34	4,98	1,36
BR CARB 9.2	Ambiente	1	2,45	0,94	1,51
		2	2,61	0,99	1,62
		3	2,66	0,99	1,67
	65,6 °C	1	A torta foi perdida		
		2	3,41	1,98	1,43
		3	3,23	1,95	1,28

Um aspecto notável é o efeito significativo da temperatura na formação das tortas. Para todos os fluidos testados, observou-se um aumento substancial na massa das tortas quando os experimentos foram realizados a 65,6°C em comparação com a temperatura ambiente. Este comportamento pode ser atribuído à alteração das propriedades reológicas dos fluidos em temperaturas elevadas, resultando em uma maior deposição de sólidos e formação de tortas mais espessas.

A relação entre massa úmida e massa seca também revela informações importantes sobre a estrutura das tortas. O fluido BR CARB 11 apresentou a maior retenção de sólidos, com a massa seca representando aproximadamente 75-77% da massa úmida à temperatura ambiente. Em contrapartida, o BR CARB 9.2 mostrou a menor retenção de sólidos, com a massa seca correspondendo a apenas 37-38% da massa úmida nas mesmas condições, indicando uma torta mais porosa e com maior conteúdo de água.

A Tabela 3 apresenta os volumes de filtrado obtidos após 1 hora de experimento para os mesmos três fluidos (BR CARB 9.2, BR CARB 10 e BR CARB 11) nas duas condições de temperatura estudadas.

Tabela 3 – Volume de filtrado

Fluido	Temperatura		Volume de filtrado (ml)
BR CARB 11	Ambiente	1	13,0
		2	16,7
		3	19,4
	65,6 °C	1	8,8
		2	11,5
		3	7,9
BR CARB 10	Ambiente	1	15,8
		2	16,7
		3	15,8
	65,6 °C	1	10,3
		2	8,1
		3	6,3
BR CARB 9.2	Ambiente	1	18,8
		2	17,1
		3	15,8
	65,6 °C	1	9,7
		2	10,7
		3	10,3

Os resultados de volume de filtrado revelam padrões interessantes relacionados tanto ao tipo de fluido quanto à temperatura de operação. À temperatura ambiente, o fluido BR CARB 9.2 apresentou os maiores volumes de filtrado (15,8-18,8 ml), seguido pelo BR CARB 10 (15,8-16,7 ml) e BR CARB 11 (13,0-19,4 ml). Esta tendência sugere que o aumento na concentração de carbonato pode contribuir para uma redução no volume de filtração, embora a variabilidade entre as repetições seja considerável.

O efeito da temperatura no volume de filtrado é particularmente notável. Para todos os fluidos, observou-se uma redução significativa no volume de filtrado quando os experimentos foram realizados a 65,6°C. O BR CARB 11 apresentou volumes entre 7,9 e 11,5 ml a 65,6°C, o BR CARB 10 entre 6,3 e 10,3 ml, e o BR CARB 9.2 entre 9,7 e 10,7 ml. Esta redução no volume de filtrado a temperaturas elevadas pode ser correlacionada com o aumento na massa das tortas observado na Tabela 2, sugerindo a formação de tortas mais espessas e possivelmente menos permeáveis.

A comparação entre os fluidos a 65,6°C mostra uma tendência de redução do volume de filtrado com o aumento da concentração de carbonato, com o BR CARB 11 e BR CARB 10 apresentando, em média, volumes menores que o BR CARB 9.2. Este comportamento indica que fluidos com maior concentração de carbonato

podem ser mais eficientes na formação de tortas de filtração a temperaturas elevadas.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros do modelo *Power Law* obtidos a partir da análise reológica dos três fluidos de perfuração em 30°C e 65°C. Os parâmetros incluem o índice de consistência (m), o índice de comportamento de fluxo (n) e o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 4 – Resultados da análise reológica

Parâmetros *Power Law*	**30 °C**	**65 °C**
BR CARB 9.2		
m	0,739 ± 0,012	0,531 ± 0,009
n	0,480 ± 0,003	0,485 ± 0,003
R^2	0,997	0,996
BR CARB 10		
m	0,732 ± 0,021	0,646 ± 0,010
n	0,470 ± 0,004	0,434 ± 0,002
R^2	0,990	0,996
BR CARB 11		
m	0,799 ± 0,019	0,996 ± 0,033
n	0,470 ± 0,004	0,488 ± 0,005
R^2	0,993	0,988

Os resultados da análise reológica mostram que todos os fluidos seguem o modelo Power Law com excelente ajuste, como evidenciado pelos valores de R^2 próximos a 0,996 para ambas as temperaturas. Observa-se que os valores do parâmetro m (índice de consistência) diminuem significativamente com o aumento da temperatura, passando de 0,739 a 30°C para 0,531 a 65°C. Esta redução indica uma diminuição na viscosidade aparente dos fluidos com o aumento da temperatura.

Por outro lado, o parâmetro n (índice de comportamento de fluxo) permanece relativamente constante, com valores de aproximadamente 0,48 para ambas as temperaturas. Valores de n menores que 1 confirmam o comportamento pseudoplástico dos fluidos, característica desejável para fluidos de perfuração, pois facilita o bombeamento e melhora a capacidade de carreamento de cascalhos.

Analisando conjuntamente as três últimas tabelas, podemos estabelecer correlações importantes entre as propriedades reológicas dos fluidos, a formação das tortas de filtração e o comportamento de filtração.

A temperatura elevada (65,6°C) resultou em tortas mais pesadas e volumes de filtrado menores para todos os fluidos. Este comportamento pode ser explicado pela redução no índice de consistência (m) observada na análise reológica, que indica uma diminuição na viscosidade aparente com o aumento da temperatura. Fluidos menos viscosos a temperaturas elevadas podem permitir uma melhor organização das partículas sólidas na formação da torta, resultando em estruturas mais compactas e menos permeáveis.

O aumento na concentração de carbonato (de BR CARB 9.2 para BR CARB 11) resultou em tortas mais pesadas e com maior teor de sólidos. Este comportamento sugere que maiores concentrações de carbonato contribuem para a formação de tortas mais densas e potencialmente menos permeáveis, o que é consistente com a tendência de redução no volume de filtrado observada para fluidos com maior concentração de carbonato, especialmente a temperaturas elevadas.

Existe uma relação inversa entre a massa da torta e o volume de filtrado, particularmente evidente nos experimentos a 65,6°C. Fluidos que formaram tortas mais pesadas (BR CARB 11) tenderam a apresentar menores volumes de filtrado, indicando que tortas mais espessas e densas podem proporcionar uma barreira mais eficiente contra a filtração, assim como o evidenciado por Falahati (2020).

CONCLUSÃO

Este estudo investigou a formação de tortas de filtração em fluidos de perfuração à base de água com diferentes concentrações de carbonato (BR CARB 9.2, BR CARB 10 e BR CARB 11) sob diferentes condições de temperatura (ambiente e 65,6°C). A pesquisa demonstrou claramente que tanto a temperatura quanto a concentração de carbonato exercem influência significativa nas propriedades das tortas de filtração e no volume de filtrado. O aumento da temperatura resultou em tortas mais pesadas e volumes de filtrado menores para todos os fluidos testados, enquanto o aumento na concentração de carbonato levou à formação de tortas com maior teor de sólidos e potencialmente menos permeáveis.

A importância desta pesquisa para a exploração de petróleo é substancial. A formação adequada de tortas de filtração é essencial para a estabilidade do poço durante operações de perfuração, especialmente em ambientes de alta temperatura e alta pressão, como encontrados em águas profundas e ultraprofundas. Tortas de filtração de baixa permeabilidade previnem a invasão excessiva de filtrado na formação, reduzindo problemas como danos à formação, instabilidade do poço e prisão diferencial da coluna de perfuração.

As principais descobertas deste estudo incluem a confirmação de que temperaturas elevadas (65,6°C) promovem a formação de

tortas mais pesadas e menos permeáveis, o que é benéfico para o controle de filtração em ambientes de alta temperatura; a demonstração de que fluidos com maior concentração de carbonato (BR CARB 11) formam tortas mais eficientes na redução do volume de filtrado, especialmente a temperaturas elevadas; a identificação de uma relação inversa entre a massa da torta e o volume de filtrado, indicando que tortas mais pesadas tendem a proporcionar melhor controle de filtração; e a confirmação do comportamento pseudoplástico dos fluidos testados, característica favorável para a formação de tortas de filtração eficientes.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer aos órgãos CAPES, CNPq, FAPEMIG e à empresa Petrobrás pelo apoio financeiro. Agradecem também à Faculdade de Engenharia Química, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e a Universidade Federal de Uberlândia pela infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

NOMENCLATURA

m:	índice de consistência	$[Pa.s^n]$
n:	índice de potência ou comportamento	[-]
γ:	taxa de deformação	$[s^{-1}]$
τ:	tensão cisalhante	$[Pa]$

REFERÊNCIAS

ALKALBANI AM, CHALA GT. A Comprehensive Review of Nanotechnology Applications in Oil and Gas Well Drilling Operations. Energies. 2024.

ALSABA M, ELGADDAFI R, ISMAEL A, MARAKE T, HERSI A. Laboratory Evaluation to Assess the Performance of a New Eco-Friendly Drilling Fluid Additive. Paper presented at the SPE Conference at Oman Petroleum & Energy Show, Muscat, Oman, 2024.

CHAI J, LIU J, QIU Z. Experimental study on loss-prevention performance of oil-based drilling fluids. advances in petroleum exploration and Development. 2017.

ELKATATNY SMM, MAHMOUD MAA, NASR-EL-DIN HAA. Characterization of Filter Cake Generated by Water-Based Drilling Fluids Using CT Scan. SPE Drilling & Completion. 2012;27(02):282-93.

FALAHATI, N. Strength of Drilling Fluid Filter Cakes. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Department of Chemical Engineering and Biotechnology, University of Cambridge, Cambridge, 2020.

JHA P K, MAHTO V, SAXENA V K, editors. Emulsion Based Drilling Fluids: An Overview. International Journal of ChemTech Research. 2014.

KONG L, TANG J, LUO Y, YUAN F, LIN Y, TAO R. Construction and Evaluation of a Degradable Drilling Fluid for Underground Coalbed Methane Extraction Boreholes. American Chemical Society. 2024.

PETROBRAS. Manual de fluidos/Engenharia de Poços/Petrobras. 1ª Ed. – Rio de Janeiro; Petrobras. 2011.

VRYZAS Z, KELESSIDIS VC. Nano-Based Drilling Fluids: A Review. 2017;10(4):540.

XIAO F, ZHU J, RAN Q, LIU G, JIANG G, ZHAO Z, ZHANG W, LI JI. Reducing Mud Loss in Drilling Operations with High-Performance Plugging Agent. Mediterranean Offshore Conference. 2024.

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE JABUTICABA A PARTIR DAS SEMENTES: ANÁLISE COMPARATIVA DOS MÉTODOS MICRO-ONDAS E SOXHLET

[1] Gabriela B. de Oliveira, [1] Hudson B. M. de Oliveira, [2] Heitor O. Nogueira Altino, [3] Marina S. Pereira

[1] Discentes do curso da graduação em Engenharia Química
[2] Pós-Doutorando da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[3] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] UFU – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG
[3] UFU - Campus Santa Mônica - Sala 1K 227. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia – MG, CEP 38400-902

e-mail: gabriela.brito@ufu.br, heitor.engquimica@gmail.com, hudson.oliveira@ufu.br, marinasp@ufu.br

RESUMO. Este estudo comparou a extração assistida por micro-ondas (MAE) com o método tradicional de Soxhlet, utilizando sementes de jabuticaba (Plinia cauliflora), para avaliar os efeitos dos métodos na composição química do óleo. A análise granulométrica das partículas foi realizada por difração a laser e microscopia. Foram utilizados dois sistemas de extração Soxhlet, um tradicional e outro acoplado a micro-ondas. Após a extração, o óleo foi concentrado, diluído e caracterizado por cromatografia acoplada a espectrômetro de massas. Os resultados indicaram que o método Soxhlet produziu uma maior quantidade de compostos orgânicos, porém com maior tempo de processamento, consumo de energia e solventes, resultando em maior impacto ambiental. O MAE, por sua vez, apresentou vantagens ao extrair os mesmos compostos com menor tempo e menor uso de solventes, destacando-se pela maior concentração de 5-hidroxi-metilfurfural (HMF), um antioxidante proveniente da degradação térmica dos carboidratos.

Palavras-Chave: óleo, extração, micro-ondas, soxhlet, jabuticaba.

INTRODUÇÃO

Hoje, é importante que sejam incluídas nos processos físico-químicos a questão do tratamento e/ou descarte de resíduos, principalmente quando se trata de um produto que, durante seu processamento, gera um material que pode ser utilizado para a fabricação de um novo produto. A solução para o problema desses resíduos está na investigação de formas de aproveitamento com o processamento na indústria, como a extração de óleos a partir de sementes ou cascas, que, por sua vez, podem ser utilizados na matriz energética, indústria farmacêutica e cosmética (FERNANDES, et al. 2013).

Óleos vegetais são substâncias extraídas a partir de plantas e possuem diversas aplicações tanto no cotidiano quanto na indústria química, sendo principalmente presentes nos setores cosmético, alimentício, energético e farmacêutico. A partir de uma análise da composição química desses compostos, são encontradas diversas classes de substâncias orgânicas que definem as propriedades organolépticas, físico-químicas e ainda ações antibióticas e antioxidantes (LIMA, 2009).

Com o avanço da engenharia, diversas técnicas de extração desses compostos foram desenvolvidas, se adaptando às peculiaridades de cada vegetal a qual está sendo trabalhado. A título de exemplo, no caso das sementes de café, a prensagem a frio se mostra uma alternativa mais econômica e viável (TSUKUI et al., 2014), enquanto com o orégano, a hidrodestilação é uma das opções disponíveis no mercado que permite o sucesso na extração do seu óleo (BAYRAMOGLU; SAHIN; SUMNU, 2008).

Assim como é de interesse da ciência o tratamento e reaproveitamento de resíduos como solução para o problema do descarte de materiais, questões como gasto excessivo de energia, emissão de gases tóxicos na atmosfera e desperdício de reagentes também são problemas a serem discutidos. Para essa adversidade, alternativas sustentáveis para o processamento de substâncias são uma forma de minimizar os impactos da indústria no meio ambiente.

É dado que a extração pelo método que utiliza apenas o arraste a vapor com utilização de solventes, como o Soxhlet, ocasiona um gasto de energia desvantajoso e exige maior tempo para um bom rendimento, além de gerar mais resíduos durante a extração e perder compostos menos voláteis no processo, tornando-se uma opção menos econômica e sustentável (BAYRAMOGLU; SAHIN; SUMNU, 2008). A extração assistida por micro-ondas (MAE), por sua vez, é uma alternativa para a resolução dessa adversidade presente nos métodos de hidrodestilação, prensagem a frio e o próprio Soxhlet. A MAE refere-se à emissão de

ondas eletromagnéticas num comprimento de onda específico na amostra, o que provoca o movimento das moléculas de óleo dentro do material. Esse movimento gera calor, facilitando a liberação do óleo, que é então conduzido para o condensador pela energia transferida pelas ondas. (FILLY et al., 2014).

Logo, a MAE é uma possibilidade que diminui o tempo de execução e gasto de energia, mantendo um bom rendimento se outras variáveis, como potência e tempo de exposição, forem bem controladas (TSUKUI et al., 2014). Caso algum desses aspectos não sejam monitorados, alguns compostos podem ser degradados devido ao calor em excesso. Apesar disso, a extração por micro-ondas ainda se sobressai como técnica de extração em alguns casos, onde o rendimento e o tempo são fatores que determinam o custo do processo.

A jabuticaba é um exemplo de material que, durante seu processamento ou consumo, gera resíduos orgânicos como a casca e a semente. Embora frequentemente descartadas, essas partes da fruta são ricas em compostos orgânicos funcionais, como os antioxidantes, que oferecem benefícios à saúde (SILVA, 2012). A semente, em particular, destaca-se como uma fonte promissora de óleo, com potencial para aplicações industriais. A escolha da semente de jabuticaba para este estudo reside em sua composição única e no potencial inexplorado de seus compostos. Seus compostos orgânicos, incluindo antioxidantes e ácidos graxos, podem ter aplicações valiosas nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. No entanto, a composição química do óleo da semente e suas propriedades ainda são pouco conhecidas (DUARTE, 2012). A investigação da caracterização química desse óleo e do método de extração utilizado é crucial para aprofundar a pesquisa sobre os resíduos da jabuticaba e para compreender como o método de extração influencia o perfil do óleo, abrindo caminho para o desenvolvimento de novos produtos e aplicações.

Este estudo teve como objetivo comparar a eficiência de dois métodos de extração de óleo a partir das sementes de jabuticaba (*Plinia cauliflora*): a extração assistida por micro-ondas (MAE) e o método tradicional de Soxhlet. Foram avaliados os efeitos desses métodos na composição química do óleo extraído, com foco no rendimento, no tempo de processamento e no perfil de compostos bioativos. A caracterização química do óleo por cromatografia acoplada a espectrômetro de massas permitiu identificar e quantificar compostos como ácidos graxos, terpenos e antioxidantes, além de comparar suas concentrações relativas em cada método. A principal contribuição deste trabalho foi demonstrar que as sementes de jabuticaba são uma fonte viável de compostos bioativos, com potencial para aplicações industriais, e comparar criticamente os métodos de extração, fornecendo informações essenciais para a escolha da técnica mais adequada conforme o objetivo da extração.

METODOLOGIA

Preparação da amostra

As jabuticabas, adquiridas em um mercado local em Uberlândia - MG, foram lavadas em água corrente e tratadas em solução de hipoclorito de sódio 5%. Após esse tratamento, as sementes de jabuticaba foram separadas manualmente da sua polpa e casca. As sementes, por sua vez, foram mantidas em estufa a 45°C por um período de 48 h, para a secagem da amostra e, posteriormente, ser efetuada a moagem em um moinho de facas com abertura de tela de 1 mm. O material moído das sementes foi armazenado em sacos plásticos do tipo ziplock e mantido em um freezer a uma temperatura de -8,0°C.

Caracterização das Partículas

A granulometria das partículas é uma variável que pode influenciar as características da extração do óleo da semente (SHEJAWALE, 2022). Portanto, o material foi analisado por difração a laser (Malvern®, Mastersizer 2000), utilizando-se a via úmida, velocidade de agitação de 2000 rpm e aplicação de ultrassom por 30 segundos, antes da realização da análise. Na análise, utilizou-se o método Fraunhofer. A densidade real dos grãos foi determinada por picnometria a gás He (Micromeritics®, Accupyc 1330). Todas as análises foram realizadas em triplicata

A morfologia superficial da amostra foi analisada a partir do uso de microscopia eletrônica de varredura (Zeiss®, EVO MA10), e a esfericidade de mais de 500 partículas foi avaliada utilizando um microscópio óptico (Nikon®, Eclipse E-200) equipado com câmera (PrimeCam®, 12). Posteriormente, foi feito o tratamento dessas imagens por um software (Image-Pro Plus), e obteve-se alguns dados gerais como diâmetro médio, esfericidade e área projetada.

Extração do óleo

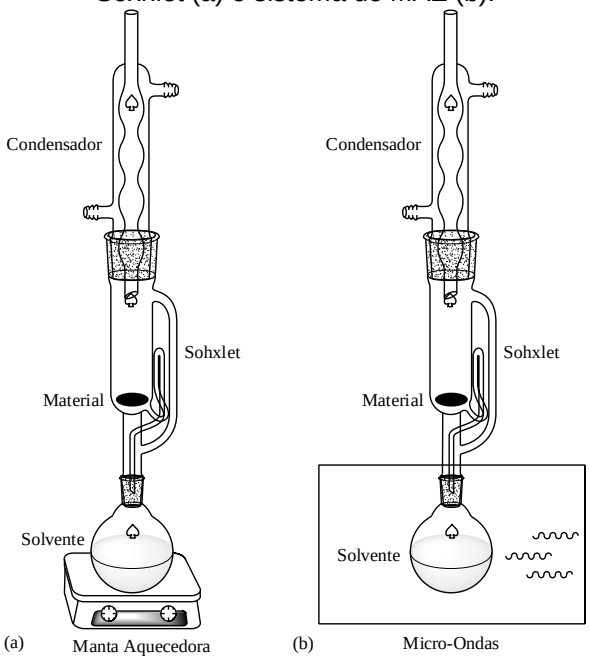
Primeiramente, foram realizados dois testes com solventes diferentes para um sistema de Clevenger, utilizando o éter de petróleo e água destilada, em uma proporção de 5 g de amostra para 600 mL de solvente. No entanto, devido à baixa volatilidade do óleo da semente de jabuticaba, a extração por esse método tornou-se inviável, uma vez que a sessão de extração demandou grande parcela de tempo para um baixo

rendimento de extração, mesmo com a diluição do óleo, requerendo outra forma de extração por arraste de vapor com solvente.

Dessa forma, foi empregado no lugar um sistema Soxhlet tradicional, representado na Figura 1a, utilizando o éter de petróleo (STE4) e álcool isopropílico (STEAI4), por 4 horas, e com a mesma proporção de solvente e amostra. Para ambos os casos, a potência do banho de aquecimento foi ajustada para que o solvente fosse reciclado após 35-40 minutos.

Após a execução da extração por Soxhlet, foi realizada uma montagem alternativa utilizando a extração por aquecimento de micro-ondas, na qual o balão contendo o solvente é instalado dentro de um equipamento micro-ondas (Milestone®, Neos GR), que pode ser observado na Figura 1b. Um teste foi executado utilizando uma potência de 400 W por 1 hora, aplicando o álcool isopropílico como solvente (SMOA11). Observou-se, em testes preliminares, que essas condições eram o mínimo necessário para garantir um alto número de reciclos, evitando, simultaneamente, o superaquecimento da solução.

Figura 1 - Sistema de extração tradicional por Soxhlet (a) e sistema de MAE (b).



Em ambos os casos, após a extração, a solução contendo o óleo foi concentrada em um roto evaporador, operando a 40°C e pressão atmosférica, até atingir peso constante, garantindo a remoção completa do solvente. O rendimento total foi, então, determinado pela razão entre a massa do óleo obtido e a massa inicial da semente seca, expressa em porcentagem. Em seguida, o óleo extraído foi diluído na proporção de 0,1 g de óleo para 1,05 g de solvente, para análise posterior em um cromatógrafo acoplado a espectrômetro de massas (Shimadzu®, 2010), de modo a observar o perfil de compostos extraídos. O tempo total de execução do procedimento foi de 21 minutos, começando a 40 °C mantidos por 3 minutos, seguido por um aumento da temperatura a uma taxa de 15 °C por minuto até 310 °C. A coluna capilar utilizada foi uma Thames Restek Rxi-5MS 30 m × 0,25 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a caracterização física fundamental da semente de jabuticaba após o tratamento inicial. Estes dados são essenciais para a compreensão do material e para a interpretação dos resultados da extração do óleo, e comparação com outros materiais.

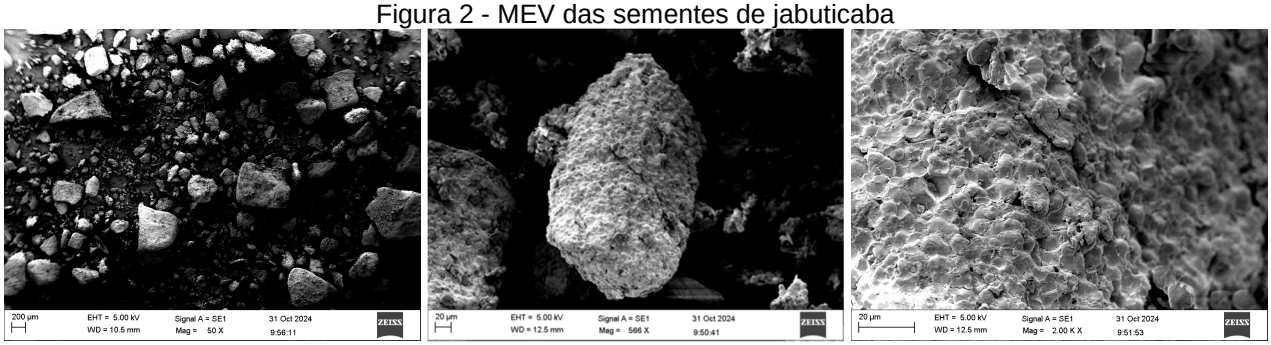
Tabela 1 – Principais características das sementes de jabuticaba moídas

Propriedade	Medida
Esfericidade	(0,774 ± 0,011)
Área (mm^2)	(0,010 ± 0,002)
Diâmetro de Sauter (µm)	(286 ± 27)
Densidade real (g/cm^3)	(1,4241 ± 0,0013)

A Figura 2 exibe as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra de partículas, obtidas em ampliações de 50x, 566x e 2000x. Na Figura 3, é apresentada a distribuição granulométrica do material. A análise das imagens revela que a moagem das sementes de jabuticaba gerou partículas com uma distribuição de tamanho multimodal, abrangendo diversas faixas de tamanho inferiores a 1 mm e apresentando morfologia irregular. Nas micrografias, é possível observar uma textura rugosa e áspera nas partículas, além da presença de fragmentos menores dispersos entre as partículas de maior dimensão.

A Figura 4 apresenta os cromatogramas obtidos após a extração do óleo das sementes de jabuticaba por diferentes técnicas e solventes. A extração STE4 resultou em um maior número de compostos, especialmente em tempos de retenção mais elevados, destacando sua capacidade de extrair compostos menos voláteis ou de maior massa molecular, com um rendimento de extração de 7,60%. As extrações com álcool isopropílico, STAI4 e SMOA11, apresentaram perfis similares em termos de picos detectados, sendo que o método SMOA11 gerou picos de maior intensidade. No entanto, os rendimentos de extração foram de 9,00% para o STAI4 e apenas 3,60% para o SMOA11, o que pode ser explicado pelo menor tempo de extração de apenas 1 hora.

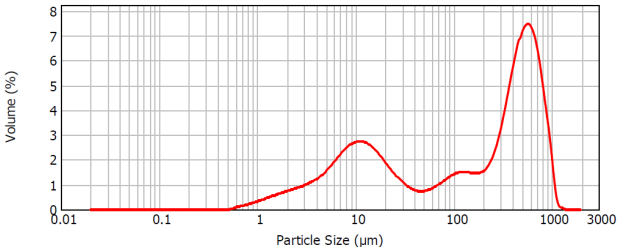
Figura 2 - MEV das sementes de jabuticaba



A Figura 5 complementa a análise dos cromatogramas ao detalhar as classes químicas e as concentrações (área relativa) dos compostos identificados.

Ácidos graxos: os ácidos graxos foram identificados como uma fração importante nos extratos, especialmente no método STE4. Compostos como ácido linoleico e ácido palmítico (n-hexadecanoic acid) foram encontrados em concentrações significativas, representando componentes chave do perfil lipídico do óleo.

Figura 3 - Distribuição granulométrica de sementes de jabuticaba moídas

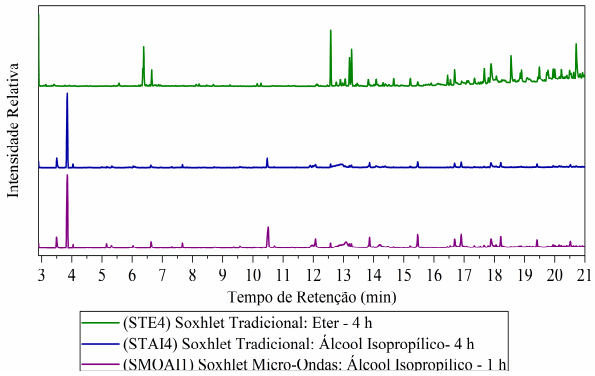


Terpenos: a classe dos terpenos foi bem representada, com destaque para o caryophyllene, identificado em concentrações significativas no extrato obtido pelo método STE4. Esse composto bioativo é amplamente valorizado por suas propriedades antimicrobianas e antioxidantes, sendo um marcador químico importante para a qualidade do óleo. Outros terpenos, como o α-humulene, também foram detectados em menores concentrações, reforçando a diversidade de compostos bioativos extraídos com o éter.

Álcoois: compostos como 3-hexanol, 4-methyl- e 3,4-hexanediol, 2,5-dimethyl- foram encontrados em concentrações relevantes, especialmente nos métodos STE4 e STAI4. Esses álcoois são importantes para aplicações em formulações aromáticas e funcionais, desempenhando um papel em interações químicas que podem ser aproveitadas em produtos cosméticos e farmacêuticos.

Cetonas e aldeídos: entre os compostos desta classe, destaca-se o 5-hydroxymethylfurfural (HMF), que apresentou sua maior concentração no extrato obtido pelo método SMOA11. Esse composto, conhecido por suas propriedades antioxidantes e como intermediário químico, é formado a partir de reações de degradação térmica de carboidratos.

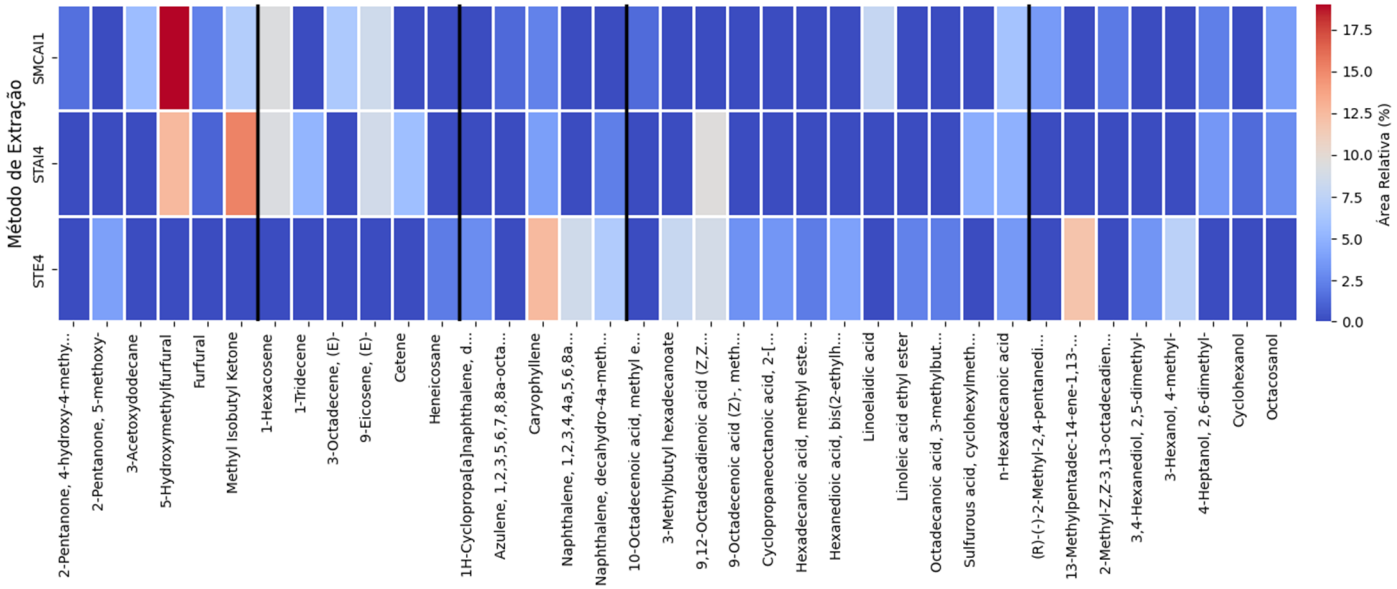
Figura 4 - Cromatogramas do óleo de semente de jabuticaba por diferentes técnicas de extração.



Este estudo demonstrou o potencial das sementes de jabuticaba como fonte de óleo rico em compostos bioativos, com destaque para ácidos graxos, terpenos e álcoois, que apresentam aplicações promissoras em diversos setores industriais. No entanto, é importante ressaltar as limitações do trabalho. A extração assistida por micro-ondas (MAE), apesar de mais rápida e energeticamente eficiente, apresentou rendimento inferior (3,60%) em comparação aos métodos tradicionais, possivelmente devido ao tempo reduzido de extração e à necessidade de otimização de parâmetros como potência e temperatura. Além disso, a análise granulométrica e morfológica das partículas evidenciou a complexidade do material, o que pode influenciar a eficiência dos métodos de extração. Outra limitação foi a baixa volatilidade do óleo, que dificultou a extração por arraste a vapor, exigindo o uso de solventes e métodos mais demorados. Futuros estudos devem focar na otimização das condições de extração, especialmente para o método MAE, e na investigação de solventes

alternativos que possam melhorar o rendimento e a sustentabilidade do processo. Apesar dessas limitações, os resultados obtidos reforçam a viabilidade do aproveitamento de resíduos da jabuticaba, contribuindo para a redução de impactos ambientais e para o desenvolvimento de novos produtos de valor agregado.

Figura 5 - Quantidade relativa de compostos extraídos no óleo de semente de jabuticaba



CONCLUSÃO

A semente de jabuticaba mostrou-se uma fonte promissora de óleo rico em compostos bioativos, como ácidos graxos (ácido linoleico e palmítico), terpenos (caryophyllene) e álcoois, com aplicações promissoras nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica.

O método Soxhlet com éter de petróleo (STE4) apresentou um rendimento de 7,60%, destacando-se pela capacidade de extrair compostos menos voláteis ou de maior massa molecular. Já o método Soxhlet com álcool isopropílico (STAI4) obteve um rendimento superior (9,00%), enquanto a extração assistida por micro-ondas (SMOA11) resultou em um rendimento menor (3,60%), possivelmente devido ao tempo reduzido de extração (1 hora).

A análise cromatográfica revelou a presença de compostos de interesse, como ácido linoleico, caryophyllene e 5-hydroxymethylfurfural (HMF), destacando a diversidade química e o potencial funcional do óleo extraído. O método STE4 extraiu um maior número de compostos, enquanto o SMOA11 gerou picos de maior intensidade, indicando concentrações mais elevadas de certos compostos.

O estudo reforça a importância de métodos sustentáveis para o aproveitamento de resíduos agroindustriais, como as sementes de jabuticaba, contribuindo para a redução de impactos ambientais e agregando valor a subprodutos. Contudo, é necessário otimizar as condições de extração, especialmente do método MAE, para equilibrar rendimento, tempo e sustentabilidade. Além disso, sugere-se investigar as propriedades funcionais dos compostos identificados para aplicações industriais específicas, ampliando o conhecimento sobre o potencial da semente de jabuticaba.

REFERÊNCIAS

BAYRAMOGLU, Beste; SAHIN, Serpil; SUMNU, Gulum. Solvent-free microwave extraction of essential oil from oregano. Journal of food Engineering, v. 88, n. 4, p. 535-540, 2008.

DUARTE, Alessandra Rodrigues. Variabilidade química dos óleos essenciais e do teor de fenóis em folhas e frutos da jabuticabeira (Myrciaria cauliflora). 2012.

FERNANDES, et al. Avaliação da Extração de Óleo Essencial do Resíduo Casca de Laranja. 4° Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. Porto Alegre: UNB. 2013.

FILLY, Aurore et al. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: From laboratory to pilot and industrial scale. Food chemistry, v. 150, p. 193-198, 2014.

LIMA, A. J. B. Caracterização e atividade antioxidante da jabuticaba [Myrciaria cauliflora

(Mart.) O. Berg]. Lavras: UFLA, 2009.

LIMA, Annete de Jesus Boari et al. Sugars, organic acids, minerals and lipids in jabuticaba. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 33, p. 540-550, 2011.

SHEJAWALE, D. D.; et al. Effect of feed particle size and solvent flow rate on soybean oil extraction in a percolation type extractor. J Food Sci Technol., v. 59, p. 4723-4730, 2022.

SILVA, Mariana Casagrande. Aproveitamento do resíduo do despolpamento da jabuticaba (Myrciaria cauliflora) para obtenção de pigmento com propriedades funcionais. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

TSUKUI, A. et al. Microwave-assisted extraction of green coffee oil and quantification of diterpenes by HPLC. Food chemistry, v. 164, p. 266-271, 2014.

MONITORAMENTO DE SUSPENSÕES AQUOSAS DE CARBONATO DE CÁLCIO PELA ATENUAÇÃO DE RAIOS GAMA

[1] Vitória M. M. Leite, [2] Flávia M. Fagundes, [3] Fran S. Lobato, [3] João J. R. Damasceno, [3] Fábio O. Arouca

[1] Discente do curso de: graduação em Engenharia Química
[2] Pós-Doutoranda do pós-graduação da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: vitoria.leite@ufu.br

RESUMO. Este trabalho teve como objetivo estudar a sedimentação em batelada de uma suspensão com 3% de carbonato de cálcio em água. Para isso, foi utilizada a Técnica de Atenuação de Raios Gama (TARG) em testes de 1000 contagens de 20 segundos ao longo de uma coluna de sedimentação, variando a altura de Z = 0 cm a Z = 24 cm em intervalos de 3 cm. A partir dos testes, foram obtidas distribuições de concentração de sólidos, permitindo a identificação de três regiões. A região I (Z = 0 cm) correspondeu à zona de compactação, com concentração máxima de 41,5%. A região II (Z = 3 cm) marcou a transição entre a sedimentação livre e a zona de líquido clarificado, apresentando um pico de concentração seguido de declínio. Já a região III (Z = 6 a 24 cm) manteve concentração inicial constante, decaindo após a passagem da interface descendente, sem atingir um máximo local. Os resultados evidenciaram a eficiência da TARG na caracterização da sedimentação da suspensão estudada.

Palavras-Chave: sedimentação, concentração de sólidos, atenuação por raios gama.

INTRODUÇÃO

A sedimentação em batelada é um processo muito presente na engenharia química, utilizado para separar partículas sólidas de um fluido por ação da gravidade. Esse fenômeno é amplamente estudado e modelado, com contribuições clássicas como as de Kynch (1952), que desenvolveu uma teoria matemática para descrever a cinética da sedimentação, e Tiller (1981), que avançou na compreensão da compressibilidade dos sedimentos e sua influência na eficiência do processo.

Apesar da importância da sedimentação na separação sólido-líquido, existem ocasiões em que esse fenômeno não é desejado. Exemplo disso é a perfuração de poços de petróleo por meio do uso de fluidos. Segundo Thomas (2004), para remover os cascalhos gerados na perfuração, o fluido é injetado por bombas por dentro da broca para o interior da coluna de perfuração e retorna à superfície através do espaço anular formado pelas paredes do poço e da coluna. Contudo, durante paradas operacionais, ocorre a sedimentação dos sólidos, que pode ocasionar na prisão da broca e na compactação excessiva do sedimento, resultando em danos ao equipamento, como observado por Pinto (2008). Portanto, o conhecimento do comportamento frente à sedimentação desses fluidos é primordial.

Segundo estudos de Koblitz *et al*. (2018), a sedimentação é influenciada por fatores como a viscosidade do fluido e o tipo de sólido. Essa influência pode ser observada ao se comparar a sedimentação em fluidos de perfuração, que são majoritariamente pseudoplásticos ou tixotrópicos, com a sedimentação em meio aquoso, já que a água é um fluido newtoniano. Em fluidos pseudoplásticos, a viscosidade diminui com o aumento da tensão de cisalhamento, o que dificulta a sedimentação das partículas sólidas em repouso ou em regiões de fluxo lento. Já em fluidos tixotrópicos, a viscosidade depende não apenas da tensão de cisalhamento, mas também do tempo de aplicação dele, o que pode resultar em uma estrutura de gel que impede a sedimentação quando o fluido está em repouso, mas que se quebra sob cisalhamento, permitindo o bombeamento do fluido. No entanto, em meio aquoso, como a viscosidade da água é constante e independente da tensão de cisalhamento, conforme descrito por Bird *et al*. (2002), a modelagem matemática da sedimentação é simplificada, pois a velocidade de decantação das partículas pode ser estimada pela lei de Stokes.

Quanto ao tipo de sólido, a influência desse fator na sedimentação pode ocorrer até mesmo em decorrência da forma e tamanho de partículas de um mesmo composto. Tomando como exemplo o

carbonato de cálcio ($CaCO_3$), como estudado por Mccabe *et al*. (2005), partículas menores desse sólido tendem a sedimentar mais lentamente devido à maior resistência oferecida pelo fluido circundante, enquanto partículas maiores sedimentam mais rapidamente. Além disso, partículas esféricas enfrentam menos resistência e sedimentam mais rapidamente em comparação com partículas de formas irregulares ou alongadas, que experimentam maior arraste. Tal conhecimento sobre o sólido é de suma importância devido à sua aplicação na indústria petrolífera, onde é amplamente utilizado como agente obturante em fluidos de perfuração, pois, segundo Moreira *et al*. (2012), forma uma fina camada nas paredes do poço, conhecida como reboco, que previne a invasão excessiva de fluidos de perfuração nas formações permeáveis e, consequentemente, minimiza danos ambientais e perdas de fluido.

O estudo da sedimentação em suspensões concentradas requer uma metodologia capaz de monitorar a variação da concentração volumétrica de sólidos ao longo do tempo. Nesse contexto, a Técnica de Atenuação de Raios Gama (TARG) se destaca por ser um método não destrutivo que permite acompanhar o processo sem comprometer a estabilidade do meio. Devido a essas características, essa técnica tem sido amplamente empregada em investigações sobre sedimentação, tanto em fluidos newtonianos quanto em fluidos não newtonianos, como os pseudoplásticos e tixotrópicos.

Tendo em vista a importância do processo de sedimentação em batelada, em especial na indústria petrolífera, e das influências da reologia do fluido e do sólido utilizado nele, o seguinte trabalho teve como objetivo obter resultados experimentais ao longo de uma coluna de sedimentação de um fluido de comportamento newtoniano para, em trabalhos futuros, realizar uma modelagem desse processo em sistemas mais complexos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais utilizados

Para avaliar a concentração de sólidos em diferentes regiões de uma coluna de sedimentação, foram utilizados carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e água destilada.

Foi preparada uma suspensão de concentração volumétrica de 3% de $CaCO_3$. Para isso, foi realizado o quarteamento da amostra do sólido. Em seguida, água foi adicionada a 49,92g de $CaCO_3$ até se completarem 600ml de suspensão, que foi agitada até se tornar homogênea. Do volume total, 100ml foram reservados para eventuais reposições e 500ml foram adicionados a uma coluna de sedimentação.

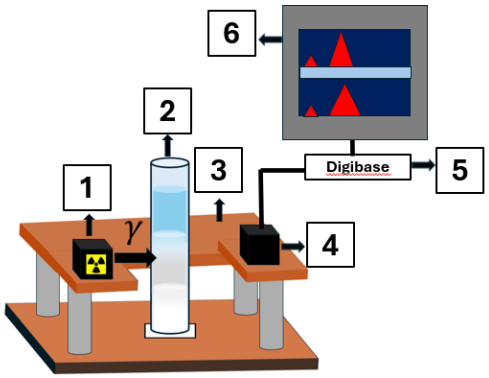
Técnica de Atenuação de Raios Gama (TARG)

Com o objetivo de medir indiretamente a concentração de sólidos em diferentes pontos da coluna de sedimentação, foi utilizada a técnica de atenuação de raios gama. Essa técnica permite a determinação precisa da concentração local de partículas de forma a não perturbar o sistema a ser estudado. Esse método baseia-se no fato de que, quando um material é colocado em meio a um feixe de fótons emitido por uma fonte de raios gama, a radiação é espalhada de maneira proporcional à concentração do material (Arouca, 2007).

Dessa forma, foi escolhido o radioisótopo amerício-241 como fonte de raios gama, visto que ele atende os critérios descritos por Hamacher (1978): a radiação gama produzida por ele é capaz de atravessar vários centímetros de um material líquido ou sólido; o amerício possui elevado tempo de meia-vida (432,6 anos), eliminando a necessidade da correção da contagem de pulsos devido ao decaimento; o amerício emite radiação de energia intermediária (60 keV), o que permite uma boa sensibilidade.

Assim, para as medições, foi utilizado um equipamento composto conforme ilustra a Figura 1:

Figura 1 – Esquema do equipamento utilizado (do autor).



1. Radioisótopo (Am-241)
2. Coluna de sedimentação com suspensão
3. Plataforma elevatória
4. Módulo cintilador (cristais de iodeto de sódio ativados por tálio)
5. Digibase
6. Computador

Nesse sistema, a radiação emitida pelo Am-241 passa pela suspensão na coluna de sedimentação, pela qual é atenuada, e é captada

pelo módulo cintilador. Isso ocorre porque, por conter cristais de iodeto de sódio, o módulo cintilador possui elétrons orbitais que interagem com a radiação emitindo radiações eletromangéticas na faixa da luz visível proporcionais àquela emitida pela fonte radioativa (Arouca, 2007).

Em seguida, as informações coletadas passam pelo digibase e, por fim, são expressas no computador por meio de uma curva de Intensidade de radiação X Tempo. O equipamento foi configurado para registrar 1000 contagens de 20 segundos. Com a plataforma elevatória, as posições de medida são variadas ao longo do eixo Z, sendo possível medir a intensidade de radiação atenuada em diferentes alturas da coluna de sedimentação durante um intervalo de tempo.

Testes experimentais

Foram realizadas 1000 contagens de 20 segundos, ou seja, testes com duração de 20000 segundos (5 horas e 33 minutos, aproximadamente). Esse tempo foi escolhido com a intenção de se observar o processo da forma mais ampla possível e para possibilitar futuras comparações com outros estudos de sedimentação, que podem partir de maiores concentrações iniciais e utilizar outros fluidos. Cada teste avaliou a concentração de $CaCO_3$ ao longo do tempo em diferentes pontos da coluna de sedimentação, com o objetivo de se observar o surgimento das regiões de sedimentação descritas por Kynch (1952). O primeiro ponto utilizado foi o Z=0 cm e os seguintes testes foram realizados em pontos 3 cm acima do anterior até se atingir o ponto Z=24 cm.

Antes de cada teste, a suspensão foi agitada por meio de um agitador mecânico até se tornar homogênea. Em seguida, a suspensão foi adicionada a uma coluna de sedimentação e continuou sendo agitada por meio de um agitador manual até que o sistema da TARG fosse iniciado nas devidas condições do teste. Assim, foi possível garantir que a suspensão se mantivesse homogênea para os procedimentos experimentais.

Tempo de resolução do sistema

Antes de partir para a obtenção dos perfis de concentração de sólido, foi necessário determinar um parâmetro denominado Tempo de Resolução do Sistema ou Tempo Morto (τ), que equivale ao período de tempo no qual o sistema de detecção de pulsos não consegue distinguir se a radiação que chega até ele pertence a uma ou várias emissões da fonte.

O método empregado baseia-se na utilização de duas fontes radioativas de diferentes energias (Gardney e Ely-Jr, 1967). Para simular as duas fontes, foram utilizados dois blocos de acrílico com diferentes espessuras, denominados blocos A e B. O procedimento foi realizado da seguinte forma:

1. Mediu-se a contagem de pulsos que alcançam o detector sem que haja nenhum obstáculo entre a fonte e o detector.
2. Mediu-se a contagem obtida com os dois blocos de acrílico juntos como atenuadores de radiação. A diferença entre a primeira e a segunda situação medidas é definida como o número de pulsos de duas fontes radioativas (I_{AB}).
3. Colocou-se um dos blocos de acrílico (bloco A) em frente à fonte e fez-se a contagem do número de pulsos emitidos em um certo intervalo de tempo. O total emitido sem nenhum obstáculo menos o obtido com o bloco A é a contagem de pulsos I_A simulando uma das fontes.
4. Repetiu-se o procedimento para o segundo bloco de acrílico (bloco B), obtendo-se I_B.
5. Coletou-se o número de pulsos com a fonte lacrada por uma barra de chumbo, denominada contagem do background, I_G, que equivale ao número de pulsos de radiação que chegam até o sistema de detecção provenientes de outras fontes que não o radioisótopo.

Com isso, o cálculo do tempo morto foi realizado conforme a Equação (1) (Gardney e Ely-Jr, 1967).

$$\tau = \frac{I_{AB} - I_A - I_B + I_G}{I_A^2 + I_B^2 - I_{AB}^2} \quad (1)$$

Assim, o valor encontrado foi de $\tau = 0{,}000203\ s^{-1}$, com um desvio padrão de $2{,}71.10^{-5}\ s^{-1}$.

Equações e parâmetros

A partir dos testes experimentais, foram obtidos perfis de concentração de sólido para o $CaCO_3$. Para isso, foi necessário converter a intensidade de radiação medida pelo equipamento em concentração volumétrica de sólidos. Esses fatores podem ser relacionados a partir da Equação 2, conhecida como equação de Lambert:

$$I(E) = I_0 \exp(-\sigma(E)\rho y) \quad (2)$$

em que I_0 e I são a intensidade do feixe antes e após a passagem pelo meio físico, σ é o coeficiente de atenuação mássico do meio, ρ é a densidade do meio e y é a espessura do meio.

Contudo, para o caso particular em que o meio no qual a radiação incide é uma suspensão sólido-líquido e o estado de referência é uma solução sem sólidos suspensos, a equação de Lambert pode ser expressa conforme a Equação 3 (Gardney e Ely-Jr, 1967):

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \beta\varepsilon_s \quad (3)$$

em que β é um parâmetro estimado experimentalmente e ε_s é a concentração volumétrica de sólidos.

No entanto, para que a Equação 3 seja utilizada corretamente, é preciso corrigi-la pelo tempo de resolução do sistema, conforme a Equação 4. Assim, a Equação 3 pode ser reescrita como a Equação 5:

$$R = \frac{I}{1-\tau I} \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{R_0}{R}\right) = \beta\varepsilon_s \quad (5)$$

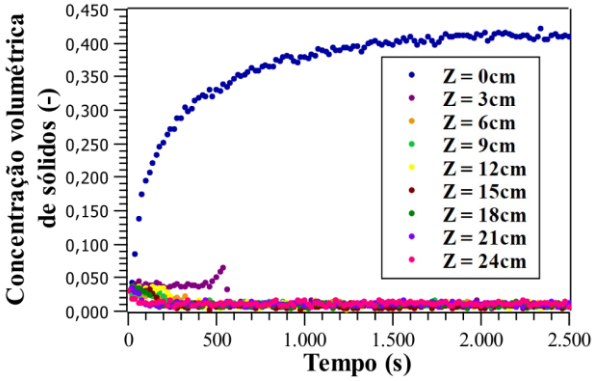
em que R é a contagem corrigida do número de pulsos que passam pelo meio físico e R_0 é a contagem corrigida do número de pulsos que passam pela coluna de sedimentação com fluido sem concentração de sólidos. Neste trabalho, o R_0 utilizado foi a média da contagem corrigida do número de pulsos sem concentração de sólidos de todos os testes realizados.

Para a determinação do parâmetro β, aplicou-se regressão linear na Equação 5, tornando β coeficiente angular. Para a regressão, foram considerados os pontos de ε_s=0 e ε_s=0,03, já que o primeiro corresponde a nenhum sólido detectado e o segundo é a concentração de partida de cada teste. Contudo, o R utilizado no segundo ponto, analogamente ao R_0 utilizado, é uma média da primeira medida da contagem corrigida de pulsos de todos os testes experimentais. Assim, pôde-se obter um β geral para todos os testes de valor 3,9258, aproximadamente. Os parâmetros β determinados para um teste isolado não se desviam significamente do valor do β geral calculado, o que valida a aproximação realizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

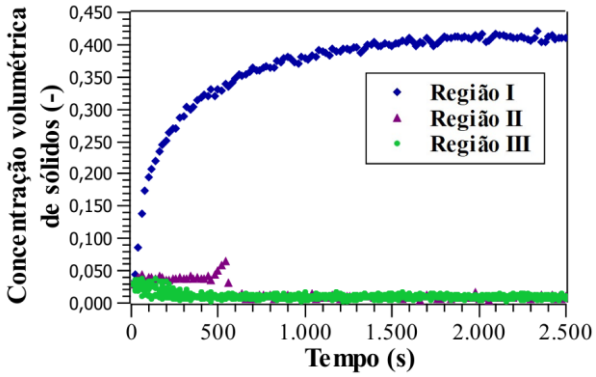
Com as devidas correções e parâmetros determinados, foi possível obter distribuições de concentração volumétrica de sólidos para cada posição (Z) utilizada nos testes. Os testes tiveram duração de 20000 segundos, porém observou-se que o sistema encontra estabilidade a partir de 2500 segundos, aproximadamente, e, para melhor visualização dos resultados, estes serão apresentados nesse tempo, conforme a Figura 2:

Figura 2 – Distribuição da concentração volumétrica de $CaCO_3$ (do autor).



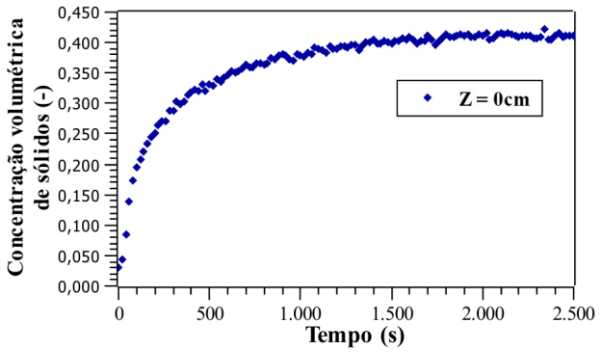
Ao se observar a distribuição de concentrações na Figura 2, foi possível identificar 3 diferentes comportamentos, como ilustra a Figura 3:

Figura 3 – Regiões de distribuição da concentração volumétrica de $CaCO_3$ (do autor).



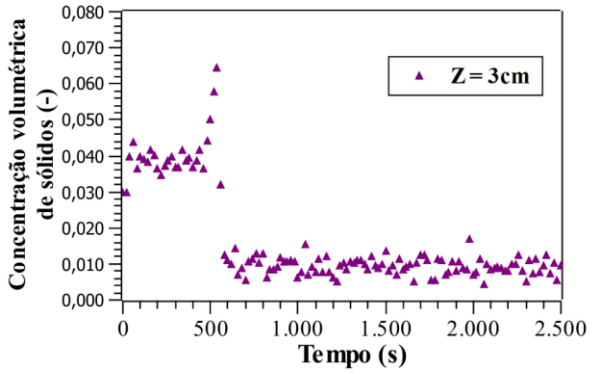
Os diferentes comportamentos observados estão relacionados às diferentes regiões que se formam no fenômeno da sedimentação, descritas por Kynch (1952). Ao se observar a região I, correspondente ao ponto Z = 0 cm e melhor visualizada na Figura 4, nota-se que a concentração de sólidos aumenta gradativamente até atingir uma concentração máxima de aproximadamente 41,5%, por volta dos 2100 segundos, com poucas variações ao longo do tempo. Assim, percebe-se que nessa região o sólido sofre compressão no sedimento, o que caracteriza a região de compactação.

Figura 4 – Região I (do autor).



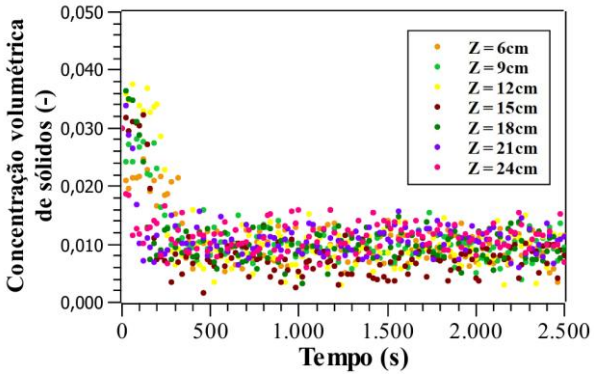
Já a região II, correspondente ao ponto Z = 3 cm, como ilustra a Figura 5, é caracterizada por não apresentar, de início, grandes variações na concentração de sólidos, que se mantém constante em valores próximos aos da concentração inicial por determinado tempo. Esse comportamento é característico da região de sedimentação livre descrita por Kynch (1952), em que a velocidade inicial da sedimentação do sólido é constante e os efeitos de interação entre as partículas não se desenvolvem. Contudo, em seguida, a concentração passa a sofrer grandes variações até atingir valores máximos locais, de aproximadamente 6,4%, por volta dos 520 segundos. Assim, essa região se diferencia da região I porque ocorre a passagem da interface descendente no ponto monitorado, resultando em um momento em que a concentração decresce e atinge valores próximos de zero, por volta dos 560 segundos, tendo poucas variações até o fim do teste. Com isso, a região passou a se comportar como a região de líquido clarificado.

Figura 5 – Região II (do autor).



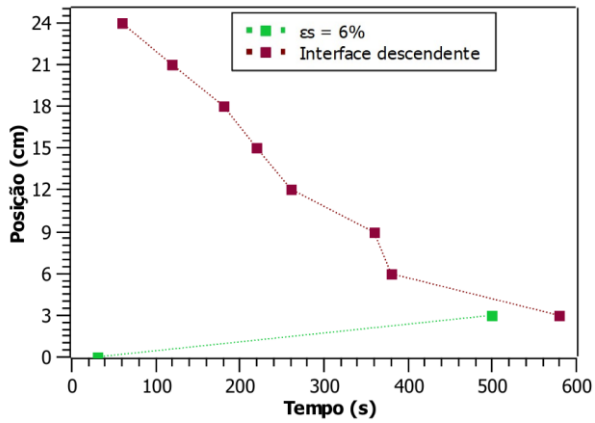
Há, ainda, uma terceira região diferente das demais. Essa região, denominada região III, compreende os pontos entre Z = 6 cm e Z = 24 cm, como ilustra a Figura 6. Ao se observar essa região, nota-se que as concentrações de sólidos se mantêm inicialmente constantes e próximas da concentração inicial até por volta dos 200 segundos, comportamento característico da região de sedimentação livre. Em seguida, assim como na região II, ocorre a passagem da interface descendente, instante no qual as concentrações atingem valores próximos de zero, por volta dos 300 segundos, e assim se mantêm até o fim do teste. Após isso, como na região II, a região passou a se comportar como a região de líquido clarificado.

Figura 6 – Região III (do autor).



Segundo Kynch (1952), a sedimentação é um fenômeno de propagação de ondas de concentrações constantes, que partem da base do recipiente de testes em direção ao topo do sedimento, definindo-as como curvas de equi-concentrações. Dessa forma, para visualizar melhor o processo, foi obtida uma curva de equi-concentração para a concentração volumétrica de sólidos de 6%. Além disso, foi realizado o monitoramento da interface descendente conforme o tempo. Para esse monitoramento, foram analisados os tempos em que a concentração de sólidos se aproximou de zero em cada posição da coluna de sedimentação, e, com esses dados, foi possível plotar um gráfico, ilustrado na Figura 7.

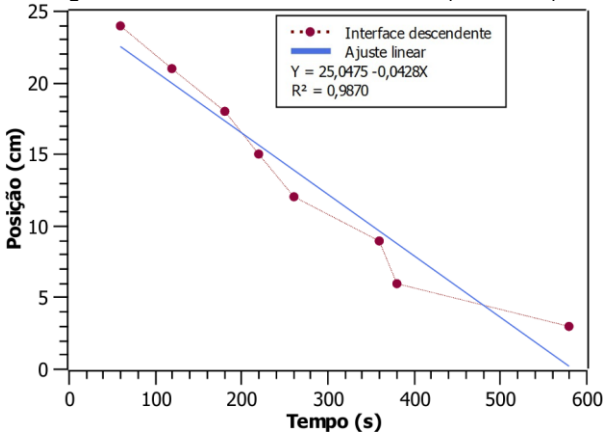
Figura 7 – Queda da interface descendente (do autor).



Com os dados da interface descendente, foi

possível obter a velocidade de sedimentação livre. Para isso, os pontos da interface descendente foram ajustados linearmente, obtendo-se uma equação linear em que o módulo do coeficiente angular corresponde à variação da posição conforme o tempo e, portanto, à velocidade de sedimentação livre.

Figura 8 – Interface descendente (do autor).



Assim, o valor encontrado para a velocidade de sedimentação livre foi de, aproximadamente, 0,0428 cm/s ou $4{,}28.10^{-4}$ m/s. Essa velocidade é muito alta em comparação às velocidades de sedimentação livre para suspensões de fluidos não-newtonianos. Por exemplo, no estudo de Santos *et al*. (2018) de suspensões de fluidos de perfuração olefínicos com carbonato de cálcio, as velocidades de sedimentação livre obtidas foram de 2.10^{-8} m/s e 12.10^{-8} m/s, ou seja, mais de 1000 vezes mais lentas que a velocidade obtida para a suspensão deste trabalho. Essa grande diferença se deve à reologia dos fluidos utilizados, já que no trabalho citado o fluido utilizado era tixotrópico. Portanto, os resultados obtidos puderam caracterizar com sucesso a suspensão utilizada.

CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos, foi possível estudar a sedimentação em batelada de $CaCO_3$ em água, a partir de uma suspensão de concentração volumétrica de sólidos de 3%. Nesse estudo, foi empregada a técnica de atenuação de raios gama (TARG), que permitiu a determinação da distribuição de concentração de sólidos e, com ela, a identificação de três regiões distintas: regiões I, II e III. A região I (Z = 0 cm) correspondeu à zona de compactação, com concentração máxima de 41,5%. A região II (Z = 3 cm) marcou a transição entre a sedimentação livre e a zona de líquido clarificado, apresentando um pico de concentração seguido de declínio. Já a região III (Z = 6 a 24 cm) manteve concentração inicial constante, decaindo após a passagem da interface descendente, sem atingir um máximo local. Assim, essas regiões evidenciaram a formação das zonas de sedimentação de Kynch (1952), caracterizando com eficiência o processo de sedimentação da suspensão utilizada.

Ademais, foi possível obter uma curva de equi-concentração para a concentração volumétrica de $CaCO_3$ de 6%, que permitiu uma melhor visualização do processo de sedimentação. Além disso, foi realizado o monitoramento da interface descendente e, com ele, foi determinada a velocidade de sedimentação livre, de $4{,}28.10^{-4}$ m/s, cujo alto valor caracteriza um processo de sedimentação para uma suspensão com fluidos newtonianos.

Dessa forma, a técnica de atenuação de raios gama (TARG) se mostrou eficaz no monitoramento da concentração de sólidos em suspensões aquosas de carbonato de cálcio por meio de ensaios dinâmicos, sem a necessidade de amostragem por alíquotas. Além disso, a técnica permitiu descrever o comportamento da concentração volumétrica de sólidos em três regiões distintas, dentro de um mesmo teste, para diferentes posições ao longo da coluna de sedimentação.

AGRADECIMENTOS

À Petrobras, por viabilizar os recursos necessários ao desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Ao MEC, pela concessão de bolsas aos alunos autores integrantes do Programa de Educação Tutorial (PET) Engenharia Química - UFU.

NOMENCLATURA

I_0:	intensidade do feixe antes de passar pelo meio físico	$[s^{-1}]$
I:	intensidade do feixe após a passagem pelo meio físico	$[s^{-1}]$
I_A:	contagem de pulsos do bloco A	$[s^{-1}]$
I_B:	contagem de pulsos do bloco B	$[s^{-1}]$
I_{AB}	: contagem de pulsos dos blocos A e B	$[s^{-1}]$
I_G:	contagem de pulsos do background	$[s^{-1}]$
R_0:	contagem corrigida do número de pulsos de radiação que passam pela proveta sem concentração de sólidos	$[s^{-1}]$

R:	contagem corrigida de pulsos de radiação após a passagem pelo meio físico	$[s^{-1}]$
y:	espessura do meio físico	$[m]$
β:	inclinação da curva de calibração	[-]
ε_S:	concentração volumétrica de sólidos	[-]
ρ:	densidade do meio físico	$[kg.m^3]$
σ:	coeficiente de atenuação mássico do meio físico	$[kg^{-1}m^2]$
τ:	tempo de resolução do sistema	$[s]$

REFERÊNCIAS

AROUCA, Fábio de Oliveira. Uma Contribuição ao Estudo da Sedimentação Gravitacional em Batelada. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia, 2007.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Fenômenos de transporte. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

GARDNEY, R.; ELY-JR, R. Radioisotope measurement applications in engineering. Reinhold Publishing Corporation, 1967.

HAMACHER, M. E. Um Estudo da Sedimentação Utilizando o Método da Atenuação de Raios Gama. Dissertação (Mestrado) — COPPE/UFRJ, 1978.

KOBLITZ, A. R.; LOVETT, S.; NIKIFORAKIS, N. *Direct numerical simulation of particle sedimentation in a Bingham fluid*. *Physical Review Fluids*, v. 3, n. 9, p. 093302, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.3.093302. Acesso em: 11 fev. 2025.

KYNCH, G. J. A theory of sedimentation. Transactions of the Faraday Society, v. 48, p. 166–176, 1952.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P**.** Operações unitárias na engenharia química. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MOREIRA, B. A.; AROUCA, F. O.; DAMASCENO, J. J. R**.** Avaliação da permeabilidade de meios porosos constituídos por carbonato de cálcio utilizado como agente obturante em processos de perfuração de poços de petróleo. *Exacta (São Paulo)*, v. 10, n. 3, p. 333-342, 2012.

PINTO, G. H. V. P. Cinemática de partículas em fluidos de viscosidade variável com o tempo e sua aplicação na construção de poços de petróleo: avaliação durante paradas operacionais. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/12887/1/Cinem%C3%A1ticaPart%C3%ADculasFluidos_Pinto_2008.pdf. Acesso em: 11 fev. 2025.

SANTOS, Nara Brandão Costa; FAGUNDES, Flávia Marques; AROUCA, Fábio de Oliveira; DAMASCENO, João Jorge Ribeiro. Sedimentation of solids in drilling fluids used in oil well drilling operations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 162, p. 137-142, 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.12.026.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência. Petrobras, 2004.

TILLER, F. M. Revision of Kynch theory. AIChE Journal, v. 27, n. 5, p. 823–829, 1981. Disponível em: https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690270517. Acesso em: 11 fev. 2025.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE BASE AQUOSA DO TIPO DRILL-IN

[1]Thiago R. Leão, [2] Flávia M. Fagundes, [3]João Jorge Ribeiro Damasceno e [3] Fábio de Oliveira Arouca

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de pós-doutorado em Engenharia Química
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Endereço dos autores Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

e-mail: thiagoroyerleao@gmail.com

RESUMO. A perfuração de poços requer fluidos formulados para a limpeza e estabilização do poço. Este estudo investigou a reologia de fluidos de perfuração à base de água contendo carbonato de cálcio em diferentes concentrações e temperaturas. Foram analisados dois fluidos, C1 (17% v/v) e C2 (9,8% v/v), cujas curvas de escoamento foram ajustadas pelo modelo de *Power-law*. Os resultados indicaram comportamento pseudoplástico, com redução da viscosidade sob aumento da taxa de deformação. Observou-se que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, enquanto a maior concentração de carbonato de cálcio elevou a tensão cisalhante. Essas características são fundamentais para garantir eficiência no bombeamento e na estabilidade de partículas em suspensão durante a perfuração.

Palavras-Chave: comportamento reológico, fluido de perfuração, pseudoplástico, concentração volumétrica de sólidos.

INTRODUÇÃO

O petróleo desempenha um papel importante na economia e na matriz energética do Brasil, sendo fundamental para a indústria. O país se destaca na produção global, com ênfase na exploração do pré-sal, que fortaleceu sua posição como potência energética e impactou positivamente o crescimento econômico e a balança comercial (ANP, 2023; IBP, 2022).

Além disso, o setor gera empregos, atrai investimentos e fomenta a inovação, contribuindo para diversas cadeias produtivas (EPE, 2023).

A exploração de petróleo no Brasil concentra-se, principalmente, em reservatórios de águas profundas e ultraprofundas, impulsionando a perfuração nessas condições (Petrobras, 2023). Durante essa operação, a broca gera fricção, corte e esmagamento da rocha, sendo necessário um fluido de perfuração para remover os detritos até a superfície.

Esse fluido é recuperado e reutilizado até que suas propriedades se tornem inadequadas (IOGP, 2016). Além disso, ele estabiliza as paredes do poço, mantém a pressão hidrostática, evita a perda de fluidos e auxilia no resfriamento e na lubrificação da broca e da coluna de perfuração (Lyons, 2010).

O Instituto Americano de Petróleo (API) define o fluido de perfuração como qualquer substância circulante que viabilize a operação de perfuração. De acordo com Santos (2017), esses fluidos são compostos por uma base fluida (aquosa, aerada, oleosa, sintética ou mista) e sólidos. Segundo Thomas (2001), podem apresentar características de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico de seus componentes e das condições operacionais, como pressão, temperatura e formação geológica do reservatório.

Algumas propriedades reológicas são essenciais nesses fluidos, como a pseudoplasticidade e a tixotropia. Conforme Santos (2017), a redução da viscosidade sob altas taxas de deformação facilita o transporte de cascalhos, enquanto seu aumento em repouso evita a sedimentação de sólidos e o aprisionamento da broca durante interrupções operacionais.

Dessa forma, a maioria dos fluidos utilizados na perfuração de poços é à base de água devido à sua biodegradabilidade, dispersão na coluna de água e baixo custo (Santos, 2017). Esses fluidos são misturas de sólidos, líquidos e aditivos químicos, tendo a água como fase contínua. A escolha do tipo de água (doce, dura ou salgada) depende de fatores como custo, disponibilidade e geologia da formação (Thomas, 2001).

Entre as vantagens dos fluidos aquosos estão a maior taxa de penetração, a menor

toxicidade e o melhor controle da circulação e detecção de gás (Guimaraes e Rossi, 2007 apud Santos, 2017).

Os aditivos são substâncias químicas empregadas nos fluidos de perfuração para ajustar suas propriedades físicas e químicas conforme o ambiente de aplicação (Nascimento *et al.*, 2013).

Dentre eles, destaca-se o carbonato de cálcio, que atua como agente obturante, reduzindo a permeabilidade da rocha, evitando a perda de fluido e aumentando a massa específica do fluido para controle da pressão hidrostática (Petrobras, 2011).

Além disso, viscosificantes como bentonita, goma xantana e carboximetilcelulose aumentam a viscosidade dos fluidos, garantindo a suspensão de sólidos durante interrupções na circulação (Nascimento *et al.*, 2013; Moreira, 2014).

Segundo Moreira (2014), os fluidos de perfuração possuem propriedades físico-químicas essenciais para sua aplicação, sendo os parâmetros reológicos determinantes no cálculo de perdas de carga e no transporte de cascalhos. Além disso, Moreira (2014) destaca que a reologia desses fluidos permite a qualificação de materiais e a definição de suas características, garantindo o cumprimento de funções específicas durante a perfuração.

Ainda, a temperatura no interior do poço pode ultrapassar 260 °C, causando variações significativas nas propriedades reológicas em comparação com as condições de superfície. Nessas circunstâncias, fluidos aquosos podem formar géis rígidos, comprometendo as operações de perfuração (Nascimento, 2013).

Aditivos que reduzem a viscosidade na superfície podem ter efeito oposto em profundidade, tornando a previsão do comportamento reológico desafiadora. Devido à complexidade das interações químicas e eletroquímicas envolvidas, pequenas variações na composição dos fluidos podem gerar grandes diferenças reológicas, tornando essencial a realização de testes individuais para obtenção de dados confiáveis.

Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi verificar as propriedades reológicas dos fluidos utilizados na perfuração de poços de petróleo, denominados BrCarb 11 (C1) e BrCarb 10 (C2), avaliando os efeitos da temperatura e da concentração de sólidos sobre as características não-newtonianas desses fluidos.

METODOLOGIA

Este estudo foi conduzido utilizando fluidos de perfuração de poços de petróleo com diferentes concentrações de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). O fluido com maior concentração foi denominado C1 (17% v/v), enquanto o de menor concentração foi identificado como C2 (9,8% v/v). Ambos são fluidos de base aquosa do tipo *drill-in*, formulados com salmoura de cloreto de sódio (NaCl), e foram cedidos pela Petrobras.

O carbonato de cálcio é amplamente utilizado como agente obturante dos poros da formação rochosa, evitando a invasão excessiva do fluido de perfuração. Fluidos do tipo *drill-in* são utilizados em perfurações próximas às rochas reservatório e, portanto, não devem contaminar essa região. Além disso, quando a extração de petróleo se inicia, o reboco formado nas paredes do poço deve ser completamente removido (Petrobras, 2011).

Preparação dos Fluidos

Antes da caracterização reológica, os fluidos foram homogeneizados utilizando um misturador de hélice (IKA Labortechnik, RW 20D2MN) sob agitação de 1000 RPM por 10 minutos.

Ensaios Reológicos

Os ensaios reológicos foram realizados em um reômetro Brookfield R/S Plus acoplado a um banho térmico da mesma marca. A Figura 1 apresenta uma imagem representativa do reômetro com o spindle utilizado.

Figura 1 – Imagem representativa do reômetro (Fonte: Manual N.º M08-219 Brookfield).



As análises foram conduzidas em temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C, 45°C e 55°C.

Curvas de Escoamento

Para a construção das curvas de escoamento, adotou-se o seguinte procedimento:

I. Pré-cisalhamento do fluido a 1021,8 s^{-1} por 1 minuto;
II. Repouso por 1 minuto;
III. Aplicação de cisalhamento a taxa constante por 1 minuto.

As taxas de cisalhamento avaliadas foram: 5,11; 10,22; 170,3; 340,6 e 510,9. Essas taxas correspondem às velocidades de 3, 6, 100, 200, 300 RPM, conforme estabelecido na norma API 13B-1 (2014) para avaliação reológica de fluidos de perfuração de base aquosa. Para a construção dos gráficos, foram utilizadas as médias dos últimos 10 segundos do período de cisalhamento constante.

Os resultados obtidos foram utilizados para o ajuste do modelo de *Power-law* (Equação 1):

$$\tau = m\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

em que m e n indicam os índices de consistência e comportamento, respectivamente, τ é a tensão cisalhante e $\dot{\gamma}$ a taxa de deformação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta a análise dos resultados experimentais referentes à reologia dos fluidos de perfuração de base aquosa, destacando a influência da temperatura e da concentração de carbonato de cálcio.

Análises Reológicas Em Diferentes Temperaturas

As Figuras 2 e 3 apresentam as curvas de escoamento (tensão cisalhante *versus* taxa de deformação) para os fluidos C1 (17% v/v) e C2 (9,8% v/v), respectivamente, em temperaturas variando de 15°C a 55°C, com incrementos de 10°C. As curvas foram geradas no *software* OriginPro 2025, com base nos valores finais de tensão registrados no estado estacionário do processo de cisalhamento. O ajuste pelo modelo de *Power-law* foi realizado no mesmo *software*, e os parâmetros obtidos estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

As Figuras 2 e 3 indicam que as curvas de escoamento dos fluidos C1 e C2 são características de fluidos não newtonianos, uma vez que o aumento da taxa de deformação não resultou em um aumento proporcional da tensão cisalhante. Independentemente da temperatura ou da concentração de carbonato de cálcio, observou-se que a relação entre tensão cisalhante e taxa de deformação diminui conforme a deformação aplicada aumenta, evidenciando a redução da viscosidade do fluido. Esse comportamento está relacionado à orientação das estruturas moleculares do fluido, favorecendo o afinamento reversível, característico de fluidos pseudoplásticos (Machado, 2002).

Figura 2 – Curvas de escoamento do fluido C1 (17% v/v) em diferentes temperaturas. (Fonte: próprio autor, pelo *software* OriginPro 2025).

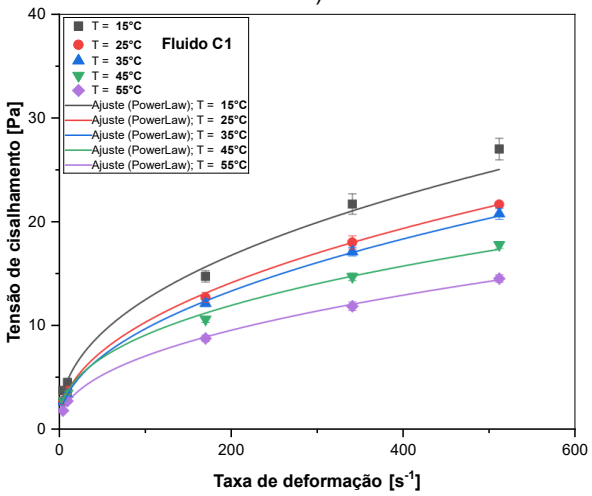
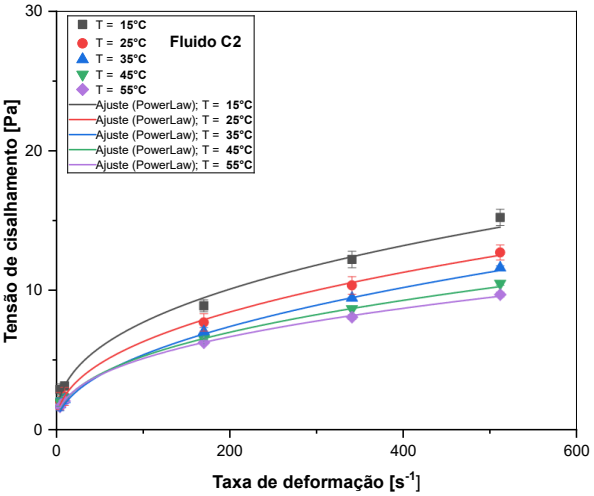


Figura 3 – Curvas de escoamento do fluido C2 (9,8% v/v) em diferentes temperaturas. (Fonte: próprio autor, pelo *software* OriginPro 2025).



O ajuste do modelo *Power-law* aos dados experimentais, apresentado nas Tabelas 1 e 2, confirma essa tendência. O índice de comportamento reológico (n) permaneceu inferior a 1 para todas as condições testadas, reafirmando a pseudoplasticidade dos fluidos estudados. Esse comportamento é desejável para fluidos de perfuração, pois facilita o bombeamento durante a circulação no poço e aumenta a viscosidade em condição de repouso, auxiliando na manutenção das partículas em suspensão (Fagundes, 2019).

Tabela 1 – Parâmetros do modelo *Power-law* e coeficientes de determinação para o Fluido C1 em diferentes temperaturas.

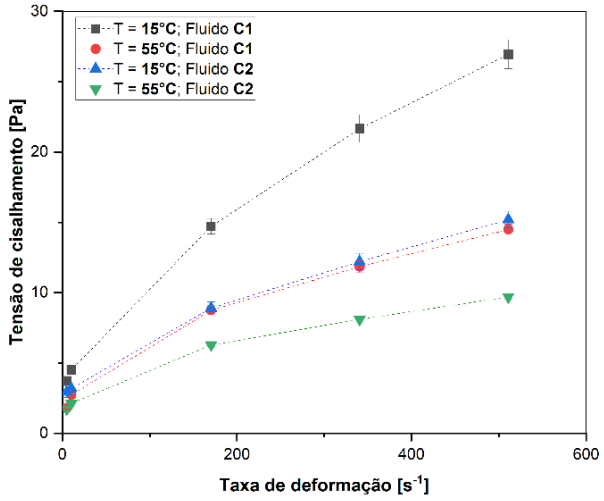
Fluido C1 (17% v/v)					
Temp. [°C]	m [Pa.s]	Desvio [Pa]	n [-]	Desvio [-]	R^2
15	1,735	0,114	0,428	0,020	0,981
25	1,257	0,064	0,456	0,008	0,999
35	1,146	0,049	0,462	0,008	0,999
45	1,445	0,050	0,398	0,008	0,998
55	0,934	0,050	0,438	0,011	0,997

Tabela 2 – Parâmetros do modelo *Power-law* e coeficientes de determinação para o Fluido C2 em diferentes temperaturas.

Fluido C2 (9,8% v/v)					
Temp. [°C]	m [Pa.s]	Desvio [Pa]	n [-]	Desvio [-]	R^2
15	1,292	0,194	0,388	0,027	0,991
25	0,926	0,102	0,417	0,019	0,998
35	0,648	0,109	0,460	0,0289	0,996
45	0,814	0,106	0,406	0,022	0,996
55	0,881	0,037	0,383	0,008	0,999

A Figura 4 compara as curvas de escoamento para a maior e a menor temperatura (15°C e 55°C) para fins de avaliação da concentração de sólidos na amostra.

Figura 4 – Curva de escomaneto em 15°C e 55°C (Fonte: próprio autor, pelo *software* OriginPro).



Nesta Figura (4) observou-se que o fluido C1 (com maior concentração de carbonato de cálcio) apresentou maiores tensões para as mesmas taxas de deformação na mesma temperatura avaliada. Isso confirma que o aumento na concentração de sólidos elevou a viscosidade da suspensão, como também reportado por Fagundes *et al.* (2022) ao estudar a influência da presença de cascalhos na reologia de fluidos de perfuração.

Influência da Temperatura no Índice de Consistência e de Comportamento

As Figuras 5 e 6 apresentam a variação dos índices de consistência (m) e de comportamento (n) em função da temperatura para ambos os fluidos.

Figura 5 – Índice de consistência (m) do modelo *Power-law* em função da temperatura para os fluidos C1 e C2 (Fonte: próprio autor, pelo *software* OriginPro).

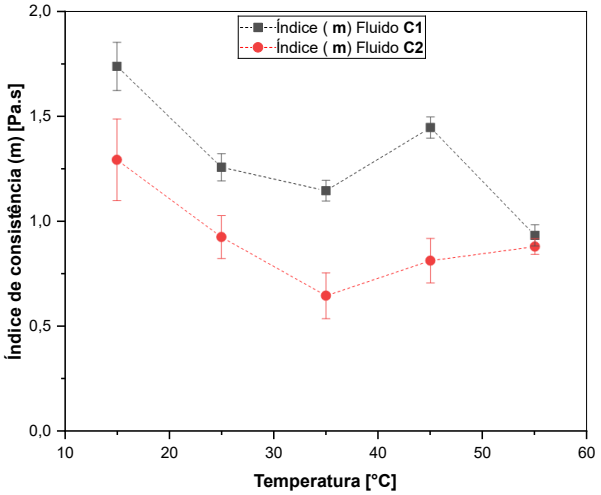
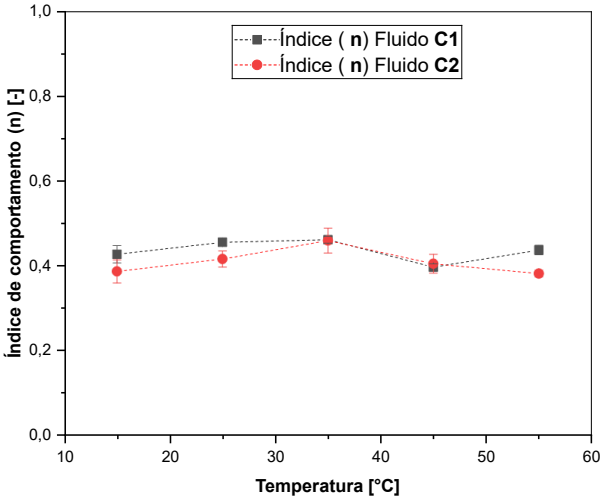


Figura 6 – Índice de consistência (n) do modelo *Power-law* em função da temperatura para os fluidos C1 e C2 (Fonte: próprio autor, pelo *software* OriginPro).



A Figura 5 mostra a tendência de redução do índice de consistência com o aumento da temperatura e a diminuição da concentração de

carbonato. Esse comportamento pode ser explicado pelo afinamento estrutural das ligações internas do fluido, que se torna menos viscoso com o incremento da temperatura. Dessa forma, observa-se uma relação inversa entre temperatura e viscosidade.

Esse resultado está em concordância com o estudo de Ardila (2021), que avaliou a influência da temperatura na tensão de cisalhamento de um fluido de perfuração à base de água contendo goma xantana e carbonato de cálcio. O autor realizou medições em temperaturas variando de 4 a 125 ºC, sob pressão constante, e ajustou o modelo de P*ower-law* aos dados. Os resultados indicaram um comportamento de afinamento por cisalhamento de forma similar, com redução progressiva da tensão de cisalhamento à medida que a temperatura aumentava.

Além disso, Ardila (2021) atribuiu esse comportamento à transição da conformação helicoidal ordenada para uma estrutura desordenada, causada pelo aumento da energia cinética molecular e pela quebra de ligações intermoleculares.

Já a Figura 6 apresenta os valores do índice de comportamento (n), reforçando a pseudoplasticidade dos fluidos. Este índice manteve-se relativamente constante, com variações inferiores a 3% em relação à média, independentemente da concentração de sólidos e da temperatura.

CONCLUSÃO

Este estudo permitiu concluir que os fluidos de perfuração avaliados apresentaram comportamento pseudoplástico, conforme indicado pelo ajuste do modelo *Power-law* aos resultados experimentais. Isto se deve ao fato de que a viscosidade desses fluidos diminuiu com o aumento da taxa de deformação, favorecendo sua circulação no poço durante a perfuração.

Além disso, a viscosidade foi influenciada tanto pela temperatura quanto pela concentração de carbonato de cálcio. Enquanto temperaturas mais elevadas reduziram o índice de consistência, concentrações maiores do carbonato de cálcio aumentaram as tensões cisalhantes. Essas características reológicas são essenciais para a eficiência dos fluidos de perfuração, pois contribuem para a estabilidade de partículas em suspensão durante paradas operacionais e facilitam o bombeamento durante a circulação.

Os achados deste estudo contribuem para o desenvolvimento e a otimização de formulações de fluidos de perfuração, além de possuírem aplicações em outros segmentos da indústria química que envolvem fluidos não newtonianos.

Dessa forma, conclui-se que a caracterização reológica dos fluidos estudados deve ser considerada tanto para otimizar o escoamento no interior do poço quanto para minimizar a sedimentação de partículas em períodos de inatividade. Além disso, os conhecimentos gerados por este estudo podem ser aplicados a outras operações unitárias da indústria química que envolvem fluidos complexos.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer aos órgãos **CAPES**, **CNPq**, **FAPEMIG** e à empresa **Petrobrás** pelo apoio financeiro. Agradecer também à **Faculdade de Engenharia Química** pela infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

NOMENCLATURA

A seguir, apresenta-se a lista dos símbolos utilizados no texto, dispostos em ordem alfabética, acompanhados de suas respectivas denominações e unidades.

m: índice de consistência	$[Pa.s]$
n: índice de potência ou comportamento	[-]
$\dot{\gamma}$: taxa de deformação	$[s^{-1}]$
τ: tensão cisalhante	$[Pa]$

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2023.

API 13B-1 - Recommended Practice for Field Testing Water-based Drilling Fluids, 2014.

ARDILA, L. H. Q. Caracterização reológica e térmica dos efeitos de alta pressão e alta temperatura nas propriedades de fluidos de perfuração à base de água com goma xantana. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Balanço Energético Nacional 2023. Rio de Janeiro: EPE, 2023.

FAGUNDES F. M. Estudo da sedimentação de partículas em fluidos de perfuração pelo uso da

técnica de atenuação de raios gama. Tese (doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Brasil. 2019.

FAGUNDES F. M., SANTOS N. B.C., BASILIO A., SOUZA E. A., DAMASCENO J. J.R., AROUCA F. O. Evaluation of low-gravity-solids sedimentation in non-Newtonian synthetic- based drilling fluids monitored by gamma-ray attenuation technique, Separation Science and Technology. 2022. doi: 10.1080/01496395.2022.2136576.

GUIMARAES, I. B.; ROSSI, L. F. S. Estudo dos Constituintes dos Fluidos de Perfuração: Proposta de uma Formulação Otimizada e Ambientalmente Correta, 4° PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS (IBP). Relatório de Atividades 2022. Rio de Janeiro: IBP, 2022.

IOGP. Drilling waste management technology review. London, 2016.

LYONS, William C. Working guide to drilling equipment and operations. Burligton: Elsevier, 2010. Acesso em: 26 fev. 2025.

MACHADO, J.C.V. Reologia e escoamento de fluidos. Ênfase da indústria do petróleo. Editora Interciência, 258 p., 2002.

MOREIRA, B. A. Estudo da sedimentação em suspensões defluidas com características reológicas pseudoplásticas. Tese (Doutorado), Uberlândia, UFU, 2014.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; MAGALHÃES, J.; PEREIRA, E.; AMORIM, L. V. Degradação térmica de fluidos de perfuração argilosos aditivados com polímeros e lubrificante. Revista Matéria v. 18, n. 2, p. 1329-1339, 2013.

PETROBRAS. Exploração e Produção de Petróleo e Gás. 2023. Disponível em: https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de petroleo-e-gas/. Acesso em: 26 fev. 2025.

PETROBRAS. Manual e Fluidos. 1ª ed. Rio de Janeiro, 2011.

SANTOS, N. B. C.; Estabilidade de suspensões pseudoplásticas utilizadas na perfuração de poços de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

ANÁLISE DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES INVERSAS DE BASE OLEFÍNICA COM VARIAÇÃO NO TEOR DE CAL E NA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

[1] Vitor P. de Carvalho, [1] Pedro P. N. Mendonça, [2] Gabriel R. S. de Souza, [3] Marina S. Pereira, [3] Cláudio R. Duarte

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia (UFU)
[2] Discente do curso de doutorado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFU
[3] Docente da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: vitor.peres@ufu.br

RESUMO. No Brasil, um dos fluidos de perfuração sintéticos mais utilizados é composto por uma emulsão inversa que tem olefina como fase contínua e salmoura de NaCl como fase dispersa. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento de emulsões do tipo água-em-óleo mediante alterações na velocidade de agitação e no teor de cal hidratada no preparo da emulsão. Foram fabricadas emulsões com e sem adição de $Ca(OH)_2$, que foram submetidas a diferentes velocidades de agitação (3000 a 8000 RPM). A estabilidade foi analisada por microscopia, reologia, sedimentação gravitacional e estabilidade elétrica. A emulsão com cal mostrou-se mais estável, com menor coalescência de gotas, elevada viscosidade a altas taxas de cisalhamento e sedimentação mais lenta em todas as velocidades de agitação testadas. A emulsão sem cal apresentou maior resistência ao escoamento em baixas taxas cisalhantes e alta variação nos resultados de estabilidade elétrica.

Palavras-Chave: emulsão, reologia, estabilidade, velocidade de agitação, composição.

INTRODUÇÃO

O planejamento envolvido na perfuração de um poço de óleo e gás concentra-se, extensamente, na escolha do fluido de perfuração apropriado. Nesse aspecto, fluidos sintéticos com emulsões inversas de base olefínica ganharam destaque nos últimos anos, pois atendem às demandas de operação do poço e cumprem com as legislações ambientais vigentes (Fornasier *et al.,* 2017). No cenário brasileiro, fluidos de base orgânica parafínica sofreram reformulações para se adequarem aos novos critérios ambientais. A escolha foi por uma fase orgânica olefínica, que é capaz de operar em poços *offshore,* com condições de *high pressure and high temperature* (HPHT), e possui alta biodegradabilidade (Friaça, 2020).

Os fluidos de perfuração são classificados de acordo com seu componente principal, podendo ser à base de água, não aquosos ou gasosos. Fluidos com gás como fase contínua (gás seco) ou fase descontínua (espumas e espumas compactas) são agrupados na categoria de fluidos à base de gás (Caenn *et al*., 2016). Já os fluidos à base de água têm a água como fase contínua e podem conter aditivos como argilas e/ou polímeros para aprimorar suas propriedades. Por sua vez, os fluidos não aquosos apresentam uma fase líquida contínua composta por um componente orgânico insolúvel em água. Em alguns casos, essa fase orgânica pode atuar como a fase externa de uma emulsão inversa, onde a água fica dispersa no meio oleoso (OGP/IPIECA, 2009).

Assim como outros sistemas emulsionados, emulsões do tipo água-em-óleo (A/O) são termodinamicamente instáveis, já que sua energia livre de formação para aumentar a área entre as fases contínua e dispersa é positiva (Tadros, 2016). Para dispersar dois líquidos imiscíveis, é necessário o uso de emulsificantes, que geralmente consistem em uma mistura de ácidos e/ou ésteres graxos com derivados amínicos. Essas combinações de ácidos graxos atuam como emulsificantes principais, reagindo com o hidróxido de cálcio (cal) para formar um sabão cálcico de ácido graxo, o que contribui para a maior estabilidade da emulsão ao reduzir a tensão interfacial entre água e óleo (Enriquez-Ramirez, 2019). Além disso, é essencial aplicar energia mecânica durante a fabricação, por meio de um misturador com alta taxa de cisalhamento, para garantir a formação e manutenção da emulsão (Caenn *et al*, 2011).

De acordo com Tadros (2016), essa estabilidade pode ser classificada em três categorias: *loose emulsions*, que se separam em poucos minutos; *medium emulsions*, que levam dez minutos ou mais para se separar; e *tight emulsions*,

que podem permanecer estáveis por horas ou até dias. A estabilidade cinética das emulsões está diretamente relacionada ao tamanho das gotículas e à presença de uma película interfacial ao seu redor, formada por agentes emulsificantes. No entanto, a instabilidade pode ocorrer devido a diversos fenômenos, incluindo a coalescência, na qual ocorre o rompimento da película interfacial das gotículas, resultando na fusão de duas ou mais delas e provocando uma alteração significativa na distribuição de tamanho das gotas na emulsão, tornando-as maiores. No limite, a coalescência pode levar à completa separação da emulsão em duas fases líquidas distintas (Tian *et. al*, 2022*)*.

A emulsão tem como objetivo proporcionar um perfil reológico pseudoplástico para o fluido, caracterizado pela diminuição da viscosidade conforme a taxa de cisalhamento aumenta. Esse comportamento permite um escoamento facilitado em condições de alta taxa de cisalhamento, impulsionando o transporte do cascalho gerado pelo processo de perfuração para a superfície e reduzindo o atrito durante a circulação. Em condições de cisalhamento mais baixo, como quando o fluido está em repouso, a viscosidade aumenta, contribuindo para a suspensão das partículas e evitando a queda de sólidos para o fundo do poço (Machado, 2002).

Além disso, controle da taxa de cisalhamento durante a fabricação da emulsão é fundamental para otimizar as propriedades reológicas do fluido de perfuração. A aplicação de diferentes taxas de cisalhamento pode impactar diretamente o tamanho das gotículas e a estabilidade da emulsão (Landfester, 2003). Taxas elevadas de cisalhamento tendem a gerar emulsões mais homogêneas, com gotículas menores, resultando em uma maior estabilidade cinética e melhor desempenho na suspensão de partículas. Por outro lado, taxas de cisalhamento mais baixas podem resultar em emulsões com gotículas maiores, o que pode levar a uma separação mais rápida das fases (Friaça, 2020). Estudar esse efeito durante a fabricação permite ajustar as condições de mistura, garantindo que o fluido de perfuração tenha as características reológicas ideais para um transporte eficiente de sólidos e manutenção de estabilidade no fundo do poço.

Com base no exposto, o presente estudo teve como objetivo avaliar o impacto da taxa de cisalhamento durante a fabricação do fluido de perfuração, além de analisar o efeito da adição de cal para estabilizar a emulsão. A pesquisa se concentrou em medir como essas variáveis influenciam as propriedades reológicas do fluido, a distribuição do tamanho das gotículas e a estabilidade da emulsão. Os resultados obtidos fornecem uma avaliação sobre como esses fatores afetam as características da emulsão em fluidos de perfuração.

METODOLOGIA

Foram preparadas duas amostras de emulsão, cada uma com volume de 250 mL, sendo uma formulada com 3,6 g de cal e a outra sem cal. A composição das emulsões e o procedimento de fabricação estão de acordo com o Manual de Fluidos da Petrobras (Petrobras, 2011). As amostras foram submetidas a diferentes taxas de cisalhamento, utilizando velocidades de agitação de 3000, 4000, 5000, 6000, 7000 e 8000 rotações por minuto (RPM) no dispersor Silverson L5M-A.

Fabricação das Emulsões

Emulsão com cal. Inicialmente, adicionou-se 145,0 mL de olefina; 5,0 g de emulsificante primário; 2,1 g de emulsificante secundário e metade da quantidade de cal hidratada (1,8 g) à mistura, que foi então agitada a 8000 RPM por uma hora. Após esse período, incorporou-se 97,5 mL de salmoura de NaCl à amostra, que foi submetida a 8000 RPM por mais duas horas. Por fim, adicionou-se o restante da cal e a mistura foi agitada novamente a 8000 RPM por mais duas horas, completando o processo.

Emulsão sem cal. Adicionou-se a mesma quantidade de olefina e emulsificantes à mistura, que foi agitada a 8000 RPM por uma hora. Após esse tempo, a salmoura de NaCl foi incorporada à amostra, que foi submetida a 8000 RPM por mais duas horas. Como a formulação não inclui cal, o processo foi finalizado após essa etapa, resultando na emulsão desejada.

Microscopia

A fim de analisar o comportamento e a distribuição das gotas, utilizou-se o microscópio Nikon® Eclipse E200 com ampliação de 40x. As imagens foram capturadas pela câmera PrimeCam®, acoplada ao microscópio e conectada a um computador para análise das imagens. Para cada amostra de fluido, foram obtidas três imagens distintas e aleatórias, com resolução de 1280x720px. Posteriormente, tratou-se as cores das figuras no software Adobe Illustrator para melhor visualização.

Reologia

As propriedades reológicas das emulsões fabricadas foram determinadas no reômetro Brookfield® R/S plus, com spindle CC3-40 e banho térmico acoplado Brookfield®, modelo TC-602, garantindo que as análises fossem realizadas

uniformemente a 30 ºC. A taxa de cisalhamento foi avaliada na faixa de 0 a 1000 s^{-1}. O modelo de Herschel-Bulkley, descrito pela Equação 1, foi ajustado de acordo com os dados experimentais obtidos conforme o método do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) (Arora, 2004).

$$\tau = \tau_0 + K(\gamma)^n \quad (1)$$

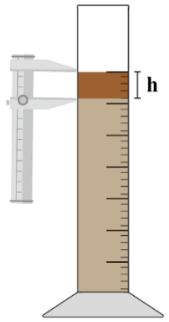
Em que:

K :	índice de consistência	$[Pa.s]$
n :	índice de potência ou comportamento	[-]
γ :	taxa de cisalhamento	$[s^{-1}]$
τ :	tensão cisalhante	$[Pa]$
τ_0 :	tensão limite de escoamento	$[Pa]$

Separação Gravitacional

Os ensaios de sedimentação foram realizados em provetas graduadas de 10 mL, nas quais a emulsão foi adicionada imediatamente após o término do cisalhamento na taxa escolhida. A altura (h) da fase menos densa foi aferida utilizando um paquímetro de incerteza 0,02 mm, como mostrado no esquema da Figura 1. Os dados foram coletados à temperatura ambiente por 120 min, com intervalos de 10 min entre as medidas. Além disso, ao final de uma semana, também foram coletados dados de h, com o objetivo de avaliar qualitativamente a influência da cal na estabilidade da emulsão.

Figura 1 – Metodologia para aferição da altura (h) da fase olefínica.



Estabilidade Elétrica

A aferição da estabilidade elétrica das emulsões foi realizada no Fann Electrical Stability Tester, modelo 23E, que contém dois eletrodos espaçados, permitindo o fluxo de corrente elétrica através da emulsão. A tensão imposta entre os eletrodos é aumentada até que uma quantidade pré-determinada de corrente passe pelo fluido. O valor dessa tensão de "quebra" da interface corresponde ao indicado no visor do equipamento.

Para os ensaios de estabilidade elétrica, foram feitas medidas no meio, utilizando o nível da sonda do medidor como referência, no fundo, a aproximadamente 1,0 cm de altura, e na região superficial da emulsão. Para cada velocidade de agitação foram coletadas 12 medidas de potencial elétrico da amostra, em diferentes posições do recipiente. Os dados de estabilidade elétrica apresentados para cada velocidade de agitação correspondem à média aritmética das medidas realizadas.

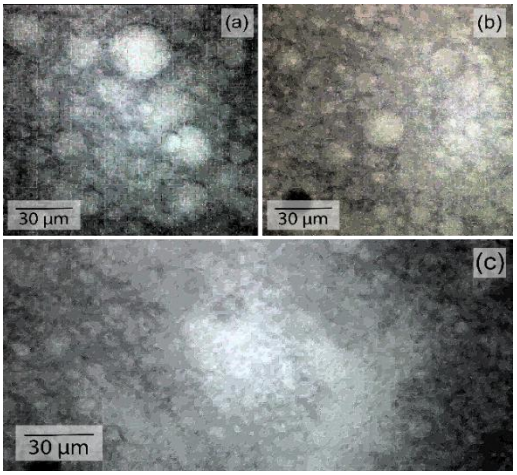
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microscopia

Após a preparação das emulsões, a primeira análise realizada foi a observação do fluido no microscópio. Esse teste qualitativo fornece uma base inicial para avaliar o grau de estabilidade da emulsão logo após a homogeneização. Em emulsões menos estáveis, há uma maior tendência à coalescência das gotas da fase dispersa, resultando no aparecimento de gotas maiores e em maior quantidade quando visualizadas no microscópio. Por outro lado, emulsões mais estáveis apresentam gotas menores, que só podem ser observadas em escalas maiores de ampliação. Em alguns casos, as limitações do aparato tecnológico disponível podem impedir a visualização dessas gotas de menor diâmetro.

A Figura 2 mostra as imagens obtidas no microscópio para a emulsão sem cal submetida a diferentes velocidades de agitação. É relevante destacar que, mesmo a baixas rotações, a emulsão com hidróxido apresentou resultados similares à emulsão sem cal em velocidades iguais ou superiores a 5000 RPM.

Figura 2 – Imagens em 40x da emulsão sem cal cisalhada a (a) 3000 RPM, (b) 4000 RPM e (c) 5000 RPM.



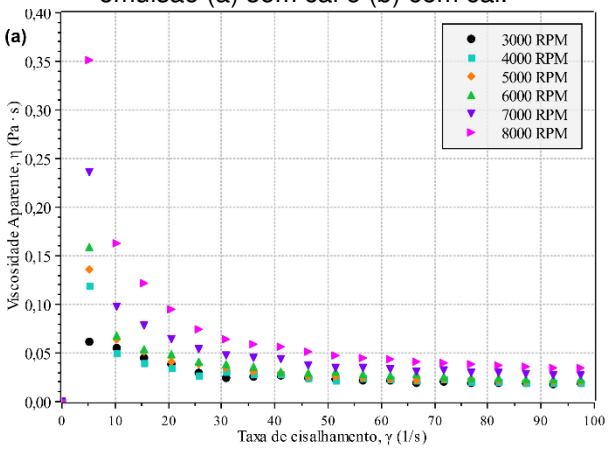
Verifica-se, a partir das imagens acima,

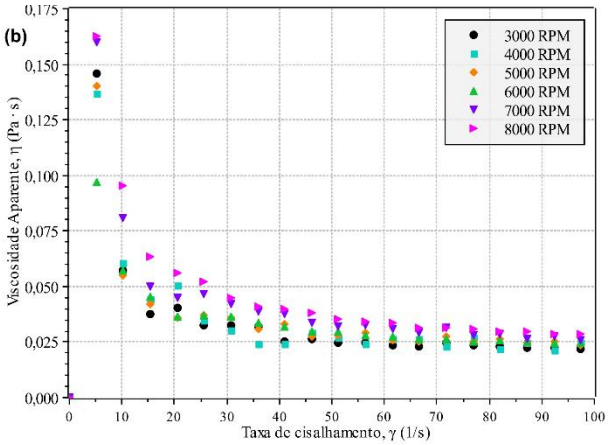
que a emulsão sem cal, quando submetida a baixas rotações, apresenta maior instabilidade e coalescência das gotas da fase dispersa. Gotas maiores podem ser facilmente identificadas nas Figuras 2 (a) e 2 (b). Com o aumento significativo da velocidade de rotação, as gotículas formadas atingem tamanhos que não podem ser identificados na escala de observação deste teste. Para o fluido preparado na presença de hidróxido, não foi possível observar gotas visíveis ou quantificáveis nessa faixa de ampliação, mesmo em baixas rotações. Nos casos de maior estabilidade de emulsão, visualizou-se no microscópio imagens semelhantes a Figura 2(c). Shaw (1975) sugere que compostos inorgânicos, quando adicionados a uma emulsão, podem influenciar as propriedades tensoativas da mistura, dificultando a coalescência das gotas e aumentando a estabilidade da emulsão, mesmo que não sejam adicionados com esse propósito. Os resultados apresentados neste trabalho indicam que isso ocorre com a emulsão inversa na presença de cal.

Reologia

A formulação de emulsões mais complexas do que as desenvolvidas neste trabalho têm como objetivo modificar parâmetros que influenciem o escoamento do fluido de uma determinada maneira, assim como a estabilidade da emulsão. Portanto, a análise da reologia das emulsões em função das modificações em seu processo de fabricação é essencial. A Figura 3 (a) apresenta a curva de viscosidade do fluido preparado sem a presença de cal hidratada, enquanto a Figura 3 (b) exibe o mesmo teste realizado com o fluido contendo cal.

Figura 3 – Curvas de viscosidade aparente para a emulsão (a) sem cal e (b) com cal.



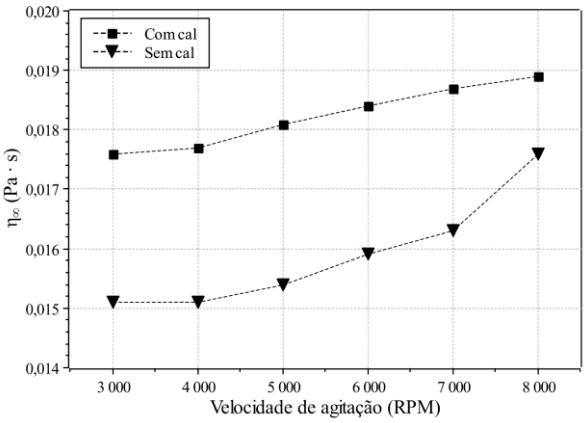


As imagens acima ilustram o comportamento típico de fluidos com tensão limite de escoamento em baixas taxas de cisalhamento. Na faixa de 0 a 100 s^{-1}, a emulsão apresenta elevada resistência ao escoamento em ambos os fluidos. Observa-se que o aumento da velocidade de mistura e, consequentemente, do cisalhamento durante a fabricação do fluido, resulta em uma intensificação da viscosidade da emulsão. Esse efeito ocorre devido ao aumento da estabilidade da emulsão, uma vez que, em rotações mais altas, a taxa de colisão entre as partículas da fase contínua e da fase dispersa se torna maior. Além disso, quanto maior a velocidade de agitação, maior a energia transmitida para a mistura, contribuindo para a formação de uma emulsão mais estável (Shaw, 1975).

Em altas taxas de cisalhamento, os fluidos apresentaram um comportamento linear, característico de fluidos newtonianos, com um índice de potência próximo de 1. Nessas condições, as emulsões tendem a atingir um valor único e constante de viscosidade, denominado η_∞ (Bird *et al.*, 2004).

A Figura 4 apresenta os valores numéricos desse parâmetro para cada amostra. Observa-se que, apesar da maior resistência ao escoamento em baixas taxas de cisalhamento, a emulsão sem cal apresentou menores valores de viscosidade em altas taxas. Além disso, o fluido sem a presença de hidróxido exibiu maiores discrepâncias no valor de η_∞ quando misturado a 3000 rpm e a 8000 rpm. Esse comportamento pode indicar que a presença de cal modifica a interação entre as partículas da emulsão, tornando o processo de preparo mais eficiente e resultando em uma emulsão mais estável, com menores variações entre diferentes velocidades de mistura. Esse efeito é evidenciado pela maior semelhança entre as curvas de viscosidade do fluido contendo cal, em comparação com aquelas da emulsão sem o leite de cal.

Figura 4 – Viscosidade a altas taxas de cisalhamento.



O modelo de Herschel-Bulkley é o mais indicado para descrever o comportamento de uma emulsão não linear com tensão limite de escoamento em função de parâmetros constantes. A Tabela 1 contém os dados obtidos a partir do ajuste GRG do modelo trabalhado para todos os fluidos. Ao analisar os resultados do índice de consistência, observa-se que o fluido sem cal apresenta menor resistência ao escoamento, uma vez que o valor de *K* é inferior ao do fluido com cal. Além disso, os fluidos mostram uma variação nos valores do índice de potência (n) em torno de 1, o que os caracteriza como emulsões com propriedades semelhantes às de um fluido de Bingham. Ou seja, para $\tau > \tau_0$, o comportamento da tensão do fluido segue uma relação linear, assim como ocorre com os fluidos newtonianos (Bird *et al.*, 2004).

É possível observar uma tendência de aumento na tensão limite de escoamento com o aumento da velocidade de rotação para o fluido sem cal. Na emulsão contendo hidróxido, a variação nos valores de τ_0 é mais sutil e segue uma tendência não proporcional ao aumento da velocidade de agitação.

Tabela 1 – Parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley para as emulsões confeccionadas.

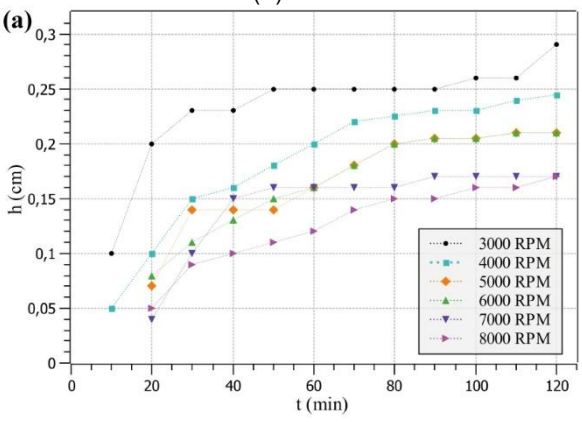
Velocidade de rotação (RPM)	τ_0		K		n		R^2	
	Com cal	Sem cal	Com Cal	Sem cal	Com cal	Sem cal	Com cal	Sem cal
3000	0,438	0,431	0,018	0,012	0,997	1,027	0,9999	0,9999
4000	0,519	0,517	0,017	0,012	1,002	1,034	0,9998	0,9999
5000	0,514	0,618	0,020	0,012	0,985	1,033	0,9998	0,9999
6000	0,506	0,768	0,020	0,012	0,981	1,038	0,9998	0,9998
7000	0,702	1,087	0,019	0,015	0,990	1,006	0,9998	0,9995
8000	0,852	1,580	0,020	0,018	0,985	0,982	0,9998	0,9993

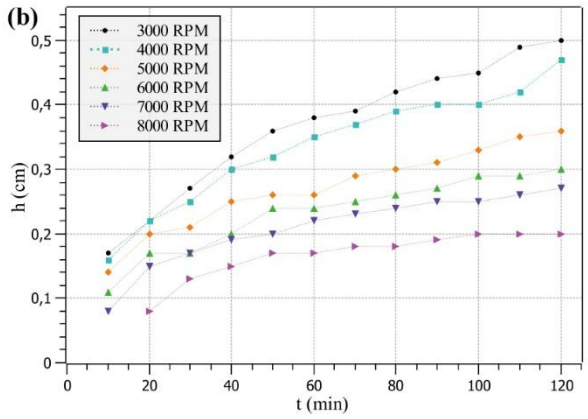
Separação Gravitacional

A separação gravitacional de partículas, decorrente da diferença de densidade entre as fases, é um indicativo de instabilidade em emulsões. Nas emulsões do tipo água-em-óleo (A/O), em que a fase dispersa tem densidade maior que o meio dispersante, os efeitos gravitacionais promovem a sedimentação da fase mais densa para o fundo do recipiente (Tadros, 2016).

Dessa forma, o monitoramento da altura da fase olefínica ao longo do tempo é um critério importante para avaliar a estabilidade das emulsões fabricadas. A Figura 5 contém os resultados dos testes de proveta para as emulsões com e sem adição de cal.

Figura 5 – Avaliação de h para emulsão (a) com cal (b) sem cal.





No gráfico, fica evidente que um aumento da velocidade de agitação aplicada às emulsões promove uma redução na altura da fase menos densa, independentemente do teor de cal. Por outro lado, a emulsão com cal exibe um comportamento geral mais estável do que a emulsão sem cal, pois, para iguais velocidades de agitação, os valores de h (cm) encontrados para a emulsão com cal foram menores.

Caenn *et al*. (2011) indicam que a taxa de sedimentação de um sistema emulsionado pode ser descrita como a velocidade terminal de partículas no regime de Stokes, representada na Equação 2.

$$v_{stokes} = \frac{(\rho_2 - \rho_1) g d^2}{18\,\eta} \qquad (2)$$

Em que:

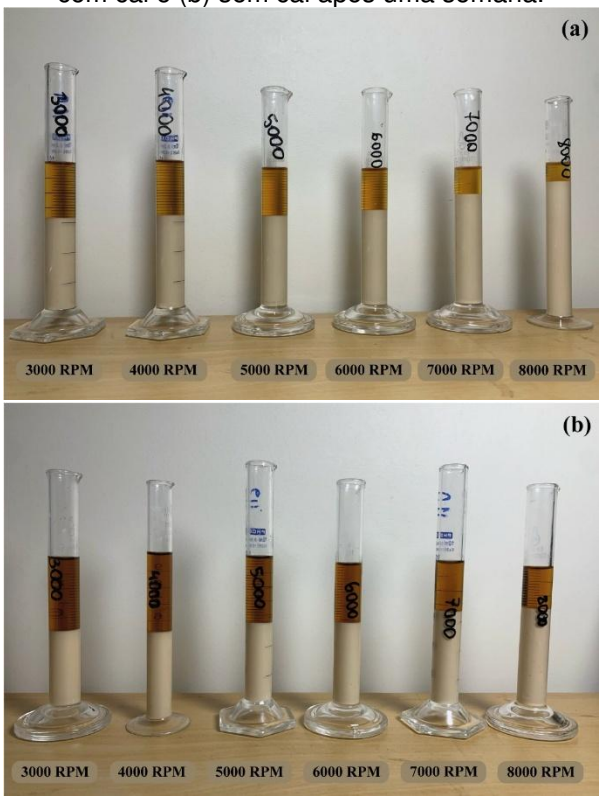
v_{stokes}:	velocidade de sedimentação	[m/s]
ρ_2:	densidade da fase dispersa	[kg/m^3]
ρ_1:	densidade da fase contínua	[kg/m^3]
g:	aceleração gravitacional	[m/s^2]
d:	diâmetro da gota	[m]
η:	viscosidade aparente do meio	[Pa.s]

Conforme a Equação 2, uma diminuição na viscosidade do meio implica em um acréscimo na velocidade de sedimentação. Nos ensaios de reologia a altas taxas de cisalhamento, constatou-se que a emulsão sem cal possui menor viscosidade em relação a emulsão com adição de cal. Com isso, segundo a relação apresentada para velocidade de Stokes, esperava-se maior velocidade de sedimentação na emulsão sem cal, de menor viscosidade. Outro fator que corrobora para um aumento na taxa de sedimentação é o fenômeno de coalescência das gotas, indicativo da instabilidade da emulsão, que faz com que o diâmetro médio das gotas seja elevado e, consequentemente, a velocidade de sedimentação seja maior que na emulsão com cal.

A cal hidratada, nome convencional para o hidróxido de cálcio, é um dos alcalinizantes mais utilizados na formulação de fluidos de perfuração. Segundo a Petrobras (2011), o hidróxido de cálcio propicia a saponificação dos ácidos graxos presentes nos emulsificantes e os sabões cálcicos formados são bons emulsionantes, ao contrário dos ácidos graxos não saponificados. Assim, uma emulsão formulada com alto teor de cal consegue superar os efeitos de oxidação dos emulsificantes e manter a estabilidade de interação entre as fases contínua e dispersa.

A influência da formação do sabão de cal na estabilidade de sistemas emulsionados fica ainda mais evidente após uma semana, assim como apresentado na Figura 6. Depois desse tempo, a emulsão sem cal apresentou aumento considerável na altura da fase olefínica. Além disso, nessas amostras foi possível observar a presença de grandes gotas na região inferior das provetas, as quais são provavelmente resultados do fenômeno de coalescência.

Figura 6 – Testes de proveta para emulsão (a) com cal e (b) sem cal após uma semana.



Devido a limitações do laboratório, não foi possível utilizar provetas do mesmo fabricante para todos os ensaios. Na prática, isso implica em imprecisões na medição de h, já que as provetas têm alturas e diâmetros diferentes entre si. Para

contornar esse problema e comprovar a validade dos testes realizados, foram calculadas as frações de fase olefínica para cada velocidade de rotação, com e sem a adição de cal.

Os resultados estão dispostos na Tabela 2. É notória a influência das variáveis velocidade de agitação e teor de cal na estabilidade de emulsões. Os valores apresentados em ambas as amostras indicam redução na altura e fração da fase olefínica com um aumento da agitação e taxa de cisalhamento. Além disso, para todas as velocidades de agitação analisadas, as frações de fase olefínica na emulsão sem adição de cal são consideravelmente maiores que na emulsão com teor de cal.

Tabela 2 – Altura e fração da fase olefínica para emulsão com cal e sem cal após uma semana.

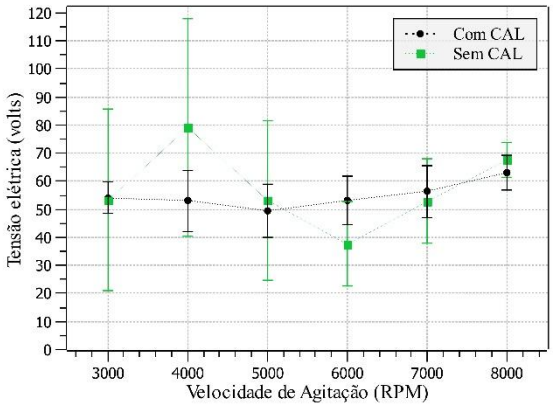
Velocidade de Rotação (RPM)	COM CAL		SEM CAL	
	h (cm)	Fração fase olefínica (%)	h (cm)	Fração fase olefínica (%)
3000	3,15	38,0	4,06	50,3
4000	3,15	38,0	4,47	46,8
5000	2,88	35,7	3,9	47,0
6000	2,46	30,5	3,5	43,4
7000	1,64	20,3	2,9	35,0
8000	1,19	12,5	2,46	30,5

Estabilidade Elétrica

A medida de estabilidade elétrica de emulsões possui algumas particularidades. Segundo Ali *et al.* (1987), os resultados desses testes dependem de uma série de variáveis: concentração do emulsificante, razão óleo/água, densidade da lama e outras alterações na composição da mistura. Teoricamente, quanto maior o valor bruto de potencial elétrico aplicado, maior a estabilidade da emulsão. Entretanto, de acordo com a Petrobras (2011), as medidas obtidas não são precisas por diversos fatores, que incluem a baixa repetibilidade dos ensaios, as condições das baterias do equipamento, a impossibilidade de se fazer os testes nas condições de poço, entre outros. Ainda assim, apesar de todos os problemas, a experiência de campo mostra que o acompanhamento contínuo da tendência de variação da estabilidade elétrica é um bom indicativo do comportamento da emulsão ao longo da perfuração do poço.

Assim, os ensaios de estabilidade levaram em consideração todas as variáveis descritas. Os resultados estão dispostos na Figura 7, que contém as médias aritméticas das 12 medidas com seus respectivos desvios-padrões, para cada velocidade de rotação.

Figura 7 – Avaliação da estabilidade elétrica das emulsões com e sem adição de cal



No conjunto de dados da emulsão com cal, percebe-se maior estabilidade, comprovada pelos menores desvios-padrões entre as medidas. Em contrapartida, a emulsão sem teor de cal apresentou maiores variações nos valores brutos de tensão elétrica, evidenciadas pelos mais altos desvios entre as medidas. Ainda segundo a Petrobras (2011), o ideal é que a estabilidade elétrica aumente, ou ao menos se mantenha constante ao longo da perfuração. Portanto, em um cenário real, a interpretação de dados similares aos da emulsão sem cal indicaria uma necessidade de tratamento do fluido de perfuração.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que a adição de hidróxido de cálcio na formulação das emulsões inversas é fundamental para garantir sua estabilidade. Nos ensaios de microscopia, a emulsão sem cal apresentou indícios de coalescência das gotas, enquanto na emulsão com cal as gotas tiveram diâmetro reduzido, dificultando sua visualização no microscópio. A análise reológica das emulsões inversas de base olefínica revelou que a presença de cal hidratada influencia significativamente a estabilidade e a viscosidade do fluido. Ambos os fluidos apresentaram tensão limite de escoamento, sendo que esse parâmetro foi consideravelmente maior na emulsão sem cal. Além disso, a emulsão sem hidróxido apresentou menor viscosidade em altas taxas de cisalhamento e maiores variações no parâmetro η_∞ para diferentes velocidades de mistura, sugerindo que a presença de cal favorece uma estruturação mais estável da emulsão.

Por fim, nos testes de separação gravitacional, verificou-se que a emulsão contendo cal apresentou maior resistência à sedimentação da fase dispersa ao longo do tempo, evidenciada

pela menor altura da fase olefínica após uma semana de repouso. De forma análoga, a análise da estabilidade elétrica reforçou esses achados, demonstrando menor variação nos valores de potencial elétrico para os fluidos contendo cal. Esse resultado indica que a emulsão com cal possui uma estrutura mais robusta e menos suscetível a variações nas condições de operação. Em contrapartida, a emulsão sem cal apresentou oscilações mais significativas, sugerindo maior instabilidade ao longo do tempo.

AGRADECIMENTOS

À Petrobras e ao Cenpes, pelo fornecimento dos recursos essenciais para o desenvolvimento e a conclusão deste trabalho. Ao Ministério da Educação (MEC), pelo apoio por meio da concessão de bolsas aos alunos autores participantes do Programa de Educação Tutorial (PET) Engenharia Química - UFU.

REFERÊNCIAS

ALI, A.; SCHMIDT, D. D.; HARVEY, J. **Investigation of the electrical stability test for oil muds.** SPE/IADC Paper 16077, Drill. Conf. March 15-18, New Orleans LA, 1987.

ARORA, J. S. **Introduction to optimum design**. Elsevier Academic Press, San Diego, California, 2004.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**, 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; E GRAY, G. R. **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids: Seventh Edition**. Elsevier Inc, 2016.

ENRIQUEZ-RAMIREZ, A. **Developing novel high performance to drilling muds for applications in high pressure and high temperature oil wells**. Durham University, Durham, 2019.

FORNASIER, F. C.; CAMPO, M.; DJURIC, A.; OBANDO, H. D. M. **Designing environmentally conforming drilling fluids: Challenges and considerations in Latin America.** SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Society of Petroleum Engineers, 2017.

FRIAÇA, F. G. **Estabilidade e reologia de emulsões inversas de olefina linear com soluções saturadas de NaCl e CaCl2.** 2020. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

LANDFESTER, K.; SCHORK, F. J.; KUSUMA, V. A. **Particle size distribution in miniemulsion polymerization**. 2003. CR. Chim. 6, 1337–1342.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento dos fluidos: ênfase na indústria do petróleo**. Interciência, 2002.

OGP/IPIECA. **Drilling fluids and health risk management: A guide for drilling personnel, managers and health professionals in the oil and gas industry.** OGP, 2009. 60 p. (OGP Report, n. 396).

PETROBRAS**. Manual de Fluidos/Engenharia de Poços/Petrobras.** 1. ed. Rio de Janeiro: Petróleo Brasileiro S.A., 2011.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. E. Blücher, 1975.

TADROS, T. F. **Emulsions: Formation, Stability, Industrial Applications**. Berlin: De Gruyter, 2016.

TIAN, Y.; ZHOU, J.; HE, C.; HE, L.; LI, X.; SUI, H. **The Formation, Stabilization and Separation of Oil–Water Emulsions: A Review**. *Processes*, v. 10, n. 4, 1 abr. 2022.

PROCESSAMENTO DE EXTRATO AQUOSO DE ALFAVACA-CRAVO (*OCIMUM GRATISSIMUM* L.) POR ULTRAFILTRAÇÃO

[1] Kristopher R. Dorneles, [2] Vicelma L. Cardoso e [2] Miria H. M. Reis

[1] Discente do curso de Doutorado Acadêmico em Engenharia Química da UFU
[2] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: miria@ufu.br

RESUMO. Alfavaca-cravo (*Ocimum gratissimum* L.) é uma planta medicinal com teor significativo de ácidos fenólicos e flavonoides, com potencial aplicação farmacêutica e cosmética. Este estudo teve como objetivo obter um extrato aquoso das folhas de alfavaca-cravo, rico em compostos bioativos, e aplicar a ultrafiltração para clarificar o extrato obtido. A concentração de compostos fenólicos somou 320,29 ± 1,82 mg_{EAG} g^{-1} e a concentração de ácido rosmarínico no extrato foi de 22,18 ± 0,16 mg g^{-1}. O processo de filtração com uma membrana de polietersulfona de 10 kDa foi eficiente para produzir um permeado claro, com redução de 64% de sólidos totais e 84% de turbidez. A retenção dos compostos fenólicos foi da ordem de 77%. Portanto, a ultrafiltração figura como uma alternativa apropriada para recuperar biomoléculas do extrato de alfavaca-cravo.

Palavras-Chave: ácido rosmarínico, clarificação, compostos fenólicos, filtração com membrana.

INTRODUÇÃO

O interesse por plantas aromáticas e medicinais para obtenção de produtos alimentícios e farmacêuticos é crescente. A alfavaca-cravo (*Ocimum gratissimum* L.) tem sido reconhecida como potencial fonte de compostos benéficos à saúde, como ácidos fenólicos, flavonoides e terpenos (Mulugeta *et al.*, 2024; de Souza *et al.*, 2021). Esta espécie é encontrada em áreas tropicais e é usada como condimento e no preparo de chás. Na medicina tradicional, a planta é utilizada no tratamento de tosse, febre e infecções fúngicas (Venuprasad *et al.*, 2014).

O processo de extração é uma etapa crítica para a obtenção de fitoquímicos de interesse. Nesse processo, o uso de solventes sustentáveis é incentivado não só pelas demandas ambientais como também pela economia do processo (Yang *et al.*, 2025).

Os processos de concentração e purificação também influenciam diretamente na qualidade e na estabilidade dos extratos vegetais (Santos *et al.*, 2020). Os processos de separação por membranas podem ser aliados na clarificação e concentração de extratos aquosos, por reduzir o teor de sólidos e a turbidez, sem comprometer as propriedades funcionais dos extratos ou gerar muitos resíduos (Balyan *et al.*, 2019; Bindes *et al.*, 2019).

Embora aplicados para sucos e chás comerciais, os processos com membranas não são amplamente investigados para clarificação de extratos de plantas medicinais. Este trabalho buscou produzir um extrato das folhas de *O. gratissimum* L. e aplicar um processo de ultrafiltração para clarificar este extrato. Neste sentido, a avaliação das características do extrato antes e depois da filtração foi essencial.

METODOLOGIA

Coleta de material

Folhas de *O. gratissimum* L. foram coletadas na cidade de Morrinhos – GO, no período da manhã. O material foi seco em temperatura ambiente por 7 dias, triturado em processador de alimentos e armazenado em sacos de polietileno escuro.

A distribuição do tamanho de partícula das folhas secas foi verificada por análise dinâmica de imagens (Retsch CamSizer P4).

Extração aquosa

A extração dos compostos fenólicos das folhas de *O. gratissimum* L. seguiu a metodologia de Dorneles *et al.* (2025), onde água destilada foi utilizada como solvente. O processo foi operado com concentração de material seco de 10 g L^{-1},

temperatura de 75 ºC, agitação magnética (IKA C-MAG HS 7) de 500 rpm e tempo de 120 min.

O extrato bruto foi pré-tratado por filtração em peneira, para retirar partículas grosseiras, e centrifugação (Beckman Coulter Avanti J25) a 8000 rpm por 20 min, para retirar partículas finas.

Filtração do extrato aquoso

A filtração do extrato aquoso bruto foi realizada com uma membrana plana de ultrafiltração de polietersulfona (Microdyn-Nadir® UP010 P). A membrana possuía um *molecular weight cut-off* (MWCO) de 10 kDa e uma área de filtração de 3,8 x 10^{-3} m^2.

O sistema de filtração era composto por uma bomba helicoidal (Netzsch NEMO), um manômetro, um módulo de filtração em aço inox com a membrana acoplada, uma válvula agulha, além de mangueiras e conectores pneumáticos.

Os ensaios de filtração foram realizados em operação *cross-flow*, temperatura ambiente e 5,0 bar de pressão transmembrana. Antes da filtração, a membrana foi compactada a 6,0 bar por 60 min, e a permeabilidade hidráulica da membrana foi avaliada pela medida do fluxo de água a diferentes valores de pressão transmembrana.

Análises físico-químicas

As correntes de alimentação e de permeado foram analisadas quanto a sólidos totais, turbidez, conteúdo de compostos fenólicos totais (TPC) e presença dos ácidos rosmarínico e sinapínico, como indicado na metodologia de Dorneles *et al.* (2025).

Para a determinação de sólidos totais, as amostras foram secas a 105 ºC por 24 h e pesadas antes e depois da secagem. Para a medida de turbidez, um turbidímetro portátil (MS Tecnopon TB-1000) calibrado foi utilizado. A análise de TPC seguiu o método colorimétrico de Folin-Ciocalteu, onde 150 µL de extrato diluído, 150 µL de reagente Folin-Ciocalteu 50% (v/v) e 2700 µL de solução aquosa de carbonato de sódio 0,26 mol L^{-1} foram misturados. A mistura foi levada para leitura em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV 1280) a 725 nm após 30 min de reação no escuro. Os resultados foram expressos em massa de equivalentes de ácido gálico por massa de extrato seco (mg_{EAG} g^{-1}).

A quantificação dos dois ácidos fenólicos foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência (Shimadzu LC-20AT Prominence). A separação foi feita em uma coluna de fase reversa C18 (Supelco Analytical Discovery® HS, 250 x 4,6 mm, 5 µm) a 30 ºC. A vazão foi ajustada em 1,0 mL min^{-1}, o volume de injeção em 10 µL e o comprimento de onda de detecção em 330 nm. As fases móveis usadas foram 0,1% (v/v) de ácido fosfórico em água (A) e 0,1% (v/v) de ácido fosfórico em metanol (B), seguindo o gradiente: 40 – 50% de B de 0 a 25 min, 50 – 40% de B de 25 a 26 min, e 40% de B isocrático de 26 a 32 min para recondicionar a coluna. As curvas de padrões foram elaboradas na faixa de 0,1 a 100 mg L^{-1} para o ácido sinapínico e 0,5 a 100 mg L^{-1} para o ácido rosmarínico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo a distribuição do tamanho de partícula, os tamanhos equivalentes D_{10}, D_{50} e D_{90} das folhas de *O. gratissimum* L. secas e trituradas valiam 0,769 mm, 1,956 mm e 3,517 mm, respectivamente. O tamanho de partícula é uma das variáveis que influencia o processo de extração. Maiores rendimentos da extração podem ser obtidos com uso de partículas menores, devido à maior área superficial disponível na matriz vegetal (Jovanović *et al.*, 2017). Neste estudo, partículas com dimensão aproximada de 2 mm foram utilizadas nas extrações.

As características físico-químicas do extrato aquoso bruto (corrente de alimentação) são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características do extrato de *O. gratissimum* L. antes e depois da filtração

Parâmetro	Alimentação	Permeado
Sólidos totais (%)	0,230 ± 0,038	0,083 ± 0,026
Turbidez (NTU)	29,5 ± 2,1	4,7 ± 0,1
TPC (mg_{EAG} g^{-1})	320,29 ± 1,82	74,30 ± 1,75
Conc. de ácido rosmarínico (mg g^{-1})	22,18 ± 0,16	10,53 ± 0,07
Conc. de ácido sinapínico (mg g^{-1})	2,13 ± 0,32	0,12 ± 0,02

Fonte: os autores

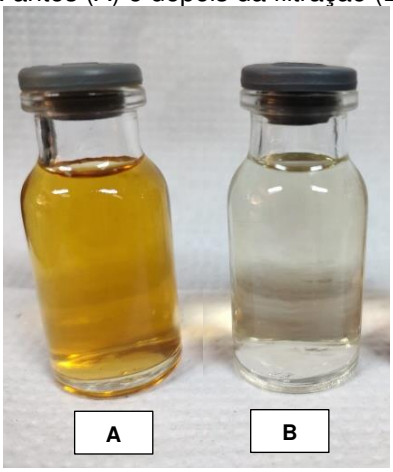
Anusmitha *et al.* (2022) reportaram uma valiosa concentração de compostos bioativos em espécies do gênero *Ocimum*, variando de 229,8 ± 8,8 a 246,2 ± 8,0 mg_{EAG} g^{-1}, faixa levemente inferior aos resultados obtidos neste trabalho. Os autores também trabalharam com extração aquosa, porém em menor tempo e maior proporção sólido-líquido.

Quanto à presença dos ácidos fenólicos, a literatura reporta alta concentração de ácido rosmarínico em espécies da família Lamiaceae, como hortelã, alecrim e sálvia (Chaowuttikul *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2004). O cheiro acentuado das folhas de *O. gratissimum* L. pode ser associado à concentração de ácido rosmarínico na espécie (Liu *et al.*, 2013). O ácido sinapínico, por sua vez, está muito presente em temperos, cítricos e ervas da medicina tradicional (Pandi e Kalappan, 2021).

Anteriormente à filtração, a membrana foi caracterizada quanto à permeabilidade. Água ultrapura foi filtrada através da membrana na faixa de pressão de 0,5 a 6,0 bar e a permeabilidade resultante foi de 23,70 ± 1,63 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}.

A aplicação do processo de ultrafiltração resultou em um extrato clarificado, como é ilustrado na Figura 1. O fluxo final de permeado foi de 28,73 ± 0,17 L h^{-1} m^{-2}. As características físico-químicas do extrato após o processo de ultrafiltração (corrente de permeado) também são apresentadas na Tabela 1.

Figura 1 – Amostras do extrato de *O. gratissimum* L. antes (A) e depois da filtração (B)



Fonte: os autores

A ultrafiltração removeu 64% de sólidos totais e reduziu a turbidez em 84%. Ferreira *et al.* (2021) reportaram índices similares para redução de sólidos e de turbidez no processamento de suco. O fator de retenção de TPC da membrana de 10 kDa foi de 77%. Miguel *et al.* (2024) reportaram retenção de 62% de compostos fenólicos de extrato de sementes de urucum para o mesmo tipo de membrana.

O processo de ultrafiltração reteve cerca de 94% do ácido sinapínico, enquanto foi percebida a retenção de 52% do ácido rosmarínico. No caso dos fitoquímicos, o fator de retenção pode ser associado não só à massa molecular como à interação entre os compostos. O permeado conta com uma grande quantidade de ácido rosmarínico, que pode ser direcionado para aplicações que demandem maior pureza, mas não excluam a presença de outros compostos. O processo de recuperação ou enriquecimento de compostos bioativos na correntes filtradas pode ser beneficiado pela associação de microfiltração e ultrafiltração, em processos sequenciais, bem como do aprimoramento da seletividade da membrana.

CONCLUSÃO

Compostos fenólicos das folhas de *O. gratissimum* L. foram recuperados por extração aquosa e processo de ultrafiltração. O extrato aquoso apresentou um teor considerável de fitoquímicos. A ultrafiltração foi eficiente para clarificar e purificar o extrato de alfavaca-cravo, reduzindo a quantidade de sólidos totais e de turbidez. O ácido rosmarínico estava presente em grande quantidade no permeado. Caso este seja o ácido fenólico de interesse, sua recuperação pode ser melhorada por processos sequenciais de filtração. Por fim, este estudo contribuiu para reconhecimento e valorização de uma planta medicinal e para uma aplicação eficiente dos processos com membranas.

AGRADECIMENTOS

Os autores reconhecem o apoio das agências de fomento (CAPES, CNPq e FAPEMIG) na execução da pesquisa.

REFERÊNCIAS

ANUSMITHA, K. M.; ARUNA, M.; JOB, J. T.; NARAYANANKUTTY, A.; PB, B.; RAJAGOPAL, R.; ALFARHAN, A.; BARCELO, D. Phytochemical analysis, antioxidant, anti-inflammatory, anti-genotoxic, and anticancer activities of different Ocimum plant extracts prepared by ultrasound-assisted method. Physiological and Molecular Plant Pathology, v. 117, n. November 2021, p. 101746, 2022.

BALYAN, U.; VERMA, S. P.; SARKAR, B. Phenolic compounds from Syzygium cumini (L.) Skeels leaves: Extraction and membrane purification. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, v. 12, n. November 2018, p. 43–58, 2019.

BINDES, M. M. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M.; BOFFITO, D. C. Maximisation of the polyphenols extraction yield from green tea leaves and sequential clarification. Journal of Food Engineering, v. 241, n. August 2018, p. 97–104, 2019.

CHAOWUTTIKUL, C.; PALANUVEJ, C.; RUANGRUNGSI, N. Quantification of chlorogenic acid, rosmarinic acid, and caffeic acid contents in selected thai medicinal plants using RP-HPLC-DAD. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 56, 2020.

DE SOUZA, T. C. L.; DA SILVEIRA, T. F. F.;

RODRIGUES, M. I.; RUIZ, A. L. T. G.; NEVES, D. A.; DUARTE, M. C. T.; CUNHA-SANTOS, E. C. E.; KUHNLE, G.; RIBEIRO, A. B.; GODOY, H. T. A study of the bioactive potential of seven neglected and underutilized leaves consumed in Brazil. Food Chemistry, v. 364, n. May, p. 130350, 2021.

DORNELES, K. R.; ROCHA, A. C. DA; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Recovery of health-promoting phenolic compounds from clove basil (Ocimum gratissimum L.) by aqueous extraction and ultrafiltration. Food and Bioproducts Processing, v. 149, p. 392–400, 1 jan. 2025.

FERREIRA, F. B.; MAGALHÃES, F. DE S.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Enhanced conditions to obtain a clarified purple araça (Psidium myrtoides) fruit extract. Journal of Food Process Engineering, v. 44, n. 1, p. 1–10, 2021.

JOVANOVIĆ, A. A.; ĐORĐEVIĆ, V. B.; ZDUNIĆ, G. M.; PLJEVLJAKUŠIĆ, D. S.; ŠAVIKIN, K. P.; GOĐEVAC, D. M.; BUGARSKI, B. M. Optimization of the extraction process of polyphenols from Thymus serpyllum L. herb using maceration, heat- and ultrasound-assisted techniques. Separation and Purification Technology, v. 179, p. 369–380, maio 2017.

LIU, J.; WAN, Y.; ZHAO, Z.; CHEN, H. Determination of the content of rosmarinic acid by HPLC and analytical comparison of volatile constituents by GC-MS in different parts of Perilla frutescens (L.) Britt. Chemistry Central Journal, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2013.

MIGUEL, K. B.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Concentration of Pigments and Health-Promoting Bioactive Compounds from Annatto Seeds by Ultrafiltration. Waste and Biomass Valorization, v. 15, n. 1, p. 127–137, 1 jan. 2024.

MULUGETA, S. M.; PLUHÁR, Z.; RADÁCSI, P. Phenotypic Variations and Bioactive Constituents among Selected Ocimum Species. Plants, v. 13, n. 1, 1 jan. 2024.

PANDI, A.; KALAPPAN, V. M. Pharmacological and therapeutic applications of Sinapic acid—an updated review. Molecular Biology Reports, v. 48, n. 4, p. 3733–3745, 14 abr. 2021.

SANTOS, L. F. DOS; VARGAS, B. K.; BERTOL, C. D.; BIDUSKI, B.; BERTOLIN, T. E.; SANTOS, L. R. DOS; BRIÃO, V. B. Clarification and concentration of yerba mate extract by membrane technology to increase shelf life. Food and Bioproducts Processing, v. 122, p. 22–30, 2020.

VENUPRASAD, M. P.; KUMAR KANDIKATTU, H.; RAZACK, S.; KHANUM, F. Phytochemical analysis of Ocimum gratissimum by LC-ESI-MS/MS and its antioxidant and anxiolytic effects. South African Journal of Botany, v. 92, p. 151–158, 2014.

WANG, H.; PROVAN, G. J.; HELLIWELL, K. Determination of rosmarinic acid and caffeic acid in aromatic herbs by HPLC. Food Chemistry, v. 87, n. 2, p. 307–311, 2004.

YANG, W.; WANG, R.; WANG, L.; TAN, Z. Switchable deep eutectic solvents for the extraction of phlorizin and trilobatin from sweet tea (Lithocarpus litseifolius (Hance) Chun). Separation and Purification Technology, v. 356, p. 129898, abr. 2025.

ADSORÇÃO DE PARACETAMOL A PARTIR DE BIOCARVÃO DA CASCA DE CAFÉ MODIFICADO COM SURFACTANTE

[1] Raphael V. de Paiva, [2] Arlley de B. M. Sousa e [3] Renata N. da Cunha

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química, Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM)
[2] Discente do curso de mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Uberlândia (UFU)
[3] Professora do Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM)

[1,3] Centro Universitário de Patos de Minas. Rua Major Gote, 808 - Caiçaras, Patos de Minas - MG, 38702-054
[2] Universidade Federal de Uberlândia. Rua Vereador Chico Filgueira, 33 - Caiçaras, Patos de Minas - MG, 38702-178

e-mail: raphaelvp@unipam.edu.br

RESUMO. A presença de micropoluentes orgânicos em ambientes aquáticos e a preocupação no desenvolvimento de adsorventes de baixo custo são desafios para a sustentabilidade ambiental. Este estudo teve o objetivo de analisar a remoção de paracetamol por meio da utilização de biocarvão sintetizado a partir da casca de café. A síntese ocorreu por pirólise lenta em mufla a 259°C por 105 min, sob taxa de aquecimento de 5°C/min; a modificação foi realizada por meio de impregnação com o surfactante dodecilsulfato de sódio. No processo de adsorção de paracetamol (100 mg/L), avaliou-se a influência do pH (2,05 a 11,95) e da dosagem de adsorvente (2,93 a 17,07 g/L) nas respostas de eficiência de remoção e quantidade adsorvida. O paracetamol foi mais bem adsorvido em meio ácido e com altas dosagens de adsorvente. A modificação com surfactante indicou melhora na remoção máxima de 25 para 40%. Utilizando metodologia de superfície de resposta foram gerados modelos de regressão com bom ajuste ($R^2 \geq 0,85$).

Palavras-Chave: resíduos agroindustriais, contaminantes orgânicos, pirólise lenta, adsorção em batelada.

INTRODUÇÃO

Os fármacos são utilizados pela população em grande escala e o uso destes medicamentos acarreta a geração de efluentes com micropoluentes, que representam riscos à saúde e ao meio ambiente. Com o avanço da tecnologia e o aumento da conscientização sobre os danos ambientais, tem ocorrido uma crescente atenção aos impactos dessas substâncias provenientes de medicamentos. Estudos têm se dedicado a investigar métodos eficazes para mitigar o impacto desses contaminantes orgânicos (Martucci *et al.,* 2012; Hubetska *et al.,* 2019).

Esses medicamentos, que incluem analgésicos, antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios sintéticos, entre outros, apresentam riscos tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente. Tais substâncias são um risco, pois são substâncias que reagem diretamente no sistema endócrino dos seres vivos, além de possuírem caráter cumulativo. Além disso, devido à sua estrutura semelhante à de hormônios, essas substâncias podem interferir e alterar as funções fisiológicas dos organismos, influenciando na produção de hormônios do mesmo (Gore *et al.,* 2014; Corrêa, 2018).

O paracetamol é um dos medicamentos mais utilizados no mundo, pelo seu caráter analgésico e antitérmico. Além disso, a aquisição deste medicamento é feita sem necessidade prescrição médica, ou seja, sua venda é livre e de fácil acesso, resultando em amplo consumo deste por parte da população, o que eleva sua presença na água e em efluentes. Logo, é fundamental o desenvolvimento de novos métodos eficazes para remover esse micropoluente (Yang *et al.,* 2008).

Existem diversas tecnologias voltadas para tratamento de efluentes, incluindo aquelas estudadas para o setor farmacêutico. Uma abordagem que tem recebido considerável atenção é a remoção de fármacos por meio da adsorção, que consiste na atração de partículas de um fluido para uma superfície sólida e porosa. A adsorção com materiais alternativos, produzidos a partir de resíduos orgânicos, é considerada uma técnica eficaz para a remoção de contaminantes. Esse método se destaca por seu baixo custo e pela simplicidade operacional (Costa *et al*., 2015).

Diante disso, o objetivo deste estudo foi investigar a aplicabilidade da casca de café como um bioadsorvente na forma de carvão, direcionado para a remoção em batelada de paracetamol, em função de parâmetros como pH e dosagem de adsorvente. Essa abordagem representa uma alternativa viável devido à alta disponibilidade desse resíduo agroindustrial, considerando a grande quantidade de cascas de café geradas no Brasil, país que se situa como o maior produtor e exportador de café (CONAB, 2023).

METODOLOGIA

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia Química do Centro Universitário de Patos de Minas (UNIPAM). O resíduo de café (constituído majoritariamente por casca e pergaminho, previamente desidratados) foi fornecido pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU, *campus* Patos de Minas) e armazenado em embalagens plásticas de polipropileno, vedadas e sob abrigo de luz até sua utilização.

Para a análise dos resultados obtidos pelos ensaios descritos foi utilizado o software Statistica® (StatSoft®, versão 12.5.192.0).

Preparo e síntese dos biocarvões

Os resíduos de café foram triturados em liquidificador de alta rotação (Metvisa®, LAR2127CC5). Em seguida, foram peneirados nas peneiras tipo Tyler (ISSO 3310/1) na faixa granulométrica entre 500 e 1000 µm.

Após o peneiramento, foi realizada a síntese direta do biocarvão (T1), em que foram utilizados 30 g de resíduo peneirado, depositados em cadinho de porcelana e levados a forno tipo mufla (Zezimaq®, 2000G/DI). Foi sintetizado ainda um biocarvão modificado com surfactante (T2), em que 30 g do resíduo foram previamente impregnados com uma solução de dodecilsulfato de sódio (SDS) a 1% (m/V) na proporção biomassa:solução de 1:10, seguido de agitação por 1 h e secagem da mistura em estufa a 105°C por 24 h (Sousa, 2022).

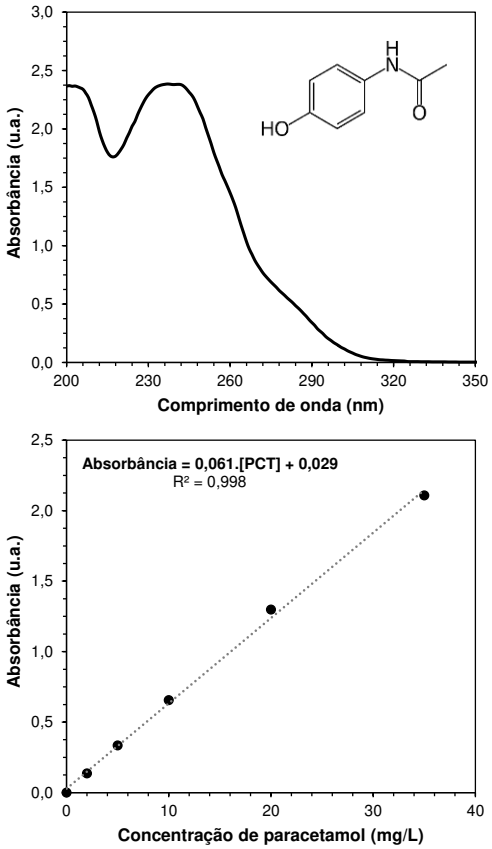
Para ambos os tratamentos, a pirólise lenta foi operada sob uma taxa de aquecimento de 5ºC/min (Setter *et al*., 2020), na temperatura de 259°C e tempo de residência de 105 min.

Após a síntese, as amostras de biocarvão (T1 e T2), foram submetidas a um tratamento para limpeza dos poros, removendo a matéria orgânica residual que não foi convertida em carvão. Para tanto, os materiais foram dispostos com água deionizada (1:10 m/V) em banho ultrassônico (Quimis®, Q33502) a 40 kHz por 30 min e em seguida lavados com quantidades iguais (1:10 m/V) de soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico a 1 mol/L. Após filtração, o sólido retido foi levado à secagem em estufa por 24 h a 105°C, para posterior moagem e peneiramento em peneira com abertura de 150 µm.

Condições de análise do paracetamol

Antes de ser utilizado nos ensaios de adsorção, o paracetamol (Anqiu Lu'an Pharmaceutical®, China), foi analisado em relação ao seu espectro na região do UV-Vis. Esse procedimento teve como objetivo identificar o pico de absorção luminosa e o comprimento de onda mais adequado, junto da curva de calibração.de acordo com a Figura 1.

Figura 1 – Espectro UV-Vis e curva de calibração para o paracetamol a 234 nm



Planejamento experimental

Os experimentos do planejamento experimental, do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), para uma concentração fixa de paracetamol a 100 mg/L e por um tempo de contato de 60 min.

Como variáveis de entrada do sistema foram avaliados a dosagem de adsorvente (ADS) e o pH. As Equações 1 e 2 indicam o modo de codificação entre as variáveis de entrada reais (ADS e pH) e codificadas (x_1 e x_2), respectivamente.

$$x_1 = \frac{ADS - 10{,}0}{5{,}0} \quad (1)$$

$$x_2 = \frac{pH - 7{,}0}{3{,}5} \quad (2)$$

Nos experimentos de adsorção, o pH das soluções foi ajustado utilizando soluções de NaOH e HCl a 0,1 mol/L. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 ± 3°C), com agitação constante de 180 rpm em uma mesa agitadora

pendular. Cada experimento utilizou 50 mL de solução, e, ao final, as misturas foram centrifugadas a 3600 rpm por 5 minutos antes das leituras.

As Equações 3 e 4 indicam o cálculo para as variáveis de saída: eficiência de remoção (Rem) e quantidade adsorvida (Q) de paracetamol, respectivamente (Nogueira, 2020).

$$Rem = \frac{Co - Ct}{Co} \cdot 100 \quad (3)$$

$$Q = \frac{(Co - Ct)\,V}{m} \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos foram feitos a partir do planejamento experimental codificado conforme Equações 3 e 4. Foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Adsorção de paracetamol com T1 e T2

N°	ADS (g/L)	pH (u.a.)	T1		T2	
			Rem %	Q mg/g	Rem %	Q mg/g
1	5,0	3,50	16,72	3,34	17,68	3,53
2	15,0	3,50	23,96	1,60	39,19	2,61
3	5,0	10,50	3,17	0,63	4,96	0,99
4	15,0	10,50	8,92	0,59	25,41	1,69
5	2,9	7,00	12,26	4,18	11,99	4,09
6	17,1	7,00	22,47	1,32	38,76	2,27
7	10,0	2,05	23,30	2,33	29,57	2,95
8	10,0	11,95	0,00	0,00	2,97	0,30
9	10,0	7,00	11,80	1,18	27,29	2,73
10	10,0	7,00	14,44	1,44	28,02	2,80
11	10,0	7,00	16,75	1,67	27,06	2,71

Com relação aos desvios-padrão dos pontos centrais, foi registrado 2,02% para Rem(T1) e 0,56% para Rem(T2), além de 0,20 mg/g para Q(T1) e 0,05 mg/g para Q(T2), indicando a boa reprodutibilidade dos experimentos em batelada.

Ao analisar a Tabela 1 de maneira geral, os ensaios apontam que a inclusão de SDS (T2) colaboraram para melhora na eficiência de remoção de paracetamol (Rem), chegando a valores de até 39,19% (resultado obtido de 23,96% para T1) no ensaio 2. Em relação à quantidade adsorvida, obteve-se resultado de até 4,09 mg/g para T2 (4,18 mg/g para T1) no ensaio 5, indicando comportamento similar nessa resposta.

De acordo com a Tabela 1, infere-se pelos resultados apresentados que a eficiência de remoção de paracetamol (Rem) sofre influência positiva em altas dosagens de adsorvente (ADS ≥ 10 g/L) e em meio ácido/neutro (pH ≤ 7,0) em ambos os tratamentos, de modo que os maiores valores obtidos foram para os ensaios 2, 6 e 7. Já a respeito da quantidade adsorvida (Q), foi possível identificar que a mesma é favorecida por baixas dosagens de adsorvente (ADS ≤ 10 g/L) e em meio ácido/neutro (pH ≤ 7,0) para T1 e T2.

Com os resultados obtidos, foi possível traçar perfis de resposta por meio de modelos de regressão não-linear. A Tabela 2 (Equações 5 a 8) e a Figura 2 apresentam os modelos reduzidos (p-valor < 0,05) obtidos para a eficiência de remoção (Rem) e para a quantidade adsorvida (Q) de paracetamol, e os perfis de resposta para as mesmas variáveis de T1 e T2, respectivamente.

Efeitos positivos indicam que aumentos na variável independente analisada levam a um aumento na resposta avaliada no processo, e o inverso também é verdadeiro. Dito isto, pode-se observar na Tabela 2 que os modelos de ambas as eficiências de remoção (Rem) são similares com relação à tendência dos efeitos considerados significativos, destacando-se que o biocarvão modificado com SDS (T2) apresentou maiores efeitos, de modo que o aumento na dosagem de adsorvente (x_1) e a dimuição do pH (x_2 e ${x_2}^2$) favorecem o aumento de Rem.

No que diz respeito para quantidade adsorvida (Q) de paracetamol foram encontradas dissimilaridades entre os modelos, no que diz respeito aos efeitos significativos. Para T1, os efeitos lineares da dosagem de adsorvente (x_1) e do pH (x_2) se mostraram negativos para a quantidade adsorvida, enquanto o efeito quadrático da dosagem de adsorvente (${x_1}^2$) foi positivo. Já para T2, os efeitos lineares da dosagem de adsorvente (x_1) e do pH (x_2) e o efeito quadrático do pH (${x_2}^2$) se mostraram negativos para a quantidade adsorvida, enquanto a interação entre as duas variáveis ($x_1 x_2$) foi positiva. Todos os efeitos significativos para T1 e T2 apresentaram magnitudes similares entre si.

Diante da Figura 2 tem-se que tanto para o biocarvão controle (T1) e para o biocarvão com a inclusão de SDS (T2) observou-se influência predominante do *p*H no processo de adsorção, com comportamentos similares e magnitudes relativamente diferentes, sendo que tanto a eficiência de remoção (Rem) quanto a quantidade adsorvida (Q) obtiveram melhores resultados em pH inferior ou igual a 7,0. Sumalinog *et al.* (2018) demonstraram que a capacidade de adsorção do paracetamol reduz drasticamente em cerca de 89% em pHs mais elevados, devido ao pKa (9,5) do paracetamol e à dissociação das moléculas em meio alcalino. Patel *et al.* (2021) estudaram sobre a sorção de paracetamol em carvão obtido a partir da casca de banana, e apresentaram resultados semelhantes que apontavam a maior capacidade de adsorção em pHs mais baixos em temperatura

ambiente; ainda obtiverem capacidade máxima de adsorção equivalente a 48,51 mg/g utilizando dosagem de 2 g/L e pH de 6,0.

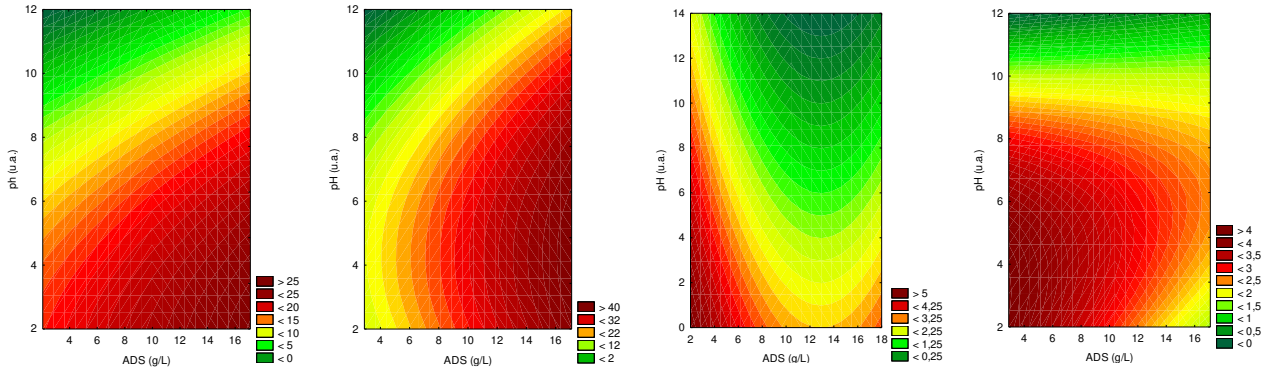
Com relação à dosagem de adsorvente (ADS), observou-se regiões de maior eficiência de remoção (Rem) com altas dosagens para ambos os tratamentos, sendo que a modificação do biocarvão por surfactante promoveu um aumento na região de máximo para no perfil de resposta, de 25% (ADS ≥ 12 g/L, pH ≤ 5,0) em T1 para 40% (ADS ≥ 14 g/L, pH ≤ 8,0) em T2, expandindo a faixa de operação de pH apesar de requerer uma quantidade maior de adsorvente. Para a quantidade adsorvida (Q), a dosagem de adsorvente tem efeito inverso na resposta (o que implica diretamente no próprio cálculo da variável); os tratamentos tiverem magnitude similar na região de máximo, com cerca de 4 mg/g para T1 (ADS ≤ 6 g/L, pH ≤ 6,0) e T2 (ADS ≤ 8 g/L, pH ≤ 6,0), obtendo-se maior abrangência de Q elevados em T2.

Segundo Akhil *et al.* (2021), surfactantes são compostos que reduzem a tensão superficial entre líquido e sólido, e podem ser utilizados para o aumento da capacidade de adsorção em biocarvões por meio da criação de grupos funcionais e aumento na interação eletrostática na superfície do adsorvente, apesar de levarem a uma diminuição no tamanho de poros devido à ocorrência de uma sorção parcial desses tensoativos. Oraon *et al.* (2024) estudaram a produção de biocarvão a partir da casca de frutos de karnikara e a sua modificação com o surfactante aniônico SDS para a adsorção de azul de metileno, sendo que a área superficial do biocarvão modificado foi reduzida em 17% e a capacidade máxima de adsorção aumentou em cerca de 13% (de 141,82 para 159,74 mg/g).

Tabela 2 – Modelos reduzidos das variáveis dependentes (Rem e Q)

Equação	Tratamento	Modelos de regressão reduzido	R^2
(5)	T1	$Rem(\%) = 15{,}449 + 3{,}428x_1 - 7{,}691x_2 - 2{,}019x_2^2$	0,957
(6)	T2	$Rem(\%) = 26{,}711 + 9{,}977x_1 - 8{,}015x_2 - 5{,}113x_2^2$	0,984
(7)	T1	$Q(mg/g) = 1{,}208 - 0{,}729x_1 + 0{,}624x_1^2 - 0{,}875x_2$	0,855
(8)	T2	$Q(mg/g) = 2{,}903 - 0{,}349x_1 - 0{,}902x_2 - 0{,}657x_2^2 + 0{,}406x_1x_2$	0,920

Figura 2 – Perfis de resposta ajustados para (a) Rem e (c) Q em T1, e (b) Rem e (d) Q em T2



(a) (b) (c) (d)

A fim de identificar condições experimentais que pudessem maximizar a eficiência de remoção (Rem) com um menor uso de adsorvente, ou seja, possibilitando também a máxima quantidade adsorvida (Q), foi utilizada a função desejabilidade como ferramenta de otimização multivariada. Valores próximos de 1 indicam as condições mais desejáveis para o sistema, enquanto valores próximos a 0 representam faixas indesejáveis para o processo analisado (Derringer e Suich, 1980).

As Figuras 3 e 4 representam os resultados para a função desejabilidade em T1 e T2, respectivamente. Para o biocarvão controle (T1) foi obtida desejabilidade global de 88,24% para dosagem de 2,9 g/L e pH de 2,05, estimando remoção de 18,65% e quantidade adsorvida de 5,19 mg/g. Já para o biocarvão modificado com SDS (T2), estimou-se uma eficiência de remoção de 39,98% e quantidade adsorvida de 2,59 mg/g quando utilizada uma dosagem de 17,1 g/L e pH de 7,00, com um desejabilidade de 77,74%. A partir desses resultados, é possível verificar que o biocarvão T1 é o mais indicado se o foco do processo estiver baseado na economia do uso de adsorvente (aumento da quantidade adsorvida) e não houver limitação de acidez do meio, visto que a condição ótima determinada utiliza a mínima dosagem avaliada ($x_1 = -\alpha$) e pH ácido ($x_2 = -\alpha$). Entretanto, o uso de surfactante em T2 indica o aumento da capacidade de adsorção da biomassa, além da possibilidade de operação da adsorção em

meio neutro ($x_1 = 0$) e com alta taxa de remoção de paracetamol quando comparado com T1 (Rem estimado pela otimização variando de 19 para 40%); devido à disponibilidade do resíduo e o baixo custo de síntese, é esperado que a dosagem não seja um problema limitante ao processo, haja visto que a condição ótima infere a utilização da máxima dosagem avaliada experimentalmente ($x_2 = +\alpha$).

Figura 3 – Função desejabilidade para T1

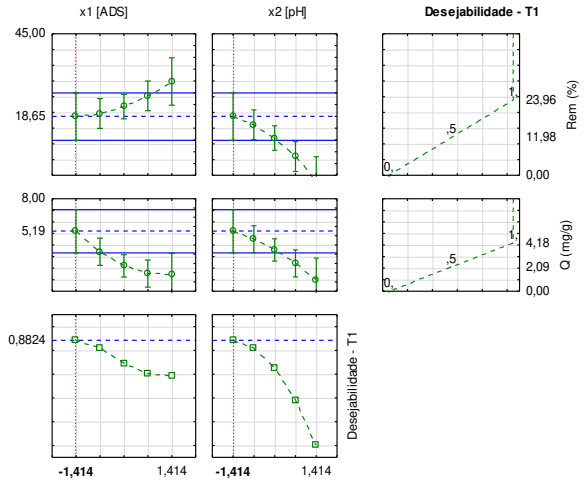
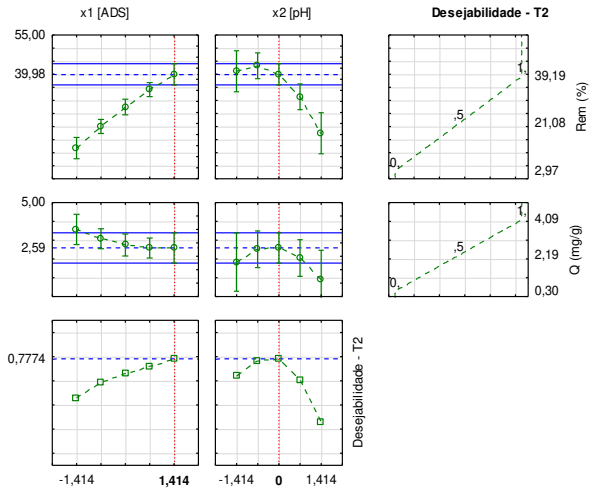


Figura 4 – Função desejabilidade para T2



CONCLUSÃO

O presente estudo avaliou a possibilidade do uso da casca de café como precursora para a produção de biocarvão adsorvente. A modificação da biomassa com a impregnação de surfactante produziu um biocarvão (T2) com melhor capacidade de remoção de paracetamol (nas mesmas condições para a síntese de T1), ainda que ambas sejam alternativas não tão complexas para síntese e com eficiência similar entre si.

Por meio do planejamento experimental foi possível estabelecer perfis de resposta (variando a dosagem do adsorvente e o pH) para cada tratamento, de modo a obter modelos de regressão ($R^2 \geq 0{,}855$) que pudessem definir condições de operação para melhor remoção do paracetamol, demonstrando que esse contaminante é mais bem adsorvido em meio ácido e com altas dosagens de adsorvente. Foi possível observar que a eficiência de remoção do paracetamol (Rem) obteve aumento de 25 para 40% na região de máximo do perfil de resposta e que, para a quantidade absorvida (Q), essa região de máximo se manteve com resultados de mesma grandeza (4 mg/g), com maior abrangência de área para o tratamento T2 (biocarvão modificado com surfactante).

NOMENCLATURA

SDS:	Dodecilsulfato de sódio	[-]
$x1$:	Codificação para ADS	[u.a.]
$x2$:	Codificação para pH	[u.a.]
ADS:	Dosagem de adsorvente	[g/L]
pH:	Potencial hidrogeniônico	[u.a.]
Rem:	Eficiência de remoção	[%]
Co:	Concentração inicial	[mg/L]
Ct:	Concentração no tempo t	[mg/L]
Q:	Quantidade adsorvida	[mg/g]
V:	Volume da solução utilizada	[L]
m:	Massa de adsorvente utilizada	[g]

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Educacional de Patos de Minas (FEPAM) por viabilizar a execução da pesquisa, e também ao grupo de pesquisa “Da Semente à Xícara” (UFU *campus* Patos de Minas) pela parceria.

REFERÊNCIAS

AKHIL, D.; LAKSHMI, D.; KARTIK, A.; VO, D. VIET N.; ARUN, J.; GOPINATH, K. P. Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: A review. Environmental Chemistry Letters, v. 19, p. 2261–2297, 2021. doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de café 4º levantamento safra 2023, 2023. Brasília, v. 10, p. 49, 2023. E-book.

CORRÊA, J. M. M. Avaliação da presença de microcontaminantes de preocupação emergente, por GC-MS, e de elementos inorgânicos, por TXRF, nas águas superficiais da bacia do rio Paraopeba/MG. 2018. 177 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. Revista Virtual de Química, v. 7, n. 4, p. 1272-1285, 2015.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. Journal of Quality Technology, v. 12, n. 4, p. 214-219, 1980. doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968

GORE, A. C.; CREWS, D.; DOAN, L. L.; MERRILL, M.; PATISAUL, H.; ZOTA, A. Introduction to endocrine disrupting chemicals (EDCs): A guide for public interest organizations and policy-makers. [*S.l.*], v. 1, 76 p., 2014.

HUBETSKA, T.; KOBYLINSKA, N.; GARCÍA, J. R. Efficient adsorption of pharmaceutical drugs from aqueous solution using a mesoporous activated carbon. Adsorption, v. 26, n. 2, p. 251-266, 2020. doi.org/10.1007/s10450-019-00143-0

MARTUCCI, A.; PASTI, L.; MARCHETTI, N.; CAVAZZINI, A.; DONDI, F.; ALBERTI, A. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites. Microporous and Mesoporous Materials, v. 148, n. 1, p. 174-183, 2012. doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.009

NOGUEIRA, G. D. R. Carbonização hidrotérmica de resíduos de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.): Estudo de otimização, caracterização do hidrocarvão e aplicação. 2020. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

ORAON, A.; PRAJAPATI, A. K.; RAM, M.; SAXENA, V. K.; DUTTA, S.; GUPTA, A. K. Synthesis, characterization, and application of microporous biochar prepared from Pterospermum acerifolium plant fruit shell waste for methylene blue dye adsorption: The role of surface modification by SDS surfactant. Biomass Conversion and Biorefinery v. 14, p. 931–953, 2024. doi.org/10.1007/s13399-022-02320-8

PATEL, M.; KUMAR, R.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Ciprofloxacin and acetaminophen sorption onto banana peel biochars: Environmental and process parameter influences. Environmental Research, v. 201, n. 111218, 2021. doi.org/10.1016/j.envres.2021.111218

SETTER, C.; SILVA, F. T. M.; ASSIS, M. R.; ATAÍDE, C. H.; TRUGILHO, P. F.; OLIVEIRA, T. J. P. Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. Fuel, v. 261, n. 116420, 2020. doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420

SOUSA, A. B. M. Associação entre o resíduo de acerola e nanotubos de carbono: Desenvolvimento de biomaterial aplicável na adsorção de azul de metileno. 2022. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Centro Universitário de Patos de Minas, Patos de Minas, 2022.

SUMALINOG, D. A. G.; CAPAREDA, S. C.; LUNA, M. D. G. Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes. Journal of Environmental Management, v. 210, p. 255-262, 2018. doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.010

YANG, L.; LIYA, E. Y.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO_2 photocatalysis. Water Research, v. 42, n. 13, p. 3480-3488, 2008. doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.023

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA NO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO DO SUCO DE MANGA TOMMY ATKINS

[1] Laura Beatriz D. Carvalho e [2] Daniele E.S.L. Silva

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia de Alimentos
[2] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Patos de Minas. R. Padre Pavoni, 290, Rosário, Patos de Minas - MG, CEP 38701-002

e-mail: laura.beatriz@ufu.br

RESUMO: A produção de sucos de frutas possui grande relevância econômica e social, além de representar uma fonte essencial de nutrientes. A busca por métodos alternativos que preservem a qualidade nutricional tem impulsionado o uso da microfiltração e ultrafiltração (MF/UF) como processos promissores, permitindo a remoção de componentes indesejáveis, a manutenção da qualidade do produto e a redução do consumo energético. Este estudo avaliou a microfiltração do suco de manga Tommy Atkins, utilizando membranas planas de acetato de celulose, em diferentes condições de processamento e concentrações. Foram analisadas as amostras de alimentação, permeado e concentrado quanto ao pH, teor de ácido cítrico, ºBrix, carotenoides e carga microbiológica. Os resultados indicaram que as condições operacionais impactam significativamente o fluxo do permeado, enquanto os parâmetros físico-químicos permaneceram estáveis em diferentes concentrações. Além disso, observou-se que a centrifugação reduziu a carga microbiológica do suco, contribuindo para sua qualidade, enquanto a membrana utilizada apresentou um elevado grau de inchamento.

Palavras-Chave: potencial elétrico, acetato de celulose, compostos bioativos, concentração, inchamento.

INTRODUÇÃO

O mercado de sucos naturais e tropicais tem crescido consideravelmente, consolidando-se como uma alternativa às bebidas artificiais (Carmo *et al.*, 2014). Entretanto, a indústria enfrenta desafios para garantir que os sucos processados preservem as mesmas características do suco in natura. No caso do suco de manga, fruto amplamente cultivado no Brasil, a produção industrial tem encontrado dificuldades, principalmente na manutenção de suas propriedades sensoriais quando comparado ao suco fresco (Rocha, 2017).

Para contornar essas dificuldades, algumas indústrias têm adotado processos alternativos, como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e pervaporação. Esses métodos são empregados com o objetivo de clarificar e concentrar os sucos, além de remover microrganismos e intensificar o aroma e o sabor (Stoffel e Moreira, 2013).

No processamento por membranas, o material atua como uma barreira seletiva, separando os componentes do suco por meio de uma força motriz, que pode ser um gradiente de pressão, campo elétrico ou potencial químico. A seletividade da membrana pode ocorrer por diferentes mecanismos, como exclusão por tamanho, variação na difusividade e permeabilidade, diferença nas densidades de carga elétrica, presença de íons ou moléculas e processos de adsorção (Nascimento, 2019; Oliveira, 2014).

No entanto, a aplicação desses processos em fluidos alimentícios, como sucos de frutas, apresenta desafios. O tempo de maturação e as condições de armazenamento da fruta podem modificar suas características, afetando diretamente a qualidade do produto final. Segundo Lopes (2015), a manga Tommy Atkins passa por alterações físico-químicas durante o amadurecimento, incluindo degradação da clorofila, acúmulo de carotenoides e aumento da produção de compostos voláteis. Além disso, estudos de Araújo e colaboradores (2009) e Brunini e colaboradores (2002) indicaram que a composição da fruta se modifica com o tempo, reduzindo sua aceitabilidade comercial. Em ambas as pesquisas, realizadas sob diferentes condições de armazenamento, verificou-se uma perda significativa de qualidade em aproximadamente quatro dias, considerando temperaturas de 5°C e -18°C, respectivamente.

Além disso, a interação do fluido com o meio filtrante também pode influenciar nas características do processo e produtos obtidos.

Em um estudo anterior, avaliou-se um

sistema de permeação por membranas com o objetivo de caracterizar e analisar o processamento do suco de manga Tommy Atkins. Durante a pesquisa, utilizou-se uma fonte para o acionamento da bomba que ajustava a vazão de alimentação do sistema de MF através da diferença de potencial elétrico. Foram utilizadas as tensões 6,0, 6,5 e 7V. Observou-se que a tensão máxima resultou em um permeado com menor limpidez, tornando o processo ineficiente. Diante desse resultado, tornou-se necessário um estudo mais aprofundado para compreender as variáveis que influenciam o sistema. Para isso, foram realizados testes com diferentes concentrações e temperaturas, a fim de verificar a influência dessas condições no fluxo do permeado. Além disso, analisou-se a membrana utilizada no processo de permeação, buscando identificar aquela que possibilita um fluxo mais eficiente, reduzindo o tempo de processamento e aumentando sua durabilidade (Carvalho e Silva, 2024)

Baseado nisto, este trabalho teve como objetivo estudar o processamento do suco da manga Tommy Atkins através da microfiltração em membrana plana, avaliando o efeito de outras variáveis como, temperatura, concentração e tipo de membrana em relação ao fluxo permeado.

METODOLOGIA

As mangas da variedade Tommy Atkins foram adquiridas em supermercados, selecionadas com níveis de amadurecimento similares, a fim de minimizar erros sistemáticos. Inicialmente, as frutas foram higienizadas, descascadas e fatiadas, sendo posteriormente trituradas com água destilada em diferentes concentrações: 250, 300 e 350 g de polpa por litro de água.

O processo de MF tangencial do suco, em diferentes concentrações, foi realizado em três temperaturas distintas: 8, 10 e 12°C controladas por banho termostático. A membrana plana utilizada foi de acetato de celulose com 0,45 µm de porosidade. Foram realizados 7 (sete) experimentos, onde para um melhor entendimento do processo, o ponto central foi feito em triplicata para verificar a reprodutibilidade do processo, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Experimentos de microfiltração em diferentes condições de operação.

Experimento	Concentração (g/mL)	Temperatura (°C)
E1a	0,25	8
E1b	0,25	12
E2a	0,30	10
E2b	0,30	10
E2c	0,30	10
E3a	0,35	8
E3b	0,35	12

Devido à repetição dos processos utilizando a mesma membrana, tornou-se necessário realizar a limpeza do sistema antes e após a microfiltração (MF) do suco. O procedimento de limpeza envolveu a utilização de hidróxido de sódio 0,1 M, hipoclorito de sódio (comercial) e água destilada aquecida. A eficácia da limpeza foi avaliada por meio da medição do pH da água e fluxo de permeado antes e depois do procedimento, além da inspeção visual da membrana. Adicionalmente, para preservar suas características e auxiliar nos experimentos subsequentes, a membrana, ao término de cada experimento, era imersa em água destilada e armazenada sob refrigeração.

A caracterização do sistema foi realizada por meio das análises de pH, °Brix, ácido cítrico, carotenoides totais e carga microbiológica em diferentes etapas do processo, abrangendo as amostras de suco não centrifugado (SNC), suco centrifugado/alimentado (A), concentrado (C) e permeado (P), conforme metodologias previamente estabelecidas em trabalhos anteriores e referências científicas (Carvalho e Silva, 2024; Maldonade *et al.*, 2011; SES e IAL, 2008).

Para a quantificação de carotenoides totais, foi empregada a extração desses compostos e do β-caroteno a partir de óleos, utilizando partição líquido-líquido com acetona e éter de petróleo, seguida de saponificação para remoção de interferentes. A quantificação foi realizada por espectrofotometria UV-Vis a 450 nm (Maldonade *et al.*, 2011).

A determinação do teor de ácido cítrico foi realizada por titulação com solução de NaOH 0,1 M, utilizando amostras diluídas em 40 mL de água destilada e fenolftaleína como indicador. O teor de ácido cítrico foi calculado com base na relação entre o volume consumido de hidróxido de sódio e a concentração do ácido na amostra (SES e IAL, 2008).

A avaliação da carga microbiológica foi realizada por meio da contagem de microrganismos viáveis em placas contendo o meio *Plate Count* Ágar (PCA), após incubação por 48 horas a 36°C, utilizando uma diluição de 10^{-3}, conforme Laborclin (2024), o meio PCA foi previamente pesado, homogeneizado e esterilizado em autoclave. Em seguida, foi distribuído uniformemente em placas de Petri e, após a solidificação, as amostras foram inoculadas utilizando a técnica de espalhamento (*Spread Plate*) (Wise, 2006). Posteriormente, as placas foram incubadas em estufa para o desenvolvimento das colônias.

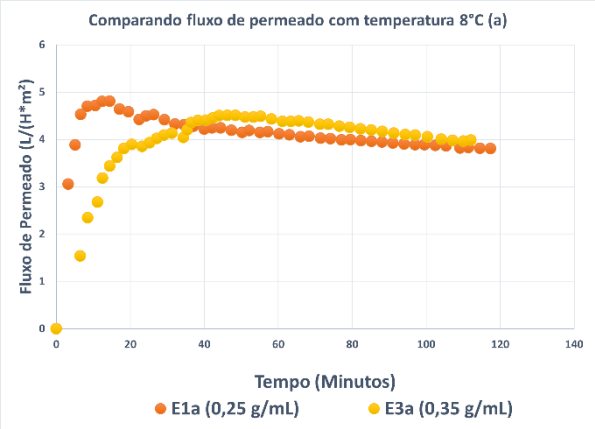
Como teste final, e com intuito de aprimorar a eficiência do processo, investigou-se a utilização

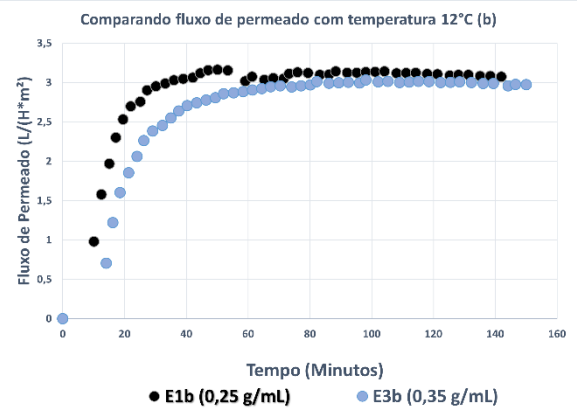
de uma membrana alternativa. Para isso, foi realizado um teste de inchamento em água a 25°C em duas membranas planas distintas: acetato de celulose e nylon, com porosidades de 0,45 µm e 0,22 µm, respectivamente. O grau de inchamento da membrana foi determinado a partir de amostras recortadas em dimensões de 3 × 3 cm, as quais foram imersas em água e suco a 25°C por 24 horas, seguindo a metodologia descrita por Costa (2019).

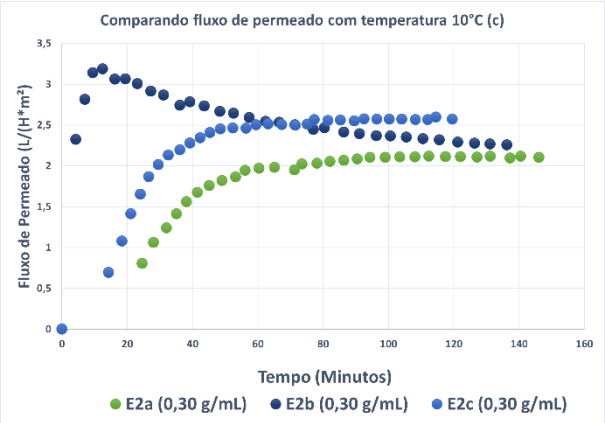
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar o funcionamento do sistema, foram analisados o fluxo do permeado em sete diferentes condições experimentais, denominadas “E1a” a “E3c”. As variações entre os experimentos foram estabelecidas com base na concentração da polpa e na temperatura. Consoante, foram realizadas as medições do fluxo do permeado, com mesma tensão (6,5 Volts) e comparados os experimentos em diferentes concentrações e temperaturas. Os resultados obtidos para cada condição são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Comparação de Fluxo de Permeado em diferentes concentrações e temperaturas: Comparando experimentos a 8°C (a), 12°C (b) e em triplicata a 10°C (c) .







Em todos os processos observou-se uma redução do fluxo com o aumento da concentração, isto é justificável visto que o aumento da concentração dificulta a movimentação dos solutos presentes no suco (Ribeiro *et al.*, 2005).

Em relação a temperatura do sistema, não foi possível observar um aumento no fluxo com o aumento da temperatura de 8ºC para 12ºC. Este resultado se contrapõe ao esperado, onde observa-se uma redução da viscosidade com o aumento da temperatura. Conforme Vidal e colaboradores (2006), a polpa de manga com o aumento da temperatura, tem a diminuição da viscosidade. Em consoante, ocorre o mesmo fato nos óleos vegetais, que possui em sua composição compostos termossensíveis, ocorrendo também uma queda da viscosidade em relação com o aumento de temperatura (Brock *et al.*, 2008). Desta forma, o suco de manga sofre uma redução na sua viscosidade com o aumento da temperatura, porém outras variáveis do processo podem influenciar na redução do fluxo, como a formação de biofilme, a característica e integridade da membrana, *fouling* etc. (Ayub, 2018)

No teste em triplicata, verificou-se que não foi possível observar reprodutibilidade significativa no ensaio. Todos os testes foram realizados com a mesma membrana de acetato de celulose, que previamente passaram pela limpeza (retrolavagem). Observa-se uma redução do fluxo a cada experimento, sugerindo uma redução do poro gerado pela compactação da membrana, podendo ter principais causas pela formação de biofilme ou polarização por concentração (Brandão & Figueiredo, 2019). Este resultado pode corroborar com o que foi observado em relação à redução do fluxo de permeado em relação à temperatura do processo. Verifica-se que após a limpeza da membrana, a mesma parece ter as suas características alteradas.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados de caracterização do experimento E1a e E3a do suco antes e após a microfiltração como o °Brix,

Ácido Cítrico, pH e Carotenoides Totais.

Tabela 2 – Caracterização do experimento E1a (0,25g/L a 8°C).

Ensaios	A	C	P
°Brix	3,32	3,07	2,8
Ácido Cítrico (mg)	1,15	0,77	0,64
pH	5,00	5,01	4,94
Carotenoides Totais ($\mu g.g^{-1}$)	1,04	1,16	0,31

Tabela 3 – Caracterização do experimento E3a (0,35g/L a 8°C).

Ensaios	A	C	P
°Brix	3,75	2,75	2,88
Ácido Cítrico (mg)	1,09	0,96	0,96
pH	5,14	5,20	5,14
Carotenoides Totais($\mu g.g^{-1}$)	1,38	1,04	0,25

Conforme observado, os resultados das análises de caracterização indicam que o processo de microfiltração não alterou significativamente as características do suco em termos de °Brix e pH. No entanto, observou-se uma redução na concentração de ácido cítrico e carotenoides no permeado. Esse achado é relevante, pois sugere que o processo pode concentrar compostos bioativos no concentrado, como os carotenoides, que possuem importância nutricional para a saúde humana. Essa tendência foi verificada em todas as condições experimentais avaliadas, conforme apresentado na Tabela 3. Pode-se também verificar que o aumento da concentração da polpa teve apenas uma variação mais significativa nos resultados de teor de ácido cítrico em todas as correntes.

Para uma compreensão mais precisa do sistema, é essencial avaliar a carga microbiológica do suco utilizado, uma vez que a presença de microrganismos pode influenciar os resultados em diferentes etapas do processo. Conforme apresentado na Tabela 4, observou-se uma redução significativa na carga microbiológica do suco após a centrifugação. Esse efeito pode ser atribuído à remoção de sólidos particulados, os quais podem servir de substrato para microrganismos. No entanto, verificou-se que o aumento da concentração do suco centrifugado resultou em uma elevação na carga microbiológica, possivelmente devido ao maior teor de açúcares, uma vez que a concentração envolve a utilização de uma quantidade superior de polpa. A redução da carga microbiológica é um fator positivo, visto que existem regulamentações que estabelecem limites para a comercialização de sucos, garantindo a segurança do produto final. Além disso, a principal diferença entre os experimentos foi a concentração de suco, o que influenciou diretamente a composição do suco, especialmente no que se refere ao teor de polpa e, consequentemente, ao conteúdo de açúcares.

Tabela 4 – Contagem de microrganismos viáveis pelo método de unidade formadora de colônias (UFC) em diluição 10^{-3}.

Ensaios	UFC/L ($x10^3$)	
	SNC	A
E1a	75,5	4
E2a	22	15,5

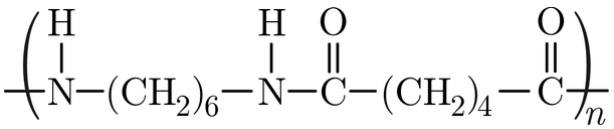
Com o objetivo de aprimorar a eficiência do processo, propôs-se a utilização de uma membrana alternativa. Inicialmente, foram realizados testes de inchamento tanto na membrana já empregada quanto na nova membrana selecionada, sendo elas, respectivamente, de acetato de celulose e nylon. Conforme demonstrado na Tabela 5, verificou-se que a membrana de acetato de celulose apresentou maior inchamento em comparação a de nylon. Este resultado mostra uma maior hidrofilicidade, visto que a sua estrutura apresenta grupos hidroxila tornando a membrana mais suscetível à interação com a água, conforme mostrado na Figura 2b. Desta forma, sugere-se que o efeito do inchamento da membrana pode influenciar no comportamento do fluxo do suco e na estabilidade da mesma ao longo do processo.

Tabela 5 – Teste de inchamento com duas membranas.

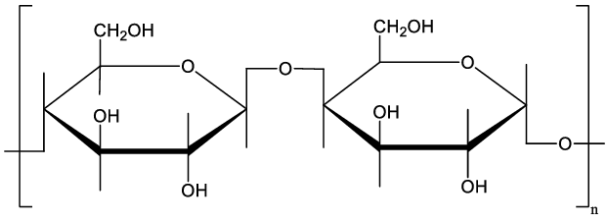
Membranas	Condições	% inchamento
Acetato de Celulose	Água destilada	249,21
	Suco de Manga	247,42
Nylon	Água destilada	74,08
	Suco de Manga	89,70

Figura 2 – Estruturas das membranas testadas. a) Nylon 66. b) Acetato de Celulose.

a



b



CONCLUSÃO

Com base no presente estudo, verificou-se a existência de uma relação entre o fluxo do permeado e a temperatura do processamento, sendo a condição mais favorável a temperatura de 8°C. Por outro lado, a variação na concentração não apresentou impacto significativo no processamento, tanto em relação ao fluxo do permeado quanto às características de cada etapa do suco.

Embora a redução de custos operacionais seja um fator relevante, recomenda-se a centrifugação uma vez que essa etapa contribui para a diminuição da carga microbiológica do suco, tornando-o mais seguro contra contaminações posteriores.

Além disso, com o intuito de melhorar a eficiência do processo de microfiltração, mesmo que os resultados tenham demonstrado um menor inchamento da membrana de nylon em comparação à de acetato de celulose, faz-se necessário a realização de testes adicionais para avaliar a viabilidade de obtenção de um permeado ainda mais clarificado, além de possíveis diferenças significativas entre cada etapa do processamento do suco.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha orientadora, Prof.ª Dr.ª Daniele do Espírito Santo Loredo da Silva, pelos valiosos ensinamentos transmitidos, pela confiança e credibilidade em mim depositadas, bem como pela paciência, compreensão e orientação ao longo deste trabalho.

Expresso também minha gratidão à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal de Uberlândia (PROPP/UFU) e ao Programa de Educação Tutorial (PET) do curso de Engenharia de Alimentos pelo apoio concedido por meio da bolsa de iniciação científica, fundamental para a realização desta pesquisa.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, N. M., GUSMÃO, M. T .A., ROCHA, M.M.B., SERRÃO, B.O. Armazenamento a vácuo de manga 'Tommy Atkins' minimamente processada. Rev. ciênc. agrár., Belém, n. 51, p. 9-24, jan./jun. 2009.

AYUB, G. L. Investigação da Eficiência de limpeza e pré-tratamento no desempenho de membranas de nanofiltração para a remoção de sulfato de água do mar. (Dissertação – mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Engenharia Química COPPE, p. 01-110, 2018.

BRANDÃO, E. C. V., FIGUEIREDO, K.C.S.. Mecanismos de queda do fluxo em membranas de microfiltração de poliéterimida aplicadas à clarificação de água produzida sintética. revista Matéria, v.24, n.4, 2019.

BROCK, J. NOGUEIRA, M. R., ZAKRZEVSKI, C., CORAZZAA, F. C., CORAZZA, M. L., OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, v. 28, n. 3, p. 564-570, jul.-set. 2008

BRUNINI, M. A., DURIGAN, J. F., OLIVEIRA, A. L. Avaliação das alterações em polpas de manga 'tommy-atkins' congeladas. Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 24, n. 3, p. 651-653, Dezembro 2002.

CARMO, M. C. L., DANTAS, M. I. DE S., RIBEIRO, S. M. R.. Caracterização do mercado consumidor de sucos prontos para o consumo. Brazilian Journal of Food Technology, v. 17, n. 4, p. 305–309, out. 2014.

CARVALHO, L. B. D., SILVA, D. E. S. L. Avaliação Do Uso Da Microfiltração Para O Processamento Do Suco Da Manga Tommy Atkins. Anais da IV SeAli (Semana da Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Uberlândia (UFU - Campus Patos de Minas). p. 199 -205, 2024.

COSTA, L. A. T. Membranas catiônicas hidrocarbônicas compósito base PVA para aplicação em célula a combustível. (Dissertação - mestrado). Universidade Federal Fluminense. Volta redonda, p. 1 - 111, 2019.

LABORCLIN PRODUTOS PARA LABORATÓRIOS LTDA. Plate Count Ágar (PCA): meio nutritivo destinado à contagem de microrganismos ou manutenção de culturas de bactérias. Rev. 12 – 08/2024.

LOPES, M. M. A. Efeitos da luz pulsada no metabolismo e nas características físico químicas de frutos de manga "tommy atkins" durante o armazenamento. Universidade Federal do Ceará. Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Fortaleza. (Tese - Doutorado). p. 145, 2015.

MALDONADE, I.R., LOZADA, M.I.O., OLIVEIRA, L.L., RODRIGUES, D.B. Metodologia para determinação totais e β-caroteno em óleo. Embrapa Hortaliças. Comunicado técnico 131, Brasília. p. 9, 2011.

NASCIMENTO, F. C. Estudo do desempenho de membranas poliméricas de PVA reticuladas na retenção de íons de efluentes de aterro sanitário. Universidade Federal Fluminense, Centro Tecnológico, Escola de Engenharia industrial, metalúrgica de Volta Redonda, Engenharia Metalúrgica, Volta Redonda. (Tese de Doutorado), p. 124, 2019.

OLIVEIRA, L. M. R. Influência da presença de Líquidos iônicos no comportamento térmico, termo-mecânico e nas propriedades de transporte em membranas de policarbonato obtida via casting. Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Química, São Carlos. (Dissertação de Mestrado), p.166, 2014.

RIBEIRO, A. P. B., SOARES, M. S., MOURA, J. M. L. N., CÁCERES, M. C., GONÇALVES, L. A. G. Aplicações da Tecnologia de Membranas no Processamento de Óleos Vegetais. B.CEPPA, Curitiba, v. 23, n. 1, jan./jun. 2005.

ROCHA, F. O. Secagem de polpa de manga (mangifera indica, l.) cv. palmer em spraydryer: condições de secagem e estabilidade. Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Fortaleza. Dissertação - mestrado), p. 153, 2017.

SECRETARIA DE ESTADO DA SAÚDE (SES), INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). Métodos físico-químicos para análise de alimentos - 4ª edição. São Paulo, p. 1020, 2008.

STOFFEL, F. MOREIRA, A. S. Aplicação de micro e ultrafiltração no processamento de sucos de fruta: Revisão. B.CEPPA, Curitiba, v. 31, n. 2, p. 321-336, jul./dez. 2013

VIDAL, J. R. M. B., SIERAKOWSKI, M. R., HAMINIUK, C. W. I., MASSON, M. L. Propriedades reológicas da polpa de manga (Mangifera indica L. cv. Keitt) centrifugada. Ciência e Agrotecnologia, v. 30, n. 5, p. 955–960, set. 2006.

WISE, K. Preparing Spread Plates Protocol. American Society for Microbiology. p. 8, 2006.

EIXO TEMÁTICO

Processos Físico-Químicos

2 trabalhos publicados

AVALIAÇÃO DE CAMPOS DE FORÇA PARA PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO DE ETENO EM ZSM-5 (MFI) E ZSM-22 (TON)

[1] Felipe B. Silva e [2] Lucienne L. Romanielo

[1] Discente do curso de mestrado em Engenharia Química
[2] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

lucienne@ufu.br

RESUMO. A adsorção é um fenômeno importante com diversas aplicações, e as zeólitas, materiais adsorventes porosos, são amplamente usadas na indústria do petróleo, especialmente em processos de catálise e separação de alcanos. Entender o comportamento das moléculas em sólidos porosos é um fator que possibilita otimizar processos, o que carece de ferramentas para análise. Para o estudo da adsorção a simulação molecular mostra-se uma potencial alternativa, mas exige campos de força generalistas e extensíveis. Este trabalho validou o novo campo de força generalista para zeólitas (NFF) proposto pelo grupo, utilizando três campos de força TraPPE-UA, TRaPPE-UA2 e o modelo 3SF para descrever o eteno nas fases fluida e adsorvida. A adsorção foi avaliada usando a regra SW e o software Cassandra com o método GCMC. Os resultados mostraram que a combinação SW e o campo NFF descrito apresentaram boa precisão na adsorção do eteno em MFI e TON, com desempenho semelhante aos campos de força existentes na literatura.

Palavras-Chave: zeólita, eteno, adsorção, ZSM-5, ZSM-22.

INTRODUÇÃO

A adsorção de hidrocarbonetos em zeólitas é fundamental em diversas aplicações na indústria petroquímica. Desempenha um papel essencial em processos catalíticos e na separação de misturas, como olefina e parafinas. Tradicionalmente, essas misturas são separadas por destilação em baixas temperaturas ou por destilação extrativa, que são dispendiosos tanto em termos de investimento inicial quanto de custos operacionais (Eldridge, 1993). A necessidade de encontrar alternativas mais econômicas e eficientes impulsiona a pesquisa em novas técnicas de separação. Uma abordagem promissora é a utilização de processos de adsorção com zeólitas.

As zeólitas são materiais cristalinos microporosos, caracterizados por seus padrões internos de espaços vazios. A singularidade desses materiais reside na variedade de suas estruturas, que são influenciadas por fatores como o tamanho dos poros, a acessibilidade dos espaços vazios e a distribuição de carga na superfície (Salahudeen, 2022).

Esses fatores contribuem para a diversidade das configurações das zeólitas, o que pode tornar o processo experimental dispendioso já que para a completa análise do processo de adsorção é necessário definir as condições de pressão, temperatura, composição, forças motrizes nas etapas de adsorção e dessorção, os calores isostéricos de cada componente e os limites termodinâmicos (Pereira, 2017)

Assim, a modelagem molecular torna-se uma valiosa ferramenta para tentar descrever as interações entre os compostos uma vez que parâmetros podem ser fixados para a determinação das variáveis desejadas. Ademais, essa ferramenta é potencializada com o desenvolvimento do poder computacional atual (Maginn, Bell, Theodorou, 1994).

Dessa forma, esse trabalho objetivou avaliar três diferentes campos de força para o eteno. Foram selecionados os campos de força TraPPE-UA, o qual contém apenas contribuições de curto alcance (sítios de Lennard-Jones); TraPPE-UA2 que além dos sítios CH2 adiciona mais dois sítios, com carga negativa localizados na bissetriz perpendicular à ligação CH2-CH2, perfazendo com quatro sítios de força; e o modelo proposto por Weitz e Potoff em 2005 que apresenta três sítios de força (3SF).

Os campos de força foram avaliados com a nova regra size-weighted (SW) proposta por Romanielo *et al*. (2020) e a clássica regra de combinação Lorentz-Berthelot (LB). Além disso, para a descrição das zeólitas MFI e TON (adsorventes) foi utilizado um novo campo de força generalista para zeólitas proposto pelo grupo

(NFF), os resultados foram comparados com dados experimentais e simulados por outros grupos de pesquisa.

METODOLOGIA

Para o trabalho foram avaliados três diferentes campos de força para o eteno em ZSM-5 (MFI) com a pressão na faixa de 0,00135 bar até 1,3 bar e a temperatura em 298 K. Ademias, também foi avalida a adsorção em ZSM-22 (TON) com a pressão na faixa de 0,00129 bar até 9,27 bar na temperatura de 273 K. As simulações foram conduzidas no software Cassandra com o ensemple Grande Ganônico Monte Carlo (GCMC) sendo um sistema aberto e isotérmico no qual os valores de temperatura, potencial químico e volume são fixos e a energia potencial do sistema é minimizada até que seja estabelecido o equilíbrio por meio do método de Monte Carlo (Shah, J. K. *et al.*, 2017).

Para descrever a pressão do sistema foram fixados os potenciais químicos para cada simulação. Uma vez definida a pressão da fase gasosa em cada potencial, foi possível determinar a quantidade de moléculas adsorvidas na zeólita. Para a simulação em fase gasosa foi utilizado um raio de corte de 40% do box de simulação, já para as simulações de adsorção foi utilizado um raio de corte de 13 Å, vale destacar que para as simulações da fase gasosa foi utilizada correção de cauda para as interações externas ao raio de corte e tamanhos do box que garantiram no mínimo 100 moléculas por simulação.

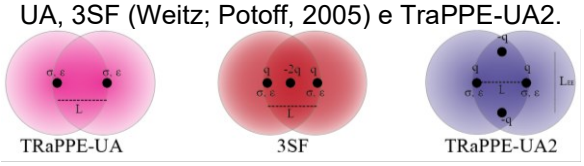
Para garantir a reprodutibilidade dos pontos simulados foram realizadas três corridas independentes para cada ponto, todas as corridas da fase gasosa contaram com uma equilibração de 2 milhões de passos seguidos de 2 milhões de passos para a produção dos dados. Já para as simulações de adsorção foram realizados 10 milhões de passos de equilibração e os resultados foram as médias coletadas dos últimos 3 milhões de estados de equilibração.

Vale destacar que a representação do eteno pelo modelo TraPPE-UA (Wick *et al.*, 2000) não apresenta carga distribuída entre os átomos CH2, o modelo 3SF apresenta três sítios com carga distribuída entre eles, já o modelo TraPPE-UA2 (Shah, M. S. *et al.,* 2017) apresenta quatro sítios com carga distribuída entre eles. A Figura 1 ilustra as representações dos modelos TraPPE-UA, TraPPE-UA2 e o modelo 3SF (Weitz; Potoff, 2005). Já a Tabela 1 apresenta os parâmetros de ligação, o ângulo, a distância para o potencial zero (σ), a profundidade do potencial (ε) e a carga (q) propostos pelos autores.

Tabela 1 – Parâmetros TraPPE-UA, 3SF e TraPPE-UA2 para o eteno.

Modelo	L [Å]	L_{EE}[Å]	ε/k_B [K]	σ [Å]	q [e]
TraPPE–UA	1,33	-	85	3,675	-
TraPPE–UA2	1,7	1,3	99,8	3,575	0,32
3SF	1,33	-	83	3,72	0,85

Figura 1 – Representações dos modelos TraPPE-UA, 3SF (Weitz; Potoff, 2005) e TraPPE-UA2.



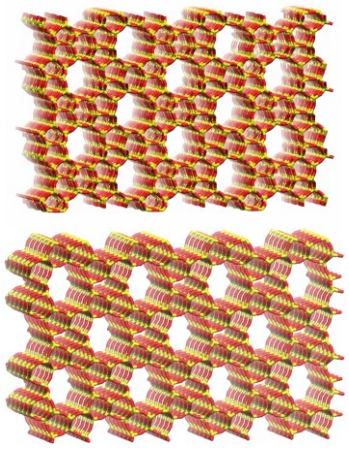
Zeólitas ZSM-5 e ZSM-22

Os dados cristalográficos da zeólita para a construção das supercélulas de simulação foram extraídos do banco de dados Database of Zeolite Structures (IZA-SC) e foram utilizadas estruturas compostas apenas por silício e oxigênio, sem átomos de compensação. Para a construção do arquivo .pdb do adsrovato foi utilizado o software GausView. Os parâmetros do campo de força utilizados para as zeólitas foram os propostos pelo grupo, intitulado NFF. Os parâmetros para a zeólita estão na indicados na Tabela 2 e as zeólitas estão representadas na Figura 2.

Tabela 2 – Parâmetros NFF propostos pelo grupo.

Modelo	Átomo	ε/k_B [K]	σ [Å]	q [e]
NFF Proposto pelo grupo	Si	-	-	1,8
	O	73,5	3,155	-0,9

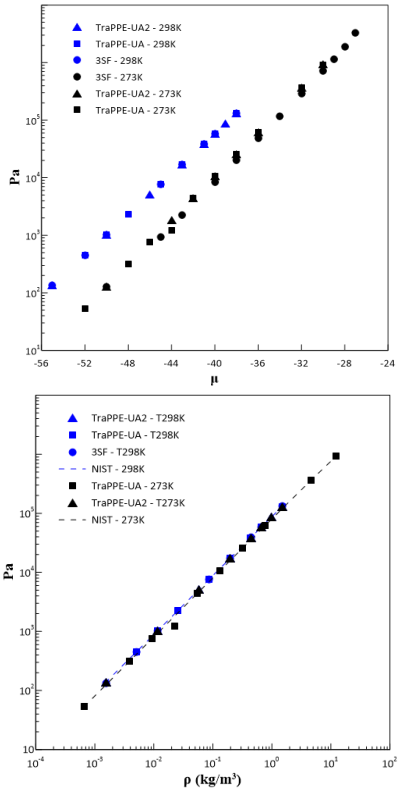
Figura 2 – Representação dos adsorvatos MFI e TON, respectivamente.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados das simulação do eteno em fase gasosa foram obtidos os comportamentos da fase gasosa predito por cada modelo, os quais foram comparados aos dados reportados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). A Figura 3 apresenta o comportamento da pressão em função do potencial químico de cada modelo e o comportamento da pressão em função da densidade de cada modelo comparados ao valor reportado pelo NIST.

Figura 3 – Variação da pressão do eteno em função do potencial químico e da densidade.



A variação da pressão em função do potencial evidencia pouco deslocamento da energia de referência entre os três modelos na mesma temperatura. Quando avaliada a variação de temperatura em cada modelo para uma mesma pressão é notório o deslocamento do potencial químico, ou seja, quanto menor a temperatura para uma mesma pressão o potencial químico deve aumentar. Além disso, é possível observar a concordância dos dados de pressão em função da densidade para os três modelos. Conclui-se que todos os três modelos descrevem bem a pressão nas faixas de 0,00053 bar até 9,2 bar em 273 K e de 0,00135 bar até 1,3 bar em 298 K.

Adsorção em MFI – ZSM-5

Definida a pressão em cada potencial químico, com as simulações em MFI foram obtidas as quantidades adsorvidas no adsorvato. Assim, foram construídas as isotermas de adsorção para os três modelos. A Figura 4 compara os 3 modelos simulados com os dados experimentais e a Figura 5 permite visualizar o comportamento dos resultados simulados em comparação a outras simulações de diferentes grupos de pesquisa que utilizam diferentes modelos incluindo modelos com parâmetros ajustados especificamente para a adsorção de eteno em MFI. Os dados experimentais e simulados foram retirados dos trabalhos de Jakobtorweihen & Hansen & Keil (2005) e Liu et al. (2008).

Figura 4 – Isotermas de adsorção de eteno em MFI a 298 K. Valores experimentais reportados e simulados neste trabalho

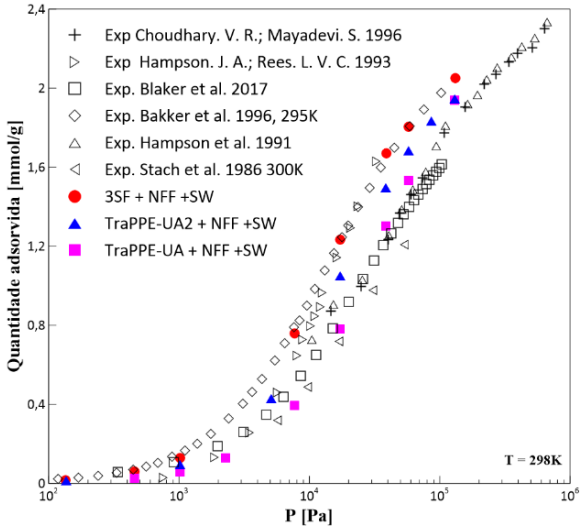
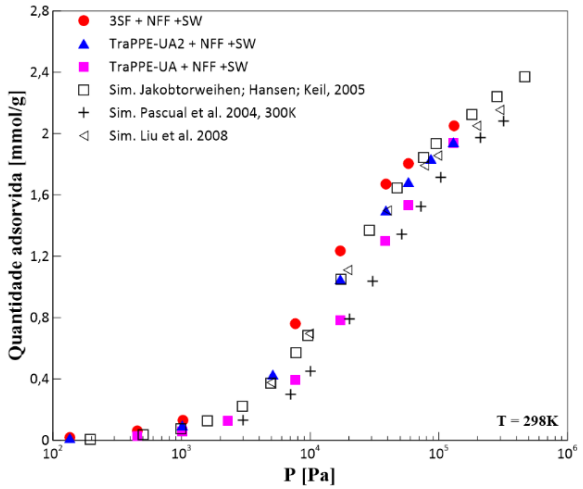


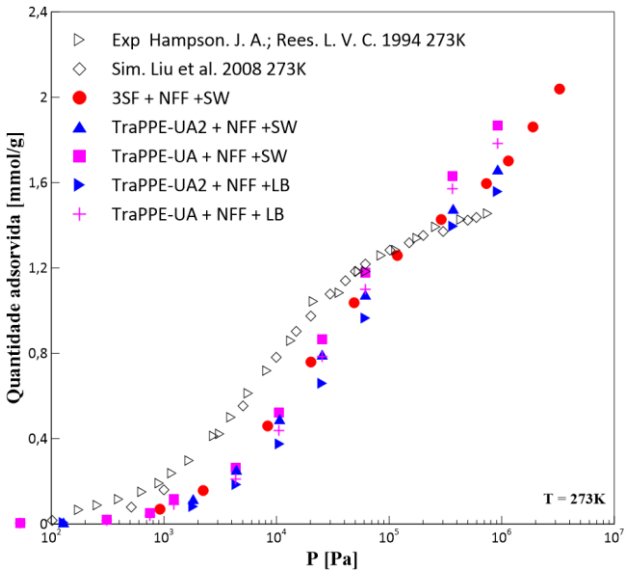
Figura 5 – Isotermas de adsorção de eteno em MFI a 298 K. Valores simulados reportados na literatura e neste trabalho



Adsorção em TON – ZSM-22

De forma análoga, as quantidades de eteno adsorvidas em TON também foram definidas. Todavia, para esse adsorvato também foram avaliadas as isotermas com a regra de combinação de Lorentz-Berthelot conforme demostra a Figura 6.

Figura 6 – Isotermas de adsorção de eteno em TON a 273 K. Valores experimentais reportados e simulados neste trabalho com a regra de combinação SW e LB



Os resultados das simulações de eteno em TON – ZSM-22 indicaram concordância com os dados experimentais reportados por Hamson J. A. e Rees L. V. C. (1994), no entanto para esse sólido é notória uma maior divergência entre os dados em baixas e altas pressões fato que pode ser justificado pela utilização de diferentes estruturas. No artigo publicado por Liu *et al* (2008) a composição e o a estrutura utilizada não são evidenciados.

Ademais, é observável a diferença entre as regras de combinação. Nos casos estudados a regra de combinação LB descreve menores quantidades adsorvidas principalmente em menores pressões quando comparada a regra de combinação SW.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, a avaliação do efeito de diferentes campos de força para descrição de eteno sobre o comportamento das fases foi realizada. Além disso, também foi observada a interação sólido fluido para duas regras de combinação. Os resultados indicaram que os três modelos descrevem adequadamente o comportamento da fase gasosa. Para a fase adsorvida os resultados indicaram que a variabilidade dos valores preditos pelos modelos está dentro da incerteza das medidas experimentais reportadas na literatura.

A regra de combinação SW para avaliação dos parâmetros entre átomos diferentes foi utilizada. O campo de força NFF proposto pelo grupo apresentou uma descrição do comportamento de eteno em MFI e TON coerente aos dados experimentais, com desempenho semelhante aos campos de força propostos na literatura, no entando sem o ajuste de parâmetros, o que torna o campo de força NFF aplicavél para diferentes processos adsortivos. Além disso, Os resultados indicam que o aumento no número dos parâmetros de interação nem sempre aprimora o comportamento dos fluidos em misturas, conforme revelado pelos três modelos simulados.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a oportunidade e o apoio recebidos pela Universidade Federal de Uberlândia e principalmente pela Faculdade de Engenharia Química.

NOMENCLATURA

L	Distância entre átomos CH_2	[Å]
L_{EE}	Distância entre cargas distribuídas	[Å]
ε/kB	Profundidade do potencial dividido pela constante de Boltzmann	[K]
σ	Distância para um potencial nulo	[Å]
q :	Carga para interações de Coulomb	[e]

REFERÊNCIAS

DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES. Disponível em: <https://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 11 mar. 2025.

ELDRIDGE, R. B. Olefin/paraffin separation technology: a review. Industrial & engineering chemistry research, v. 32, n. 10, p. 2208–2212, 1 out. 1993. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00022a002. Acesso em: 23 abr. 2024

JAKOBTORWEIHEN, S.; HANSEN, N.; KEIL, F. J. 2005. Molecular simulation of alkene adsorption in zeolites. Molecular Physics, 103(4), 471–489.

https://doi.org/10.1080/00268970512331316021

LIU, B. et al. A New United Atom Force Field for Adsorption of Alkenes in Zeolites. Journal of physical chemistry. C./Journal of physical chemistry. C, v. 112, n. 7, p. 2492–2498, 25 jan. 2008. DOI: 10.1021/jp075809d. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp075809d Acesso em: 26 de abr. 2024.

MAGINN, E. J.; BELL, A. T.; THEODOROU, D. N. Low-Occupancy Sorption Thermodynamics of Long Alkanes in Silicalite Via Molecular Simulation. Studies in Surface Science and Catalysis, p. 2099–2105, 1994. DOI: https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63771-4. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299108637714. Acesso em: 05 de mar. 2024.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY | NIST. Disponível em: <https://www.nist.gov/>. Acesso em: 11 mar. 2025.

PEREIRA, MARIA GABRIELA MARQUES VIDAL. Avaliação de regras de combinação na predição da adsorção de hidrocarbonetos utilizando o método Monte Carlo. 2017. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. DOI http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.159. Disponível em: https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/24989. Acesso em: 5 mar. 2024.

ROMANIELO, L. L.; PEREIRA, M.G.M.V.; ARVELOS, S.; MAGINN, E. J.. Use of a New Size-Weighted Combining Rule to Predict Adsorption in Siliceous Zeolites. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 65, n. 4, p. 1379–1395, 2020. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00621. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.9b00621. Acesso em: 5 de mar. 2024.

SALAHUDEEN, N. A Review on Zeolite: Application, Synthesis and Effect of Synthesis Parameters on Product Properties. Chemistry Africa, v. 5, n. 6, p. 1889–1906, 2022. DOI: https://doi.org/10.1007/s42250-022-00471-9. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s42250-022-00471-9#citeas. Acesso em: 5 de mar. 2024.

SHAH, J. K. et al. Cassandra: An open sourceMonteCarlo package formolecular simulation. Journal of computational chemistry, v.38, n. 19, p. 1727-1739, 2017. DOI: 10.1002/jcc.24807. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.24807. Acesso em: 5 de mar. 2024.

SHAH, M. S.; J. ILJA SIEPMANN; TSAPATSIS, M. Transferable potentials for phase equilibria. Improved united-atom description of ethane and ethylene. AIChE journal, v. 63, n. 11, p. 5098–5110, 2017. Disponível em: https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.15816. Acesso em 23 abr. 2024.

WEITZ, S. L.; POTOFF, J. J. Effect of quadrupole moment on the phase behavior of binary mixtures containing ethene. Fluid phase equilibria, v. 234, n. 1-2, p. 144–150, 1 jul. 2005.

WICK, C. D.; MARTIN, M. G.; J. ILJA SIEPMANN. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes. The journal of physical chemistry. B, v. 104, n. 33, p. 8008–8016, 2000. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp001044x. Acesso em 26 abr. 2024.

AVALIAÇÃO DE REGRAS DE COMBINAÇÃO PARA A PREDIÇÃO DA ADSORÇÃO DE R-134a EM 13X

[1] Felipe B. Silva e [2] Lucienne L. Romanielo

[1] Discente do curso de mestrado em Engenharia Química
[2] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

lucienne@ufu.br

RESUMO. O resfriamento de ambientes é crucial na modernidade, com ampla aplicação. No entanto, os fluidos refrigerantes possuem impactos ambientais significativos, como danos à camada de ozônio e contribuição ao efeito estufa. A substituição de compostos prejudiciais, como HCFCs e CFCs, por HFCs representou um avanço, mas esses ainda são potentes gases de efeito estufa. Em resposta, foram criadas regulamentações para restringir o uso de refrigerantes com alto potencial de aquecimento global. Este trabalho foca na avaliação de duas regras de combinação para a adsorção do fluido refrigerante R-134a na zeólita 13X. A pesquisa objetivou avaliar a melhoria na predição da adsorção para simulações baseadas apenas no campo de força para as especies puras, sem a necessidade de ajuste de parâmetros específicos. As simulações foram realizadas no software Cassandra e foram analisadas para verificar a precisão do campo de força proposto. Os resultados simulatórios indicaram boa correlação com os dados experimentais da literatura, além disso a regra de combinação *size-weighted* melhorou a descrição da isoterma em pressões inferiores ao ponto de saturação.

Palavras-Chave: zeólita, R-134a, adsorção, 13X.

INTRODUÇÃO

O resfriamento de ambientes é indispensável na atualidade, seja em laboratórios, indústria alimentícia e hospitais. Consequentemente, o impacto ambiental dos fluidos refrigerantes é significativo, pois causam danos à camada de ozônio e intensificarem o efeito estufa. A substituição de substâncias prejudiciais, como hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs) e clorofluorcarbonetos (CFCs), por hidrofluorocarbonetos (HFCs) reduziu a concentração de cloro na atmosfera, beneficiando a camada de ozônio. No entanto, essa nova substância, alternativa às proibições do Protocolo de Montreal (1987), revelou-se um poderoso gás do efeito estufa (GWP), o que manteve a contribuição direta dos fluidos refrigerantes para o aquecimento global (Benhadid-dib, Benzaoui, 2012)

Com efeito, a União Europeira promulgou a Regulação No 517/2014 que restringe o uso comercial de diversos fluidos refrigerantes com alto GWP, dentre eles os HFCs e os perfluorocarbonetos (PFCs) (União Europeia, 2014, cap. 3, art. 11). Como alternativa, são estudados outros fluidos que em geral apresentam menor eficiência como os hidrocarbonetos (HC), hidrofluorolefinas (HFO) e o dióxido de carbono (R-744), bem como a mistura entre esses elementos (Heredia-Aricapa *et al*., 2020). Dessa forma, é perceptível o rearranjo social em busca de novas alternativas para substituírem fluidos refrigerantes com alto GWP como o R-134a, R-404a e R-410a. Nessa perspectiva, vale destacar a necessidade da separação e descarte adequados dos fluidos presentes em equipamentos e tecnologias anteriores as restrições comerciais e presentes atualmente, o que será tema para essa pesquisa.

A adsorção é amplamente utilizada na separação e purificação de misturas gasosas devido à sua seletividade e eficiência, todavia a diversidade de materiais adsorventes (MOFs, zeólitas, carvão ativado, etc) demanda um estudo aprofundado sobre as melhores aplicações para cada composto. Dessa maneira, entender os princípios físico-químicos desse processo é fundamental para a sua aplicação (Abreu et al., 2001). Um dos possíveis adsorventes são as zeólitas que são materiais microporosos principalmente feitos de alumínio, silício e oxigênio (aluminossilicatos), mas que apresentam diferentes composições químicas, tamanho de poros e estruturas, o que as confere diversas características.

As zeólitas são materiais cristalinos caracterizados por seus padrões internos de espaços vazios. A singularidade desses materiais

reside na variedade de suas estruturas, que são influenciadas por fatores como o tamanho dos poros, a acessibilidade dos espaços vazios e a distribuição de carga na superfície (Salahudeen, 2022). Esses fatores contribuem para a diversidade das configurações das zeólitas, o que pode tornar o processo experimental dispendioso. Assim, a modelagem molecular torna-se uma valiosa ferramenta para tentar descrever as interações entre os compostos visto o desenvolvimento do poder computacional atual (Maginn, Bell, Theodorou, 1994).

Nesse trabalho a zeólita 13X de estrutura molecular $Na_{88}Al_{88}Si_{104}O_{384}$ reportada por Olson, (1995) foi selecionada para adsorver o fluido refirgerante R-134a.

METODOLOGIA

Nesta avaliação foi testado o novo campo de força generalista para zeólitas (NFF), desenvolvido pelo grupo de pesquisa, com foco na adsorção do fluido refrigerante R-134a na zeólita 13X. As simulações foram realizadas utilizando o software Cassandra (Shah *et al.,* 2017), aplicando o ensemble grande canônico, que fixa temperatura, potencial químico e volume do sistema. O objetivo foi minimizar a energia potencial por meio de inserções, remoções e movimentações das moléculas até que o equilíbrio fosse alcançado, utilizando o método de Monte Carlo.

Para definir as interações entre átomos diferentes, foram avaliadas duas abordagens distintas para a combinação dos parâmetros cruzados de Lennard-Jones: a tradicional regra Lorentz-Berthelot (LB), que usa a média geométrica para o parâmetro ε_{ij} (profundidade do potencial), conforme a Equação 1, e a média aritmética para o parâmetro σ_{ij} (distância em que o potencial é nulo), conforme a Equação 2.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} * \varepsilon_{jj}} \quad (1)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2)$$

A outra abordagem de combinação sugerida por Romanielo *et al.* (2020), chamada size-weighted (SW), foi utilizada para prever a adsorção em zeólitas de silício, conforme descrito na Equação 3, mantendo a média aritmética da Equação 2.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\frac{\sigma_i}{\sigma_j} * \varepsilon_i + \frac{\sigma_j}{\sigma_i} * \varepsilon_j}{2} \quad (3)$$

Primeiramente, foram gerados arquivos cristalográficos dos sólidos em formato .cif, disponíveis no banco IZA-SC (Database of Zeolite Structures). As células unitárias foram então multiplicadas para formar uma supercélula .xyz para a simulação de adsorção. O arquivo do adsorvato foi construído no GausView. Todos os arquivos e parâmetros dos campos de força foram inseridos no software Cassandra para simulações de sistemas homogêneos (fase fluida) e heterogêneos (interação entre adsorvente e adsorvato).

Para definir a pressão do sistema, os potenciais químicos foram variados e o número de moléculas adsorvidas foi quantificado para um determinado tamanho da caixa de simulação com critério de aceitação de no mínimo 100 moléculas.

Para calcular as forças de interação entre partículas em fase gasosa, um raio de corte de 40% do tamanho da caixa foi usado e 13 Å para as simulações de adsorção. Três execuções independentes foram feitas para garantir a reprodutibilidade, com 2 milhões de passos para equilíbrio e produção nas simulações gasosas e 200 milhões de passos nas simulações de adsorção.

O campo de força utilizado para o fluido refrigerante 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a) foi o proposto por Peguin *et al*. (2008), a Tabela 1 explicita os parâmetros ultilizados para cada átomo e a Figura 1 ilustra o fluido.

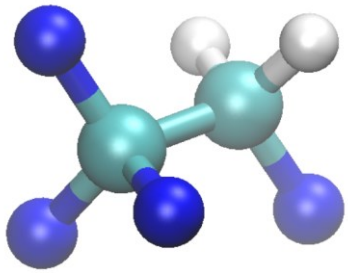
Tabela 1 – Parâmetros para o fluido refrigerante R-134a propostos por Peguin *et al.* (2008).

Parâmetros interação átomos não ligados			
Átomo	**σ [Å]**	**ε / k_b [K]**	**q (e)**
H	2,5	10	0,115
F	2,92	24,5	-0,1915
C-3F	3,6	47	0,534
C-2H	3,6	47	0,002

Parâmetros átomos ligados				
Ligações	**l [Å]**	**Ângulos**	**° (graus)**	**$K_\theta/2$ (K rad^{-2})**
H-C	1,09	H-C-H	107,8	8311,30
C-C	1,529	H-C-C	110,7	9444,70
C-F	1,36	C-C-F	109,5	12592,90
		F-C-F	109,1	19393,10
		H-C-F	107	10074,35

Diedros (OPLS)	**a_0 (kJ mol^{-1})**	**a_1 (kJ mol^{-1})**	**a_2 (kJ mol^{-1})**	**a_3 (kJ mol^{-1})**
H-C-C-F	0,0944	0,0163	-0,2037	8,8980
F-C-C-F	-0,2438	0,0132	0,0828	8,8520

Figura 1 – Representação do adsorvato R-134a.



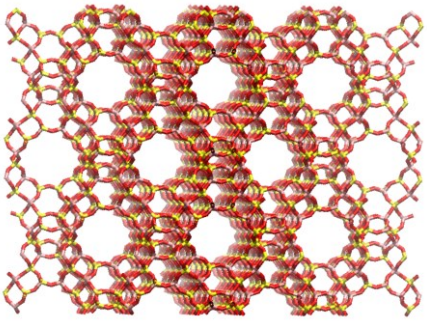
Para a descrição do sólido foi considerado que a estrutura da zeólita é rígida e os átomos de silício e alumínio não possuem parâmetros de interação de Van der Waals, pois estão bloqueados pelos átomos de oxigênio. Devido à presença de alumínio, são necessários átomos compensatórios para equilibrar as cargas da estrutura, sendo o sódio o átomo utilizado nesse caso. Para equilibrar os 704 átomos de sódio na estrutura da zeólita, foi realizada uma simulação em sistema isotérmico canônico (NVT), com o objetivo de alcançar a distribuição de energia mínima. Os parâmetros distância para o potencial zero (σ), a profundidade do potencial (ε) e a carga (q) propostos para o sódio, o alumínio, o silício e o oxigênio estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros propostos pelo grupo (NFF) para a zeólita 13X.

Elemento	ε/k_b (K)	σ (Å)	q (e)
Na	582,2	2,05	0,5
Al	-	-	1,3
Si	-	-	1,8
O	73,5	3,155	-0,9

A zeólita está apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Representação da zeólita 13X .



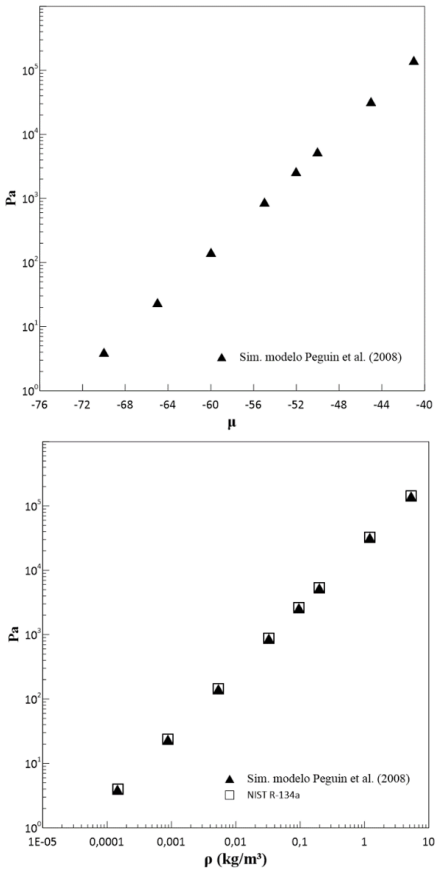
A isoterma de adsorção foi analisada considerando uma faixa de pressão de 0,00004 bar a 1,42 bar e temperatura de 333 K. As simulações foram realizadas no software Cassandra, utilizando o ensemble Grande Canônico Monte Carlo (GCMC), que opera como um sistema isotérmico e aberto, com volume, temperatura e potencial químico fixos. A energia potencial do sistema é minimizada até que o equilíbrio seja alcançado, por meio do método de Monte Carlo (Shah *et al.,* 2017).

Para definir a pressão do sistema, os potenciais químicos foram ajustados em cada simulação. Com a pressão da fase gasosa estabelecida para cada potencial, foi possível calcular o número de moléculas adsorvidas na zeólita correspondente a cada valor de potencial químico

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das simulações da fase gasosa para o R-134a possibilitaram a análise do comportamento da pressão em função do potencial químico e da densidade para o modelo de Peguin *et al.* (2008). Os resultados foram então comparados com os dados fornecidos pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) conforme apresenta a Figura 3.

Figura 3 – Variação da pressão do R-134a em função do potencial químico e da densidade.



A Figura 3 mostra uma excelente concordância entre os dados de pressão e densidade do modelo de Peguin e os dados do NIST, com um desvio médio relativo absoluto

(DMRA) de 0,32%, indicando que o modelo descreve de forma precisa a densidade na faixa de 0,00004 bar a 1,42 bar a 333 K. Após definir a pressão para cada potencial químico, as quantidades adsorvidas em cada condição foram obtidas por simulações na zeólita 13X, permitindo a elaboração das isotermas de adsorção para as duas regras de combinação (LB e SW). A Figura 4 ilustra os blocos de simulação, os resultados estão apresentados na Figura 5, que compara os dados simulados com os experimentais relatados por Wanigarathna, Jiajian e Liu (2017).

Figura 4 – Representação das caixas de simulação no software Cassandra

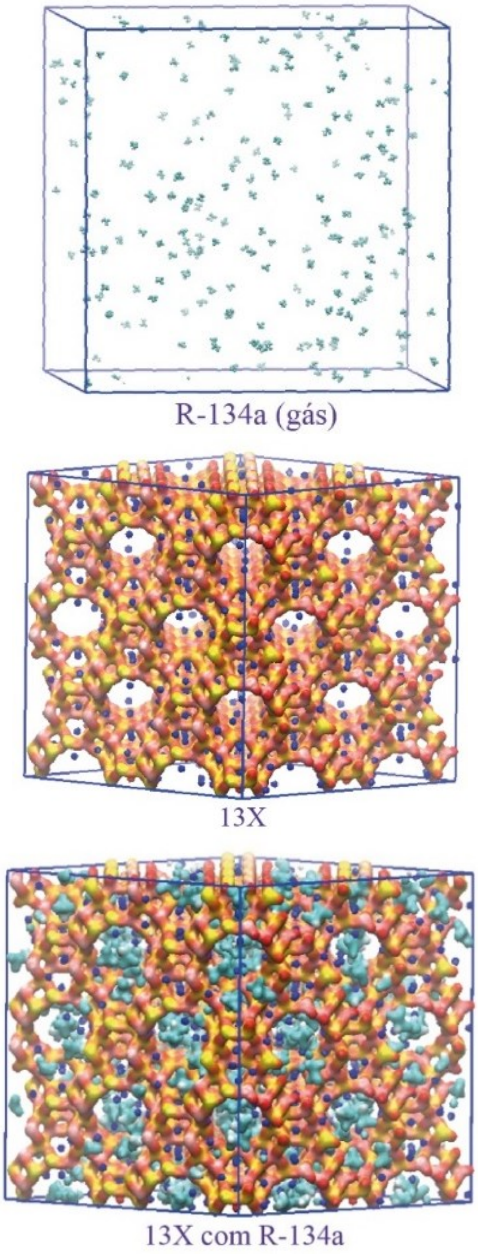
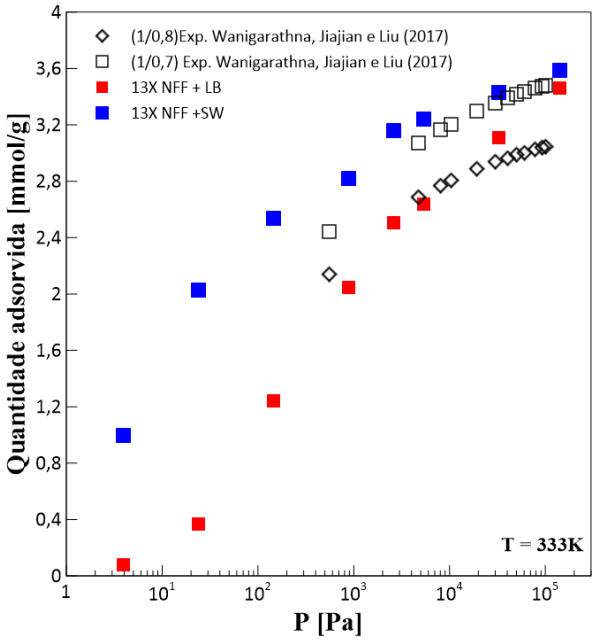


Figura 5 – Isoterma de adsorção do R-134a em 13X



Os valores experimentais foram ajustados dividindo-os por 0,7 e 0,8, pois os autores indicaram que a zeólita 13X utilizada apresentava uma pureza de 70 a 80%: “13X zeolite was used in the form of pellets, which contains about 20-30 wt% of binders” (Wanigarathna, Jiajian e Liu 2017, p. 6). Em relação aos resultados, entre as duas regras de combinação analisadas, observa-se que a regra SW aumenta a interação entre o adsorvente e o adsorvato, o que resulta em maiores quantidades adsorvidas, especialmente na faixa de baixa pressão anteriores ao ponto de saturação. Além disso, os valores experimentais com 70% de pureza mostram um ponto de saturação mais próximo dos resultados simulados tanto para a regra de combinação LB quanto para a SW.

CONCLUSÃO

Este estudo investigou a adsorção do fluido refrigerante R-134a na zeólita 13X, considerando diferentes regras de combinação. Os resultados indicaram que o campo de força NFF, desenvolvido pelo grupo descreve bem o comportamento adsorvativo da zeólita 13X com descrição precisa nas isotermas de adsorção, com comportamento semelhante ao dado experimental reportado na literatura.

Além disso, a regra de combinação SW se mostrou eficaz para representar interações em sistemas multicomponentes. Dessa forma, a mudança da regra de combinação LB para SW resultou em uma melhor descrição em pontos anteriores a saturação, o que propicia a ultilização de campos de força generalistas de especies puras

sem a necessidade de propor novos parâmetros ajustados para cada sistema. Tal fato otimiza as simulações e propicia a identificação de melhores espécies adsorventes para a separação de misturas.

Assim, a simulação molecular pelo método de Monte Carlo no software Cassandra se mostrou uma ferramenta confiável para caracterizar processos de adsorção e pode ser útil no desenvolvimento de novos campos de força e sistemas adsortivos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a oportunidade e o apoio recebidos pela Universidade Federal de Uberlândia e principalmente pela Faculdade de Engenharia Química, bem como ao Programa de Educação Tutorial pela inciativa e dedicação na organização do evento .

NOMENCLATURA

l	Distância entre átomos	[Å]
$K_\theta/2$	Constante para o potencial harmônico entre ângulos	[K rad^{-2}]
ε/k_b	Profundidade do potencial dividido pela constante de Boltzmann	[K]
σ	Distância para um potencial nulo	[Å]
q :	Carga para interações de Coulomb	$[e]$
a_i	Constante para a contribuição dos diedros OPLS	[kJ mol^{-1}]

REFERÊNCIAS

ABREU, C. R. A. et al. Monte Carlo simulations of the adsorption of dimers on structured heterogeneous surfaces. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 18, n. 4, p. 385–397, 2001. DOI: https://doi.org/10.1590/S0104-66322001000400004. Disponível em: https://www.scielo.br/j/bjce/a/8HtL55HqFQt9Wg7PCNRvwGp/?lang=en. Acesso em: 5 mar. 2024.

BENHADID-DIB, S.; BENZAOUI, A. Refrigerants and their Environmental Impact Substitution of Hydro Chlorofluorocarbon HCFC and HFC Hydro Fluorocarbon. Search for an Adequate Refrigerant. Energy Procedia, v. 18, p. 807–816, 2012. DOI: https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.096. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610212008661. Acesso em: 5 mar. 2024.

DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES. Disponível em: <https://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 11 mar. 2025.

HEREDIA-ARICAPA, Y. et al. Overview of low GWP mixtures for the replacement of HFC refrigerants: R134a, R404A and R410A. International Journal of Refrigeration, v. 111, p. 113–123, 1 mar. 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.11.012. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0140700719304773. Acesso em: 5 mar 2024.

MAGINN, E. J.; BELL, A. T.; THEODOROU, D. N. Low-Occupancy Sorption Thermodynamics of Long Alkanes in Silicalite Via Molecular Simulation. Studies in Surface Science and Catalysis, p. 2099–2105, 1994. DOI: https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63771-4. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299108637714. Acesso em: 5 mar. 2024.

OLSON, D. H. The crystal structure of dehydrated NaX. Zeolites, v. 15, n. 5, p. 439–443, 1 jun. 1995. DOI: https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00029-6. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0144244995000296#:~:text=The%20crystal%20structure%20of%20dehydrated%20NaX%2C%20composition%20Na88Al,Al%20in%20the%20T%20sites. Acesso em: 5 mar. 2024.

PEGUIN et al. All-Atom Force Field for the Prediction of Vapor−Liquid Equilibria and Interfacial Properties of HFA134a. The Journal of Physical Chemistry B, v. 113, n. 1, p. 178–187, 16 dez. 2008. DOI: 10.1021/jp806213w. Disponível em: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19086791/. Acesso em: 5 mar 2024.

ROMANIELO, L. L.; PEREIRA, M.G.M.V.; ARVELOS, S.; MAGINN, E. J.. Use of a New Size-Weighted Combining Rule to Predict Adsorption in Siliceous Zeolites. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 65, n. 4, p. 1379–1395, 2020. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00621. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.9b00621. Acesso em: 5 mar. 2024.

SALAHUDEEN, N. A Review on Zeolite: Application, Synthesis and Effect of Synthesis Parameters on Product Properties. Chemistry Africa, v. 5, n. 6, p. 1889–1906, 2022. DOI: https://doi.org/10.1007/s42250-022-00471-9. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s42250-022-00471-9#citeas. Acesso em: 5 mar. 2024.

SHAH, JINDAL K. et al. Cassandra: An open sourceMonteCarlo package formolecular simulation. Journal of computational chemistry, v.38, n. 19, p. 1727-1739, 2017. DOI: 10.1002/jcc.24807. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.24807. Acesso em: 5 mar. 2024.

UNIÃO EUROPEIA. Regulação nº 517/2014, de 16 abril de 2014. On fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006. Official Journal of the European Union. Disponível em: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32014R0517. Acesso em: 4 mar. 2024.

WANIGARATHNA, D.; GAO, J.; LIU, B.. Adsorption separation of R134a, R125, and R143a fluorocarbon mixtures using 13X and surface modified 5A zeolites. AIChE Journal, v. 64, n. 2, p. 640–648, 14 set. 2017. DOI: 10.1002/aic.15955. Disponível em: https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.15955. Acesso em: 5 mar. 2024.

EIXO TEMÁTICO

Modelagem, Controle e Otimização de Processos

1 trabalho publicado

ESTUDO E APLICAÇÕES DO CÁLCULO FRACIONÁRIO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CHICOTE, Maria Fernanda Lindquist[1]; LOBATO, Fran Sérgio[2]

[1] *Discente do curso de graduação em Engenharia Química*
[2] *Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU*

[1,2] *Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.*

*e-mail: maria.chicote@ufu.br

RESUMO. O estudo das equações diferenciais fracionárias tem avançado, mas ainda enfrenta desafios numéricos e de interpretação física. Este trabalho analisa os métodos de Adams-Moulton, Euler Reverso e Euler Direto Fracionários em problemas de engenharia química, incluindo simulação em reator bioquímico, problema inverso em reator batelada e análise de plano de fases. Para garantir a consistência dimensional no modelo fracionário, é considerado um fator de correção. Os métodos numéricos foram eficientes para integrar modelos diferenciais fracionários, sendo o Método de Adams-Moulton Fracionário o mais equilibrado entre custo e precisão. A ordem fracionária impacta significativamente os perfis simulados, podendo gerar resultados fisicamente inviáveis. Nos problemas inversos, a adição desse parâmetro melhora a função objetivo ao ampliar os graus de liberdade. Já na análise do plano de fases, a ordem fracionária influencia o tempo para atingir o regime permanente.

Palavras-Chave: equações ordinárias fracionárias, métodos numéricos fracionários, engenharia química, consistência dimensional.

INTRODUÇÃO

A utilização da modelagem matemática para representar fenômenos naturais é tida como uma área de grande interesse dos estudiosos, visto que sua aplicabilidade é atribuída a simulações, análises de projetos e pesquisas de desenvolvimento, em distintas áreas do conhecimento. Sendo assim, a modelagem matemática é amplamente utilizada na engenharia química para validar projetos e garantir sua viabilidade operacional, baseando-se em leis de conservação da física e da química (Franco, 2021). Esse processo permite comparar entradas e saídas de sistemas sem a necessidade de experimentos inviáveis tanto no sentido físico como no econômico. Pode-se dizer que a complexidade de um modelo matemático é descrita pelas hipóteses adotadas, que incluem balanços de massa, energia e quantidade de movimento (Bequette, 1998).

No entanto, conforme as hipóteses adotadas, a utilização dos modelos apresenta restrições, pois os fenômenos naturais possuem uma inerente não linearidade, o que dificulta sua extrapolação de forma direta na maioria das aplicações práticas. Em conjunto com o cenário anterior, os modelos descritos na literatura geralmente são expressos por sistemas que englobam equações algébricas (tanto lineares quanto não lineares), equações diferenciais (ordinárias e parciais), equações integro-diferenciais e equações algébrico-diferenciais. Com frequência, essas diferentes classes são combinadas, assumindo derivadas de ordem inteira, o que torna a formulação mais simples ao desconsiderar operadores diferenciais de ordem fracionária na dinâmica dos processos analisados.

Nesse sentido, as Equações Diferenciais Ordinárias Fracionárias (EDOF) e as Equações Diferenciais Parciais Fracionárias (EDPF) são consideradas generalizações dos modelos diferenciais convencionais de ordens inteiras para uma abordagem mais abrangente, capazes de permitir uma metodologia mais ampla que considera o impacto das ordens fracionárias na análise desses sistemas. Assim, pode-se concluir que essa estrutura proporciona uma representação mais precisa e realista dos fenômenos naturais, pois possibilita a modelagem de sistemas complexos ao capturar efeitos de memória, interações não locais e múltiplas escalas de tempo (Machado, 2018).

Na aplicação prática, ao contrário do operador de ordem inteira, o operador fracionário pode ser expresso de diversas maneiras (Podlubny et al., 2009). Nesse caso, para garantir a resolução de um modelo diferencial fracionário de maneira robusta, seja analítica ou numericamente, é importante definir a aproximação da derivada fracionária a ser

utilizada. Ademais, a ordem diferencial fracionária deve ser cuidadosamente analisada, pois ela influencia diretamente a resposta dinâmica e a estabilidade do sistema. Além disso, a consistência dimensional deve ser rigorosamente verificada para garantir que as unidades físicas sejam preservadas. Caso contrário, o modelo perderá sua validade física e não representará corretamente o sistema real. (Godoi, 2022).

Para a definição da aproximação da derivada fracionária, as mais tradicionais são as derivadas de Riemann-Liouville, Caputo e Grünwald-Letnikov, em que suas definições estão representadas pela Eq. 1 , Eq. 2 e Eq. 3respectivamente (Rodrigues and Oliveira, 2015).

$$ {}_{RL}D_x^{\alpha}F(x) = \frac{1}{\Gamma(y-\alpha)}\frac{d^y}{dt^y}\int_0^t \frac{F(t)}{(\tau-t)^{\alpha+1-y}}\,dt, \quad (1) $$

onde y é o menor número inteiro maior que α e Γ é a função gama.

$$ {}_{C}D_x^{\alpha}F(x) = \frac{1}{\Gamma(y-\alpha)}\int_0^x (x-t)^{y-\alpha-1}\frac{d^yF(t)}{dt^y}dt \quad (2) $$

em que Γ é a Função Gamma e y é um número inteiro, definido conforme a derivada de Riemann-Liouville.

$$ {}_{GL}D_x^{\alpha}F(x) = \lim_{h\to 0}\left(\frac{1}{h^{\alpha}}\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^k\binom{\alpha}{k}F(x-kh)\right) \quad (3) $$

em que h é o tamanho do passo de integração, α é a ordem fracionária e k representa o número de passos discretos no passado a partir do tempo atual t.

Já em termos de resolução de equações diferenciais fracionárias, ela pode ser realizada tanto por métodos analíticos quanto numéricos. Tradicionalmente, a abordagem analítica utiliza transformadas de Laplace e Fourier, mas, devido às não linearidades inerentes a esses modelos, soluções exatas são inviáveis. Dessa forma, métodos numéricos tornam-se indispensáveis, sendo o Método das Diferenças Finitas (MDF) um dos mais utilizados tanto na forma explícita quanto implícita, devido à sua simplicidade conceitual e implementação (Szekeres and Izsák, 2015). De maneira geral, os métodos explícitos requerem apenas informações anteriores para calcular o valor de y na iteração $k+1$. Já os métodos implícitos necessitam de informações a partir da iteração $k+1$, exigindo a resolução de um sistema algébrico, frequentemente não linear, a cada passo de integração. Nesse sentido, três métodos numéricos serão considerados nesse estudo, sendo eles: o Método de Adams-Moulton Fracionário (MAMF), o Método de Euler Reverso Fracionário (MERF) e o Método de Euler Direto Fracionário (MEDF). Tais métodos serão explorados de forma mais detalhada na seção de Metodologia.

Além do MDF, a literatura explora outras estratégias, como a adaptação do Método da Colocação Ortogonal para reduzir os efeitos da discretização (Lobato et al., 2020), assim como métodos numéricos, incluindo o Método Pseudo-Espectral de Legendre e o Método das Diferenças Finitas Fracionário, aplicados a equações diferenciais fracionárias em fenômenos de transporte anômalo (Godoi, 2022).

Quanto à estimação de parâmetros (problema inverso), foi utilizado o algoritmo de Evolução Diferencial (ED) (Storn and Price, 1995), um método de otimização que se baseia em populações. Em termos gerais, nesse algoritmo, a atualização da população é realizada por meio de operações vetoriais (como soma e subtração) aplicadas aos membros da geração em curso.

Diante do que foi apresentado, este trabalho tem como finalidade a resolução numérica de uma EDOF. Os principais objetivos são descritos como: i) implementar estratégias numéricas para a resolução de EDOF; ii) analisar a influência da ordem fracionária durante a simulação de sistemas tradicionais em engenharia química e no plano de fases; iii) propor e resolver problemas de estimação de parâmetros em que a ordem fracionária é uma das incógnitas; iv) comparar os resultados obtidos com aqueles encontrados utilizando outras estratégias; e v) garantir a consistência dimensional dos modelos representados por EDOF.

METODOLOGIA

Métodos Numéricos para Integração de uma EDOF

Nesse estudo, considerou-se uma Equação Diferencial Ordinária Fracionária (EDOF) definida como (Cafagna, 2007):

$$ \begin{cases} D^{\alpha}y(t) = f(t, y(t)), & t \in (0, T],\ T > 0 \\ y^{(j)}(0) = y_0^{(j)}, & j = 0,\ 1,\ ...,\ n-1 \end{cases} \quad (4) $$

em que t é a variável independente, y representa o vetor das variáveis dependentes (com y_0 sendo o vetor que contém as condições iniciais para cada

variável dependente). f é o vetor que contém a função do lado direito da equação diferencial fracionária, α é a ordem fracionária ($\alpha > 0$), $n = \lceil \alpha \rceil$ é o menor número inteiro maior ou igual a α (com $0 < \alpha \leq 1$), e T é o tempo final ($T > 0$).

Para este propósito, três métodos numéricos tradicionais foram considerados, a saber: o Método de Adams-Moulton Fracionário (MAMF), o Método de Euler Reverso Fracionário (MERF) e o Método de Euler Direto Fracionário (MEDF) (Li and Zeng, 2013).

Seja $t_j = jh$, j = 0, 1, ..., N (N é o número de pontos de discretização), $h = T/N$ é o tamanho do passo de integração, e y_j a solução aproximada de $y(t_j)$ em $t = t_j$. Considerando a seguinte integral:

$$I_{k+1} = \int_0^{t_{k+1}} (t_{k+1} - s)^{\alpha-1} g(s)\, ds, \quad k = 0, 1, \ldots, N-1 \tag{5}$$

A quadratura acima pode ser aproximada como:

$$I_{k+1} \approx \int_0^{t_{k+1}} (t_{k+1} - s)^{\alpha-1} G_{k+1}(s)\, ds, \quad k = 0, 1, \ldots, N-1 \tag{6}$$

onde $G_{k+1}(s)$ é a aproximação de $g(s)$ no intervalo [0, t^{k+1}]. Assim, cada método numérico (MAMF, MERF e MEDF) pode ser obtido escolhendo uma expressão diferente para $G_{k+1}(s)$.

Se $G_{k+1}(s)$ for aproximado por:

$$G_{k+1}(s)|_{[t_j, t_{j+1})} = g(t_j), \quad 0 \leq j \leq k \tag{7}$$

então o MEDF é derivado como:

$$y_{k+1} = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{t_{j+1}^j}{j!} y_0^{(j)} + \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} \sum_{j=0}^{k} b_{j,k+1} f(t_j, y_j) \tag{8}$$

onde:

$$b_{j,k+1} = (k - j + 1)^\alpha - (k - j)^\alpha \tag{9}$$

Se $G_{k+1}(s)$ for aproximado por:

$$G_{k+1}(s)|_{[t_j, t_{j+1})} = g(t_{j+1}), \quad 0 \leq j \leq k \tag{10}$$

então o MERF é dado por:

$$y_{k+1} = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{t_{j+1}^j}{j!} y_0^{(j)} + \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} \sum_{j=0}^{k} b_{j,k+1} f(t_{j+1}, y_{j+1}) \tag{11}$$

onde $b_{j,k+1}$ é definido pela Eq. (9).

O MAMF pode ser escrito como segue:

$$y_{k+1}^P = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{t_{j+1}^j}{j!} y_0^{(j)} + \frac{h^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} \sum_{j=0}^{k} b_{j,k+1} f(t_j, y_j) \tag{12}$$

$$y_{k+1} = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{t_{j+1}^j}{j!} y_0^{(j)} + \frac{h^\mu}{\Gamma(\mu+2)} \times \left(\sum_{j=0}^{k} a_{j,k+1} f(t_j, y_j) + a_{k+1,k+1} f(t_{k+1}, y_{k+1}^P) \right) \tag{13}$$

onde:

$$a_{j,k+1} = \begin{cases} (k^{\alpha+1} - (k-\alpha)(k+1)^\alpha), & j = 0 \\ (k-j+2)^{\alpha+2} - & \\ 2(k-j+1)^{\alpha+1} + & \\ (k-j)^{\alpha+1}, & 1 \leq j \leq k \\ 1, & j = k+1 \end{cases} \tag{14}$$

e $b_{j,k+1}$ é definido pela Eq. (9).

É importante mencionar que a Eq. (13) é implícita. Assim, para determinar y_{k+1}, é necessário conhecer o valor de f no ponto $k + 1$. Neste caso, o Método de Newton deve ser empregado para encontrar y_{k+1}. Similarmente, na Eq. (12), o método preditor-corretor é usado para determinar y_{k+1}, ou seja, y_{k+1}^P é o passo preditor e y_{k+1} é o passo corretor.

Finalmente, embora a abordagem apresentada tenha sido descrita para resolver uma única EDOF, a mesma pode ser facilmente estendida para um sistema de equações diferenciais ordinárias fracionárias.

Correção do Operador Diferencial Fracionário

Cada EDOF representa um sistema físico em engenharia química. Para garantir a consistência dimensional, o operador de derivada fracionária deve manter o equilíbrio de unidades. O operador d/dt tem dimensão [tempo^{-1}], enquanto d^α/dt^α possui [tempo$^{-\alpha}$]. Assim, introduz-se um parâmetro auxiliar σ (Gómez-Aguilar et al., 2014; Lima et al., 2021a,b):

$$\frac{d}{dt} \to \frac{1}{\sigma^{1-\alpha}} \frac{d^\alpha}{dt^\alpha}, \quad m - 1 < \alpha \leq m, \quad m \in N. \tag{15}$$

Substituindo esse operador na Eq. (4), obtemos:

$$\begin{cases} \frac{1}{\sigma^{1-\alpha}} D^\alpha y(t) = f(t, y(t)), \quad t \in (0, T], T > 0 \\ y^{(j)}(0) = y_0^{(j)}, \quad j = 0, 1, \ldots, n-1 \end{cases} \tag{16}$$

Para evitar interferências no comportamento físico, considera-se σ igual a unidade, garantindo a consistência dimensional sem alterar os resultados quantitativos.

Abordagem para a Resolução de Problemas Inversos em Engenharia Química

Os fenômenos naturais podem ser modelados por sistemas de EDOFs, cujas ordens fracionárias podem ser definidas pelo usuário ou estimadas por meio de um problema inverso. A resolução deste problema, usando um método baseado em população, segue os seguintes passos:

- Definir o otimizador, variáveis de projeto, modelo fenomenológico, método numérico e pontos experimentais da função objetivo.
- Gerar uma população inicial de candidatos no espaço de projeto.
- Iterar até o critério de parada ser atingido (ex.: número máximo de gerações).
- Atualizar a população usando operadores do otimizador, incluindo Evolução Diferencial (ED).
- Integrar o sistema de EDOFs e avaliar a função objetivo.
- Se o critério de parada for satisfeito, obter a solução ótima; caso contrário, repetir.

A Evolução Diferencial (ED) é um método de otimização baseado em populações, onde os indivíduos são atualizados por mutação, cruzamento e seleção, garantindo diversidade. A convenção DE/X/Y/Z indica (Storn and Price, 1995):

- X: vetor base da mutação,
- Y: número de pares de vetores para mutação,
- Z: tipo de cruzamento (”bin”ou ”exp”).

Nesse estudo, a estratégia utilizada foi DE/rand/1/bin, em que 1 indica um par de vetores de diferença e ”rand”significa a seleção aleatória do vetor base para mutação. A mutação é descrita por:

$$I_{ij+1} = I_{ij,\alpha} + F_P(I_{ij,\beta} - I_{ij,\gamma}) \tag{17}$$

onde I_{ij+1} é o vetor candidato e $I_{ij,\alpha}$, $I_{ij,\beta}$, $I_{ij,\gamma}$ são vetores selecionados aleatoriamente da população atual.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para simular uma EDOF, seguem-se os seguintes passos:

- Definir o estudo de caso (modelo fenomenológico e parâmetros);
- Escolher o método numérico (MAMF, MERF ou MEDF) e o número de pontos de discretização N;
- Avaliar a sensibilidade dos perfis obtidos à variação de N;
- Aplicar o fator de correção σ para garantir a consistência dimensional ($\sigma = 1$ para não alterar os perfis obtidos).

A fim de resolver uma EDOF usando o MERF (método implícito), é utilizado o Método de Newton (NM), onde a matriz Jacobiana é avaliada numericamente. O critério de parada considera o erro absoluto com tolerância 10^{-8}.

A qualidade das soluções numéricas obtidas pelos métodos MAMF, MERF e MEDF foi avaliada pelo erro absoluto médio (Ξ), comparando-se com soluções analíticas, quando disponíveis. Caso contrário, utilizou-se o Método Predictor-Corrector (PCM) de Adams-Bashforth-Moulton, definido como:

$$\Xi = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(y_i - Y_i)^2 \tag{18}$$

onde y_i representa a solução numérica e Y_i a solução analítica, ambas avaliadas no i-ésimo ponto. Nos casos sem solução analítica, considera-se $N = 500$ para garantir uma boa referência.

O tempo de processamento (PT) foi avaliado em um Desktop AMD Ryzen 7 5800X com 16GB de RAM.

Simulação Reator Bioquímico

Este estudo analisa um reator bioquímico isotérmico, considerando as concentrações de biomassa (x_1), substrato (x_2) e produto (x_3), com inibições pelo substrato e produto (Bequette, 1998). O modelo dinâmico fracionário é formulado por balanços de massa, com condições iniciais $x_1(0) = 10$ g/L, $x_2(0) = 10$ g/L e $x_3(0) = 0$ g/L.

$$\frac{1}{\sigma^{1-\alpha}}\frac{D^{\alpha}x_1}{dt^{\alpha}} = \left(\frac{0.48\,(1-x_3/50)\,x_2}{0.12+x_2+0.04545x_2^2} - 0.202\right)x_1, \tag{19}$$

$$\frac{1}{\sigma^{1-\alpha}}\frac{D^{\alpha}x_2}{dt^{\alpha}} = 4.040 - 0.202x_2 + \\ -\frac{1.2\,(1-x_3/50)\,x_2x_1}{0.12+x_2+0.04545x_2^2}, \tag{20}$$

$$\frac{1}{\sigma^{1-\alpha}}\frac{D^{\alpha}x_3}{dt^{\alpha}} = -0.202x_3 + \\ \frac{1.056\,(1-x_3/50)\,x_2}{0.12+x_2+0.04545x_2^2} + 0.2x_1 \tag{21}$$

Figura 1: Perfis de concentração obtidos para x_1 considerando o MAMF e diferentes ordens fracionárias.

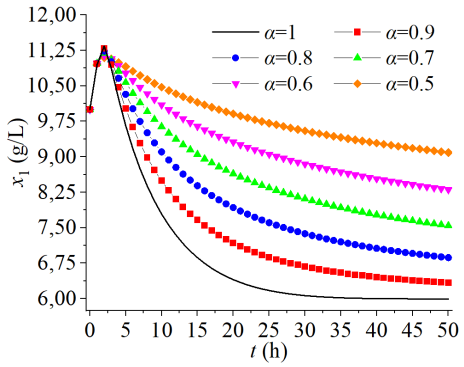


Figura 2: Perfis de concentração obtidos para x_2 considerando o MAMF e diferentes ordens fracionárias.

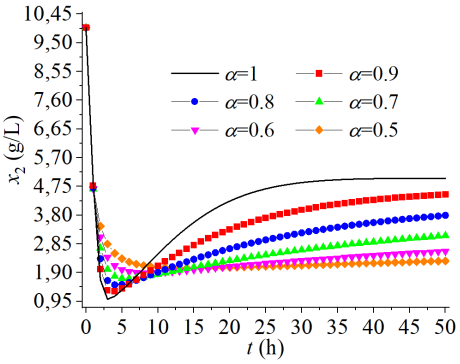
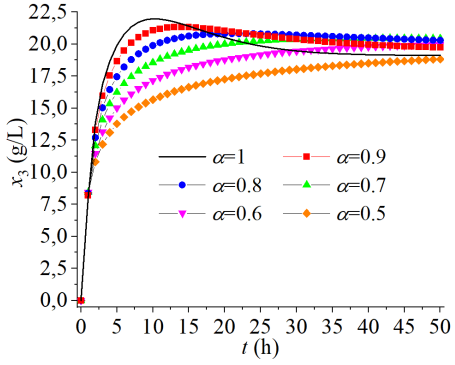


Figura 3: Perfis de concentração obtidos para x_3 considerando o MAMF e diferentes ordens fracionárias.



Observou-se que para $\alpha = 1$, biomassa e produto aumentam com o rápido consumo de substrato, depois reduzem até o estado estacionário. Para $\alpha < 1$, identificou-se menores concentrações, ausência de pico no produto e maior tempo para atingir o estado estacionário, com dinâmicas distintas da ordem inteira. Todos os perfis são fisicamente viáveis, mas apresentam dinâmicas distintas da ordem inteira.

Estimação de Parâmetros em um Reator Batelada (Problema Inverso)

Ao considerar a reação em fase líquida que ocorre em um reator batelada a 25°C entre metanol (CH_3OH) e trifenil ($(C_6H_5)_3CCl$) para formar trifenilmetiléter ($(C_6H_5)_3COOH_3$) e ácido clorídrico (HCl) (Fogler, 2020).

$$CH_3OH + (C_6H_5)_3CCl \rightarrow (C_6H_5)_3COOH_3 + HCl$$
$$A + B \rightarrow C + D$$

Para uma alimentação equimolar, os pontos experimentais referentes a concentração do metanol (C_A) em função do tempo (t) são apresentados na Tab. 1:

Tabela 1: Pontos experimentais da reação entre metanol e trifenil.

t (h)	C_A (mol/dm^3)
0,00	1,000
0,28	0,950
1,39	0,816
2,78	0,707
8,33	0,500
16,66	0,370

Os balanços de massa para as concentrações de metanol e trifenil (C_B) no contexto fracionário são dados por:

$$\frac{1}{\sigma^{1-\alpha}}\frac{D^{\alpha}C_A}{dt^{\alpha}} = -\beta_1 C_A^{\beta_2} C_B^{\beta_3}, \quad C_A(0) = 1 \text{ mol/dm}^3 \tag{22}$$

$$\frac{1}{\sigma^{1-\alpha}}\frac{D^{\alpha}C_B}{dt^{\alpha}} = -\beta_1 C_A^{\beta_2} C_B^{\beta_3}, \quad C_B(0) = 1 \text{ mol/dm}^3 \tag{23}$$

em que β_i (i=1, 2, 3) são os parâmetros que caracterizam a expressão da taxa.

Matematicamente, o problema de estimação de parâmetros consiste em determinar os valores de α e de β_i (i=1, 2, 3) que minimizam o funcional FO:

$$FO = \sum_{k=1}^{n_{exp}} \frac{(C_{A,exp} - C_{A,sim})^2}{\max(C_{A,exp})^2} \tag{24}$$

em que n_{exp} é o número de pontos experimentais, e $C_{A,exp}$ e $C_{A,sim}$ representam as concentrações de metanol experimental e simuladas.

Para a resolução deste estudo de caso foi necessário destacar os seguintes pontos:

- A integração do modelo diferencial fracionário utilizou o Método de Adams-Moulton Fracionário (MAMF) com $N = 100$ e tempo total de operação de 20 h.
- Os parâmetros do algoritmo de Evolução Diferencial foram definidos como: população de 25, 50 gerações, taxa de perturbação de 0,8, probabilidade de cruzamento de 0,8 e estratégia DE/rand/1/bin (Storn and Price, 1995).
- Os limites das variáveis de projeto foram ajustados por: $0,8 \leq \alpha \leq 1,2$; $0,1 \leq \beta_1 \leq 0,2$; $1,4 \leq \beta_2 \leq 2,4$; $0,5 \leq \beta_3 \leq 1$.
- O algoritmo foi executado 20 vezes para obtenção do valor médio e desvio-padrão.
- Parâmetros do simulador e do otimizador foram ajustados após execuções preliminares.

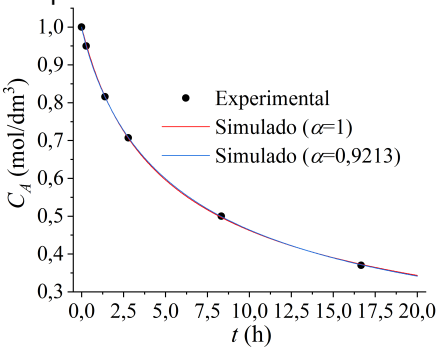
A Tabela 2 apresenta os parâmetros estimados consideranto o integrador fracionário e o algoritmo de ED.

Tabela 2: Parâmetros estimados considerando o MAMF e o algoritmo de ED (VM=valor médio e DP=desvio-padrão).

Parâmetro	VM	DP
α	1*	-
β_1 (dm^3/(mol h))	0,1780	$5{,}73\times10^{-5}$
β_2 (-)	2,2240	$1{,}25\times10^{-1}$
β_3 (-)	0,7080	$1{,}26\times10^{-1}$
FO (-)	$3{,}49\times10^{-5}$	$3{,}86\times10^{-9}$
TP (s)	13,96	$7{,}65\times10^{-2}$
α	0,9213	$1{,}72\times10^{-2}$
β_1 (dm^3/(mol h))	0,1714	$1{,}05\times10^{-3}$
β_2 (-)	1,5908	$1{,}11\times10^{-1}$
β_3 (-)	0,7327	$1{,}68\times10^{-2}$
FO (-)	$7{,}81\times10^{-6}$	$1{,}21\times10^{-8}$
TP (s)	15,61	$8{,}38\times10^{-1}$

*Ordem fracionária fixa.

Figura 4: Perfis de concentração da espécie A considerando os parâmetros estimados para o problema do reator batelada.



Já na Figura 4 foi possível observar boa concordância entre os perfis simulados e experimentais para a espécie A, considerando os parâmetros estimados. Sendo assim, não há diferença significativa entre os perfis simulados com α fixo e estimado, mas o valor do funcional FO é influenciado, como indicado na Tab. 2.

Plano de Fases

Os planos de fase são usados para visualizar a evolução das variáveis dependentes ao longo do tempo, sendo particularmente úteis para analisar sistemas físicos, especialmente os com comportamentos oscilatórios (Bequette, 1998).

Para analisar o impacto da ordem fracionária no plano de fases, considerou-se um reator de mistura perfeita onde ocorrem as reações $A \rightarrow B \rightarrow C$ e $2A \rightarrow D$. Sabendo que k_{AB}, k_{BC} e k_{AD} são as constantes de reação associadas, respectivamente, às reações de A para B, de B para C, e de A para D, e que A puro é alimentado a uma vazão constante (F) e o volume (V) é mantido constante, o modelo matemático que descreve o comportamento das concentrações das espécies A (C_A) e B (C_B) em função do tempo t, dentro do contexto fracionário, é dado por (Bequette, 1998):

$$\frac{1}{\sigma^{1-\alpha}}\frac{D^\alpha C_A}{dt^\alpha} = \frac{F}{V}(C_{Ae} - C_A) - k_{AB}C_A - k_{AD}C_A^2, \tag{25}$$

$$C_A(0) = C_{A\circ} \tag{26}$$

$$\frac{1}{\sigma^{1-\alpha}}\frac{D^\alpha C_B}{dt^\alpha} = -\frac{F}{V}C_B + k_{AB}C_A - k_{BC}C_B, \tag{27}$$

$$C_B(0) = C_{B\circ} \tag{28}$$

onde C_{Ae} é a concentração de alimentação da espécie *A* e $C_{A\circ}$ e $C_{B\circ}$ representam as condições iniciais das espécies A e B, respectivamente.

Para $\alpha = 1$, $k_{AB} = \frac{5}{6}$ min^{-1}, $k_{BC} = \frac{5}{3}$ min^{-1}, $k_{AD} = \frac{1}{6}$ L/(mol min), $C_{Ae} = 10$ mol/L, e $F/V = \frac{4}{7}$ min^{-1}, existem dois estados estacionários. O primeiro é dado pelo par coordenado ($C_A = 3$ mol/L, $C_B = \frac{105}{94}$ mol/L), e o segundo pelo par ($C_A =$

$-\frac{80}{7}$ mol/L, $C_B = -\frac{200}{47}$ mol/L), sendo este último inviável devido à ausência de significado físico. Assim, espera-se que, à medida que o tempo tende ao infinito, o sistema evolua para o ponto estacionário com concentrações positivas, o qual é naturalmente estável.

Sendo assim, foi possível conferir os perfis de concentração das espécies *A* e *B*, o estado estacionário (EE) e o plano de fases para o reator CSTR, utilizando o MAMF com 500 pontos de discretização e α ([0,8 0,9 1,0 1,1 1,2]) na Fig. 5, Fig. 6 e Fig. 7 . As condições iniciais foram combinadas com 25 simulações para cada valor de α, variando de 0,001 a 5, com pontos igualmente espaçados entre eles. Em todas as simulações, σ foi considerado igual a 1, corrigindo as unidades sem interferir nos perfis obtidos. Para garantir uma comparação justa, o valor de N foi ajustado para cada tempo final de simulação (t_f), de modo que o incremento de tempo fosse sempre de 0,01 min.

Figura 5: Perfis de concentração da espécie *A*.

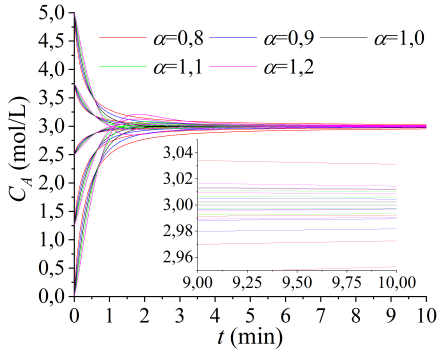


Figura 6: Perfis de concentração das espécies *B*.

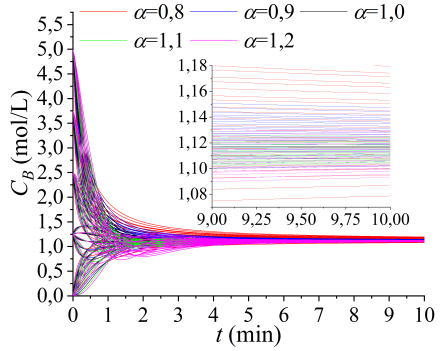


Figura 7: Plano de fases para o problema do reator CSTR.

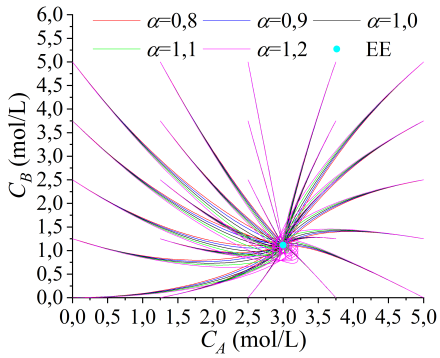
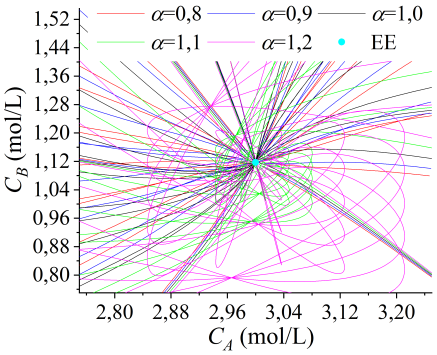


Figura 8: Plano de fases para o problema do reator CSTR (ZOOM).



Pela análise anteriormente realizada, é possível dizer que a ordem fracionária influencia diretamente o tempo necessário para o sistema atingir o estado estacionário. Para $\alpha = 1,2$, o sistema exibiu comportamento oscilatório com picos antes da estabilização. Para valores menores de α, o sistema atingiu o estado estacionário mais lentamente, sem picos, devido ao consumo mais gradual do reagente A.

CONCLUSÃO

No reator bioquímico, o aumento do número de pontos de discretização (N) reduz o erro absoluto médio, mas também aumenta o tempo de processamento. Quanto à ordem fracionária (α), sua variação altera o comportamento do modelo, mas valores inadequados de α podem gerar perfis fisicamente inconsistentes. Portanto, é importante escolher a faixa correta de valores para α para evitar resultados incoerentes.

Já na estimação de parâmetros (problema inverso), estimar o valor de α melhorou a aderência dos perfis simulados aos pontos experimentais, em comparação à ordem inteira, conforme a função objetivo. O algoritmo de Evolução Diferencial convergiu consistentemente para boas estimativas dos parâmetros, como mostrado pelos valores da média e desvio padrão para cada aplicação.

Ao avaliar o plano de fases, observou-se que para $\alpha < 1$, o estado estacionário foi alcançado mais lentamente em comparação a $\alpha = 1$. Para $\alpha > 1$, o sistema apresentou comportamento oscilatório, com picos antes de alcançar o estado estacionário, devido ao efeito de memória. Para $\alpha = 1$, o sistema teve um decréscimo suave sem oscilações. Assim, o tempo para atingir o estado estacionário depende da ordem fracionária escolhida.

Por fim, é viável dizer, a partir das análises dos resultados obtidos, que a ordem fracionária α influencia os perfis físicos simulados, podendo torná-los inviáveis dependendo do seu valor. Nos problemas inversos, α amplia os graus de liberdade, melhorando os resultados da função objetivo. No

plano de fases, α impacta o tempo para atingir o estado estacionário.

NOMENCLATURA

t:	tempo	[h]
α:	ordem da derivada fracionária	[-]
N:	pontos de discretização	[-]
σ:	parâmetro adicional	[-]
x_1:	biomassa	[g/L]
x_2:	substrato	[g/L]
x_3:	produto	[g/L]
C_A:	concentração da espécie A	[mol/dm^3]
C_B:	concentração da espécie B	[mol/L]
F:	vazão	[mol/h]
V:	volume	[L]
k_{AB}:	constante de reação	[min^{-1}]
k_{BC}:	constante de reação	[min^{-1}]
k_{AD}:	constante de reação	[L (mol min)$^{-1}$]
β_i:	parâmetros cinéticos	[-]
γ_i:	função gamma	[-]
Ξ:	erro absoluto médio	[-]
FO:	função objetivo	[-]

Referências

Bequette, B. W. (1998). *Process Dynamics Modeling, Analysis and Simulation*. New Jersey: Practice Hall.

Cafagna, D. (2007). Fractional calculus: A mathematical tool from the past for present engineers. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, pages 35–40.

Fogler, H. (2020). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Pearson, 6th ed. edição.

Franco, I. C. (2021). *Modelagem e Simulação: Processos Químicos*. The Journal of Engineering and Exact Sciences.

Godoi, F. (2022). *Estudo de Modelos Fenomenológicos Anômalos nos Processos de Transferência de Calor e de Massa*. PhD thesis, Universidade Federal de Uberlândia.

Gómez-Aguilar, J., Razo-Hernández, R., and Granados-Lieberman, D. (2014). A physical interpretation of fractional calculus in observables terms: analysis of the fractional time constant and the transitory response. *Revista mexicana de física*, 60(1):32–38.

Li, C. and Zeng, F. (2013). The finite difference methods for fractional ordinary differential equations. *Numerical Functional Analysis and Optimization*, pages 149–179.

Lima, J. V. C. F., Lobato, F. S., and Steffen Jr (2021a). Solution of fractional optimal control problems by using orthogonal collocation and multi-objective optimization stochastic fractal search. *Advances in Computational Intelligence*, 1:1–30.

Lima, J. V. C. F., Lobato, F. S., and Steffen Jr (2021b). Solution of mass-spring-damper fractional systems using caputo derivative and orthogonal collocation. *Engineering Computations*, 10:1–27.

Lobato, F. S., Lima, W. J., Borges, R. A., Cavalini Jr, A. A., and Steffen Jr, V. (2020). The solution of direct and inverse fractional advection–dispersion problems by using orthogonal collocation and differential evolution. *Soft Computing*, page 10389–10399.

Machado, J. A. T. (2018). Fractional calculus: Fundamentals and applications. In *Acoustics and Vibration of Mechanical Structures—AVMS-2017*, volume 198. Springer.

Podlubny, I., Chechkin, A., Skovranek, T., Chen, Y., and Jara, B. M. V. (2009). Matrix approach to discrete fractional calculus ii: Partial fractional differential equations. *Journal of Computational Physics*, 228:3137–3153.

Rodrigues, F. G. and Oliveira, E. C. (2015). Introdução às técnicas do cálculo fracionário para estudar modelos de física matemática. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, pages 3305–3316.

Storn, R. and Price, K. (1995). Differential evolution: A simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces. *Journal of Global Optimization*, 23.

Szekeres, B. J. and Izsák, F. (2015). A finite difference method for fractional diffusion equations with neumann boundary conditions. *Open Mathematics*, pages 581–600.

EIXO TEMÁTICO

Tecnologia de Alimentos

5 trabalhos publicados

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE DIFERENTES AGENTES CARREADORES NOS TEORES DE COMPOSTOS BIOATIVOS DA BETERRABA EM PÓ APÓS SECAGEM EM SECADOR ROTATÓRIO COM RECHEIO DE INERTES

[1] Oscar F. S. Netto, [2] Marcos A. S. Barrozo, [2] Cláudio R. Duarte, [2] Neiton C. Silva, [3] Nathália P. Ferreira

[1] Discente do curso de mestrado acadêmico em Engenharia Química da UFU
[2] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[3] Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: oscarfonseca94@gmail.com

RESUMO. A preservação de alimentos perecíveis visa combater o desperdício e melhorar o aproveitamento de matéria-prima nas indústrias. O secador rotatório com recheio de inertes é um equipamento alternativo para a secagem de materiais pastosos, entregando um produto na forma de pó fino e unindo o processo de secagem e moagem num mesmo equipamento. A beterraba além de conter vitaminas, também é rica em betalaínas, corantes naturais que concorrem com corantes sintéticos e outros compostos bioativos que auxiliam a saúde humana. Assim, o presente trabalho buscou avaliar o efeito da secagem da beterraba neste secador comparando a ação de diferentes agentes carreadores (maltodextrina e proteína isolada do soro de leite - IPS) que são empregados a fim de diminuir a degradação de nutrientes. Um planejamento fatorial 2^4, avaliando temperatura, intermitência, concentração de carreador e tipo de carreador, verificou que o tipo de carreador assim como sua concentração na polpa da beterraba foram as variáveis que mais impactaram nas respostas. Nesse contexto, os teores de compostos fenólicos observados nos pós obtidos da secagem das polpas tratadas com IPS foram até 45% superiores aos teores verificados nos pós obtidos das polpas tratadas com maltodextrina. Já para os teores de compostos flavonóides foram observados resultados até 12 vezes superiores para as polpas produzidas com o IPS como agente carreador em comparação às produzidas com a maltodextrina. Desta forma, a utilização do IPS se mostrou superior à maltodextrina em relação à manutenção desses compostos protegendo-os dos efeitos degradativos provocados pelo calor de secagem.

Palavras-Chave: maltodextrina, IPS, fenólicos, flavonóides.

INTRODUÇÃO

A secagem de pastas oriundas de frutas e hortaliças permite um maior aproveitamento das mesmas na indústria uma vez que estas, não só são produzidas em grande escala no Brasil, mas também apresentam baixo tempo de conservação *in natura* (Medeiros *et al.*, 2004).

Com a retirada de água, o processo de secagem tem como resultado a diminuição da massa de dado material e a redução do crescimento de microrganismos, uma vez que estes necessitam da água para se desenvolverem. Além disso, muitas enzimas, responsáveis pelo escurecimento enzimático se tornam inativas pela ausência de água (Martins *et al.*, 2020).

A beterraba (*Beta vulgaris L.*), uma das hortaliças mais cultivadas no Brasil, é um tubérculo de cor vermelho-arroxeado por conta da presença de betalaínas, corantes naturais que apresentam compostos nitrogenados, antioxidantes e hidrossolúveis. Estes pigmentos se apresentam de maneira semelhante às antocianinas, inclusive tendo sido chamadas de antocianinas nitrogenadas no passado, e têm estabilidade variada em função do pH, temperatura, luz, atividade de água, dentre outros (Tivelli *et al.*, 2011).

Além disso, a atividade antioxidante verificada na presença de compostos fenólicos e flavonóides, associados a composição nitrogenada das betalaínas tem sido estudada para verificar o seu potencial na prática de atividades físicas de alta intensidade e curta duração, atuando como um recurso ergogênico, podendo assim aumentar o desempenho de atletas (Ghiarone *et al.,* 2014).

Para secagem de pastas, diversos são os equipamentos existentes, cada um com suas características específicas. Entre os mais utilizados estão o spray dryer, os de coluna com leito de jorro e fluidizado, estufas, dentre outros. Em alguns destes secadores são utilizados um leito de partículas inertes para possibilitar a secagem de

pastas (Freitas *et al*., 2022).

Nesse contexto, o secador rotatório com recheio de inertes (SRRI), equipamento desenvolvido na FEQUI/UFU, se mostra como uma alternativa aos secadores com leito de partículas tradicionais. Apresentado pela primeira vez por Burjaili em 1996, este secador consiste em um tambor cilíndrico e horizontal que contém aletas ao longo de seu comprimento, no qual são adicionados corpos de geometria esférica de material inerte para auxiliar a transferência de massa e energia da pasta alimentada com ar quente que é soprado pelo cilindro (Burjaili, 1996).

O funcionamento deste tipo de secador parte da alimentação da polpa no canal de alimentação para dentro de um tambor rotatório contendo inertes, os quais são revestidos pela pasta sob auxílio da rotação do tambor cilíndrico e de aletas existentes no comprimento da parede interior. Os inertes que estão aquecidos, em conjunto com o ar quente que permeia o comprimento do tambor, atuarão na secagem da pasta e na trituração da massa seca por conta da colisão inerte-inerte e inerte-parede. Após seco, o material fino é carregado pelo ar que circula em direção à um ciclone que é responsável por realizar a separação dos finos, sendo estes coletados no underflow (Burjaili, 1996; Santos, 2020).

Além disso a utilização da alimentação intermitente pode ser feita para evitar que o material alimentado se acumule dentro do tambor e fique aderido nas paredes e nas superfícies das partículas inertes ocasionando perda da eficiência de coleta (Burjaili, 1996; Silva, 2019; Santos, 2020).

As secagens de produtos pastosos muitas vezes enfrentam problemas relacionados às suas composições como, por exemplo, no caso de pastas que têm grande quantidade de açúcares, o que pode resultar em baixo rendimento na produção de pó, devido à alta coesividade. Assim, a transição vítrea, tida como transformação de segunda ordem, se trata da mudança de uma substância de um estado sólido para um mais gomoso e mais fluido (Azeredo, 2005).

Nesse contexto, a caramelização, ocasionada pela alta temperatura, de carboidratos presentes na polpa de diversos alimentos faz com que tais materiais tendam a aderir na superfície do equipamento, diminuindo a eficiência de secagem. Além disso, o aumento da mobilidade molecular provocado pela transição vítrea provoca a formação de aglomerados que também dificultam a secagem da suspensão (Silva, 2019).

Portanto, a utilização de aditivos que melhoram a fluidez e aumentam a temperatura de transição vítrea aprimoram as metodologias de secagem de pastas ao contornar os problemas citados e garantir uma maior eficiência de secagem (Do Carmo, 2017).

As maltodextrinas, bem conhecidas na atuação como aditivo de secagem, são produtos da hidrólise parcial do amido que apresentam baixa higroscopicidade e são solúveis em água, se encontrando como aditivos bastante utilizados como agentes de encapsulamento, alteradores de textura, gelificantes, dentre outros (Ikeda & Finzer, 2022).

Outros aditivos como a goma arábica, a proteína isolada do soro de leite (IPS), a clara de ovo e outros amidos modificados também podem ser empregados para finalidades semelhantes de acordo com o tipo de suspensão a ser seca (Kandansamy & Somasundaram, 2012; Do Carmo, 2017).

Logo, este trabalho buscou estudar a secagem da polpa da beterraba em secador rotatório recheado com inertes de aço inox avaliando o efeito de dois agentes carreadores, da intermitência e temperatura do processo na manutenção das características nutricionais do mesmo para aplicações alimentícias.

METODOLOGIA

Preparo da Polpa

Para preparar a polpa a ser empregada na secagem, os tubérculos foram higienizadas e descascadas. Na sequência, elas foram cortadas em cubos e foram trituradas em liquidificador, adicionadas de água para facilitar o processamento. Para esta última etapa foi utilizada água destilada na proporção mássica de 1:1, ou seja, para cada 1 kg de beterraba foi adicionado 1 kg de água ao liquidificador para processamento.

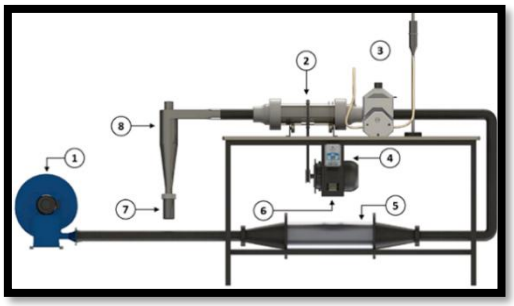
Por fim, as massas de polpa foram misturadas com os devidos agentes carreadores (maltodextrina e IPS) em quantidades de acordo com a concentração definida no planejamento experimental (8% e 20%) e foram então armazenadas em sacos plásticos em freezer na temperatura de -18 ºC sob abrigo da luz.

Procedimento de Secagem

A Figura 1 apresenta o modelo do secador rotatório empregado nos experimentos relatados neste trabalho:

Anais da XXVI JORNEQ | ISSN 2965-095X | 124

Figura 1: Modelo do aparato experimental (Adaptado de Santos, 2020)



Onde:
1 - Soprador de ar;
2 - Tambor rotatório;
3 - Canal de alimentação com bomba peristáltica;
4 -Inversor de frequência;
5 - Resistência elétrica;
6 – Motor Trifásico W22 Plus;
7 - Frasco coletor de finos;
8 - Ciclone.

O procedimento de secagem partiu do aquecimento e estabilização do sistema constituído do tambor rotatório e partículas inertes nas condições experimentais por cerca de 1 hora e 30 minutos.

Na sequência, foi iniciada a alimentação intermitente, onde cerca de 10 gramas da polpa eram alimentadas em intervalos de tempo definidos conforme o planejamento proposto.

Vale ressaltar que as polpas eram retiradas do freezer e descongeladas à temperatura ambiente (aproximadamente 24 ºC) no dia do procedimento da secagem.

Finalizada a alimentação da polpa, o equipamento persistiu em operação por mais 1 hora e 30 minutos para garantir a máxima retirada de finos do interior do tambor.

O material coletado foi então pesado e armazenado em frascos de vidro em freezer na temperatura de -18 ºC sob proteção da luz para posterior análise.

Planejamento Experimental

Para alcançar os objetivos definidos, foram realizados planejamentos experimentais sequenciais para guiar as etapas desta pesquisa. Inicialmente um planejamento fatorial 2^k foi proposto para avaliar quais variáveis tem efeito significativo no rendimento da produção de pó de beterraba. Para isso, uma revisão prévia fora realizada em cima do equipamento, suas condições operacionais e as peculiaridades da polpa a ser seca.

Desta forma foram definidas como variáveis do processo a temperatura de secagem (T), o tempo de intermitência de alimentação (t), o tipo de agente carreador (maltodextrina e IPS) utilizado na secagem e sua concentração (C), formando assim um planejamento 2^4 conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento fatorial 2^4

Nível	T (°C)	C (%)	Int. (min)	Carreador
-1	55	8	5	Maltodextrina
+1	85	20	9	IPS

As equações 1, 2 e 3 respectivamente representam os modelos de decodificação para as variáveis concentração (C), intermitência (Int) e temperatura de secagem (T):

$$\bar{C} = \frac{C-14}{6} \quad (1)$$

$$\overline{Int} = \frac{Int-7}{2} \quad (2)$$

$$\bar{T} = \frac{T-70}{15} \quad (3)$$

Assim a matriz codificada do planejamento citado com o número referente a cada condição experimental é apresentada na tabela 2:

Tabela 2 – Matriz codificada do planejamento 2^4

Condição	$\bar{T}$	$\bar{C}$	$\overline{Int}$	Carreador
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1

A partir deste planejamento fatorial ortogonal foram definidas as variáveis respostas a serem estudadas. Para este trabalho foram verificados os teores de compostos fenólicos e flavonóides.

Determinação do Teor de Compostos Fenólicos

A determinação dos teores de compostos fenólicos foi realizada a partir da metodologia descrita por Singleton & Rossi (1965). Esta consiste na reação de química entre os compostos fenólicos com o reagente de Folin-Ciocalteu. Nela este reagente age como oxidante reduzindo os compostos fenólicos e tem como produto uma solução de coloração azulada que tem intensidade proporcional à concentração de fenólicos na amostra analisada. Desta forma faz se necessária a obtenção de uma curva de calibração utilizando uma solução padrão, como no caso deste trabalho o Ácido gálico. As leituras de absorbância das amostras são feitas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 622nm e depois expressas em mg de Ácido gálico.

Determinação do Teor de Compostos Flavonóides

Para o teor de flavonóides totais, foi aplicada a metodologia de Zhishen, Mengcheng e Jianming (1999). Esta também consiste em um método colorimétrico baseado na reação entre compostos flavonó ides com o cloreto de alumínio, tendo como produto complexos de coloração alaranjada que podem ser correlacionados à concentração de flavonóides a partir de uma curva de calibração obtida de solução padrão. Para este trabalho, a Rutina foi utilizada como padrão de calibração e a leitura da absorbância das amostras foi realizada no comprimento de onda de 450nm sendo os resultados expressos em mg de Rutina.

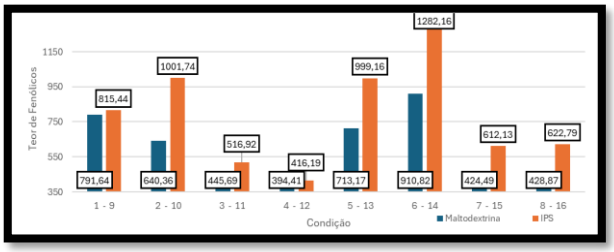
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para ambos os compostos bioativos se mostraram melhores com a utilização do IPS como agente carreador de forma que o aumento da concentração tendeu a diminuir os teores de compostos nos pós obtidos. Este fato se dá pela presença de agentes carreadores em maior quantidade contribuindo para a composição total do pó, fazendo com que o teor de bioativos seja menor.

Teor de Compostos Fenólicos

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para os teores de compostos fenólicos em mg de ácido gálico/ 100 g de amostra seca para ambos os carreadores utilizados:

Figura 2 - Teor de fenólicos por carreadores para demais variáveis fixas em mg de ácido gálico/ 100 g de amostra seca



A partir da figura 2, temos que os maiores teores de compostos fenólicos foram observados em condições que empregaram o IPS como agente carreador em concentrações mais baixas (8%), conforme observado para as condições 10 e 14.

Quando comparados os pares de agentes carreadores para demais variáveis fixas, observamos que a utilização do IPS teve maior impacto nos teores de compostos fenólicos, de forma que esta diferença alcançou valores cerca de 45% superiores no caso do comparativo das condições 8 e 16.

Foram também calculados os efeitos médios dos dois carreadores para cada variável analisada a fim de observar quais polpas foram mais impactados pela modificação dos níveis das váriaveis estudadas. Tais efeitos estão explícitos na tabela 3:

Tabela 3 - Efeito médio das variáveis no teor de fenólicos

Variáveis	Fenólicos	
Carreador	Malto	IPS
Temperatura	-0,13	94,81
Concentração	-340,63	-482,62
Intermitência	51,32	191,48

Desta forma, conforme esperado, verificou-se um impacto negativo referente à concentração. Neste caso a mudança da variável codificada -1 para +1 impactou na diminuição do teor destes compostos de 300 a quase 500 mg de ácido gálico/ 100 g de amostra seca para maltodextrina e IPS respectivamente. Valores estes bastante influentes quando comparados aos efeitos das demais variáveis.

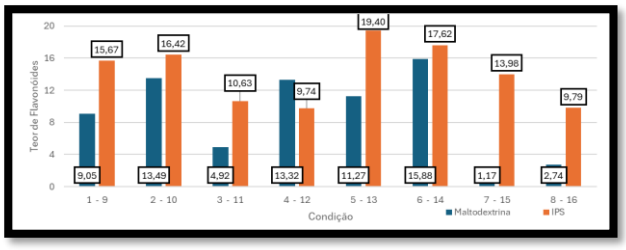
Para a variável temperatura, observa-se que a utilização da IPS contribuiu positivamente de alguma forma para a influência desta variável no teor de fenólicos, fator que não fora observado para a maltodextrina.

Por fim, a utilização do IPS também apresentou impacto positivo no efeito médio observado para a variável intermitência, onde verificou-se o aumento quase 4 vezes superior ao observado para a maltodextrina.

Teor de Compostos Flavonóides

Assim como para os compostos fenólicos, os resultados obtidos para o teor de compostos flavonóides em mg de rutina para 100 g de massa seca, apresentados na figura 3, se mostraram bastante influenciados pelo agente carreador utilizado. Além disso, mais uma vez, a utilização do IPS se mostrou mais eficiente em relação ao teor de bioativos, neste caso os compostos flavonóides. Em comparação à utilização da maltodextrina, o IPS se mostrou superior em quase todos os casos analisados, exceto em relação ao par de condições 4 e 12. Vale a pena destacar o par de condições 7 – 15 onde a diferença entre o valor obtido dentre os dois agentes carreadores foi 12 vezes superior.

Figura 3 - Teor de flavonóides por carreadores para demais variáveis fixas em mg de rutina para 100 g de massa seca



Da mesma forma que para os compostos fenólicos, foram feitos os cálculos dos efeitos médios dos dois carreadores conforme observado na tabela 4:

Tabela 4 - Efeito médio das variáveis no teor de flavonóides

Variáveis	Flavonóides	
Carreador	Malto	IPS
Temperatura	4,76	-1,53
Concentração	-6,88	-6,24
Intermitência	-2,43	2,08

Temos, então, que o efeito médio observado das variáveis quantitativas apresentou magnitude semelhante. Assim como no caso dos compostos fenólicos, o aumento do nível da variável concentração impactou negativamente na resposta do teor de flavonóides, sendo este impacto semelhante para os dois carreadores analisados em torno de 6 a 7 mg de rutina para 100 g de massa seca.

Já para as variáveis temperatura e intermitência, observou-se efeitos médios contrários ao compararmos os diferentes carreadores, sendo a temperatura positiva para utilização da maltodextrina e negativa para IPS, enquanto para intermitência o efeito foi negativo para o primeiro carreador em contrapartida do efeito positivo observado para o segundo.

CONCLUSÃO

De modo geral, o processo de secagem da polpa de beterraba utilizando o secador rotatório com recheio de inertes utilizando cada agente carreador ocasionou na produção de pós de beterraba com teores de compostos bioativos variados.

Tendo em vista que as variáveis concentração e tipo de carreador foram as que mais influenciaram nas respostas avaliadas, conclui-se que não só o tipo de carreador utilizado, mas também a forma com que ele foi aplicado é capaz de ditar o quão protegido os compostos bioativos estarão quando submetidos à temperatura de secagem.

Assim, a utilização da proteína isolada do soro de leite se mostrou mais benéfica à manutenção de compostos bioativos ao melhor protege-los da degradação causada pelo calor de secagem em comparação com a maltodextrina.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às diversas entidades que apoiaram a realização deste trabalho. Em especial à Universidade Federal de Uberlândia e a Faculdade de Engenharia Química presente na mesma, assim como a CAPES, o CNPQ, os professores e os técnicos dos laboratórios da universidade.

NOMENCLATURA

C: concentração	[%]
Int:tempo de intermitência	[min]
T: temperatura de secagem	[°C]

REFERÊNCIAS

MEDEIROS, M. F. D.; ALSINA O. L. S.; ROCHA S. C. S.; JERÔNIMO C. E. M.; MEDEIROS U. K. L.. Drying of pastes in spouted beds: Influence of the paste composition on the material retention in the bed. 14th International Drying Symposium. Ourograf, 2004.

MARTINS, F. P.; NETO, J. C. B.; SILVA, A. J. O.; DE OLIVEIRA SIQUEIRA, A. M.. Secagem: uma revisão. The Journal of Engineering and Exact Sciences, 2020.

TIVELLI S. W.; FACTOR T. L.; TERAMOTO J. R. S.; FABRI E. G; MORAES A. R. A.; TRANI P. E.; MAY A.. Beterraba do plantio à comercialização / Campinas: Instituto Agronômico, 45p. Série Tecnologia APTA. Boletim Técnico IAC, 2011.

GHIARONE, T.; Silva T. A.; Bertuzzi R.; Lima-Silva A. E.. Suplementação de nitrato e sua relação com a formação de óxido nítrico e exercício físico. Acta Brasileira do Movimento Humano 4.4: 103-135, 2014.

FREITAS, B. A. G.; RIBEIRO, J. S.; VIANA, E. B. M.; DE SOUZA, C. C. E.; ZANUTO, M. E.. Principais métodos de secagem utilizados na obtenção de polpa de fruto em pó solúvel: uma revisão. Brazilian Applied Science Review, 6(6), 1588-1620, 2022.

BURJAILI, M. M.. Desenvolvimento de um secador rotatório com recheio de inertes. Diss. [sn], 1996.

SANTOS, R. L.. Estudo da fluidodinâmica de inertes em secador rotatório não-convencional e sua relação com a secagem da polpa de camu-camu. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia-MG, 2020.

SILVA, N. C. D.. Uso de metodologias alternativas na secagem de diferentes materiais visando a preservação de compostos bioativos. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia-MG, 2019.

AZEREDO, H. M. C.. Encapsulation: applications to food technology. Alim. Nutr., Araraquara, v. 16, n. 1, p. 89-97, 2005.

DO CARMO, E. L.. Secagem por atomização de suco de beterraba (Beta vulgaris L.) utilizando diferentes condições operacionais / Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras-MG, 2017.

IKEDA, S. K. & FINZER, J. R. D.. Produção de maltodextrina em secador por atomização e em SRRI: impactos da temperatura de transição vítrea. Research, Society and Development, 2022.

KANDANSAMY, K.; & SOMASUNDARAM, P. D.. Microencapsulation of colors by spray drying-a review. International Journal of Food Engineering, 2012.

EFEITO DA TEMPERATURA NA EXTRAÇÃO AQUOSA DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE ORA-PRO-NÓBIS (*PERESKIA ACULEATA*)

[1] Náthaly C. S. Figueiredo, [2] Kristopher R. Dorneles e [3] Miria H. M. Reis

[1] Discente do curso de Graduação em Engenharia Química da UFU
[2] Discente do curso de Doutorado Acadêmico em Engenharia Química da UFU
[3] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1, 2, 3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: miria@ufu.br

RESUMO. Ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata*) é uma planta alimentícia não-convencional com elevado teor de proteínas e compostos fenólicos. Estes fitoquímicos são de interesse da indústria farmacêutica e cosmética devido ao potencial antioxidante que exibem. Este estudo avaliou o efeito da temperatura (30 °C e 70 °C) na extração aquosa desses compostos. A análise do conteúdo de compostos fenólicos totais, expressa em equivalentes de ácido gálico (EAG), revelou que a maior eficiência de extração ocorreu a 70 °C, atingindo um teor de 112,69 ± 0,94 mg_{EAG} L^{-1} no equilíbrio após 90 min. Em contrapartida, a extração a 30 ºC alcançou um teor de 86,52 ± 1,12 mg_{EAG} L^{-1} na saturação. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais para as duas temperaturas. Os resultados confirmam que a temperatura influencia significativamente a cinética de extração, proporcionando maior rendimento, desde que não haja degradação térmica dos compostos bioativos.

Palavras-Chave: capacidade antioxidante, cinética, compostos bioativos, ora-pro-nóbis.

INTRODUÇÃO

A espécie *Pereskia aculeata*, conhecida popularmente como ora-pro-nóbis, é uma planta alimentícia não-convencional (PANC) presente na América do Sul e na América Central. As folhas e os frutos desta cactácea são comestíveis e apresentam um alto conteúdo de proteínas e fibras, além de uma variedade de minerais, ácidos fenólicos e flavonoides (Cruz *et al.*, 2024; Souza *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, a indústria tem demonstrado interesse em compostos bioativos de plantas. Tanto o desenvolvimento de alimentos funcionais quanto a produção de fitoterápicos e cosméticos se beneficiam das propriedades antioxidantes que os compostos fenólicos conferem aos extratos vegetais. Nessa linha, a planta ora-pro-nóbis desponta como interesse não só pelos fitoquímicos, mas pelo alto teor proteico, que pode variar entre 15 e 28% (Fernandes *et al.*, 2022).

A literatura reporta que os extratos das espécies de *Pereskia* foram previamente investigados para o tratamento de inflamações, alívio de dores e queimaduras, capacidade antifúngica, potencial neuroprotetor e ação citotóxica (Freitas *et al.*, 2021; Souza *et al.*, 2016; Torres *et al.*, 2021). Para além da atividade farmacológica, a inserção de ora-pro-nóbis em produtos, como farinha, queijo e iogurte, visa agregar efeitos físico-químicos e nutricionais benéficos aos produtos (Almeida *et al.*, 2014; Lago *et al.*, 2019; Silva, S. H. *et al.*, 2021).

De forma ampla, o conhecimento sobre o potencial bioativo de PANC e seus possíveis efeitos na saúde podem incentivar o consumo e a comercialização destas plantas, aumentando a diversidade nutricional de populações (Souza *et al.*, 2021).

A recuperação de compostos fenólicos é afetada pelos processos de extração, purificação e concentração (Bindes *et al.*, 2020). Durante a extração, fatores como temperatura, tipo de solvente, tamanho de partícula e tempo influenciam diretamente na estabilidade e na concentração dos bioativos obtidos (Andreo e Jorge, 2006). A temperatura tem um papel crucial na maximização da liberação de compostos fenólicos, visto que tem efeito de aumentar a solubilidade e a difusão dos bioativos no solvente. Entretanto, a possível degradação térmica é um efeito indesejável no processo de extração (Fernandes *et al.*, 2022).

Este estudo teve como objetivo verificar o efeito da temperatura na extração de compostos fenólicos de *Pereskia aculeata*, buscando identificar a máxima obtenção de bioativos e manter a estabilidade dos compostos extraídos.

METODOLOGIA

Matéria-prima

Ramos folhosos de ora-pro-nóbis (*Pereskia aculeata*) foram coletados na cidade de Uberlândia – MG, em 2024. As folhas foram destacadas dos galhos, lavadas para remoção de impurezas e secas em estufa a 50 ºC por 24 h. As folhas secas foram trituradas em mixer doméstico e armazenadas em sacos de polietileno no escuro.

Extração aquosa

A extração de compostos fenólicos das folhas de ora-pro-nóbis foi realizada em béquer de 500 mL, utilizando água destilada como solvente extrator. Foi utilizada a proporção de 1 g de folhas para 100 mL de solvente. A extração foi conduzida a 30 ºC e 70 ºC, com utilização de chapa aquecedora e agitação magnética a 750 rpm. Alíquotas de 3 mL foram retiradas do extrato em intervalos de tempo até 300 min (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 min) para avaliação do perfil cinético da extração nas temperaturas citadas.

Análises físico-químicas

A quantificação do conteúdo de compostos fenólicos totais (TPC) nos extratos foi realizada pelo método de Folin-Ciocalteu, como apresentado em Dorneles *et al.* (2025). De forma breve, uma alíquota de 150 µL de extrato foi pipetada em tubo de ensaio, seguida da adição de 150 µL de reagente de Folin-Ciocalteu 50% (v/v) e de 2700 µL de solução de carbonato de sódio (NA_2CO_3) 0,26 mol L^{-1}. A amostra foi incubada em ambiente escuro por 30 min. Após a reação, a absorbância da amostra foi medida em espectrofotômetro UV-Vis (*Thermo Scientific Genesys* 180) a 725 nm. O branco foi preparado pelo mesmo procedimento, com substituição do extrato por água destilada. Todas as análises foram preparadas em triplicata. Ácido gálico foi usado como padrão na curva analítica, e os resultados de TPC são expressos em equivalentes de ácido gálico por volume de extrato (mg_{EAG} L^{-1}).

Ajuste cinético

Os dados de extração foram ajustados aos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem (Equação 1) e de pseudo-segunda ordem (Equação 2). Valores do coeficiente de determinação (R^2) e da soma residual de quadrados (RSS) foram usados para verificar o ajuste dos dados.

$$C_t = C_s(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

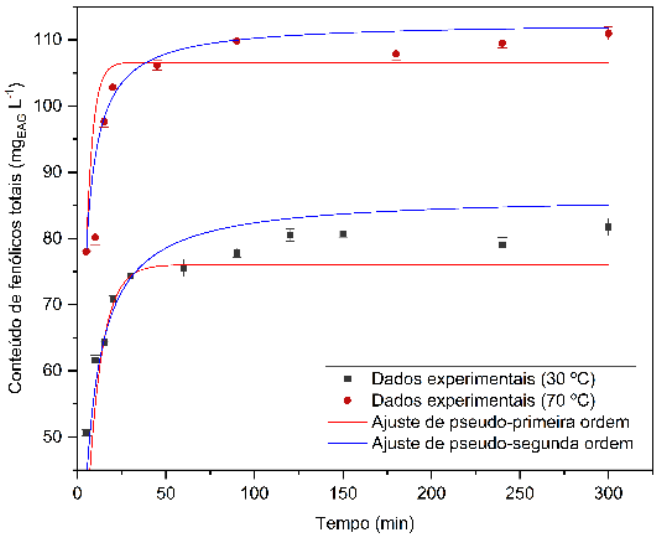
$$C_t = \frac{C_s^2 k_2 t}{1 + C_s k_2 t} \quad (2)$$

onde C_t é a concentração de TPC (mg_{EAG} L^{-1}), C_s é a concentração média de TPC no estado estacionário (mg_{EAG} L^{-1}), k_1 é a constante da taxa de extração de primeira ordem (min^{-1}), k_2 é a constante da taxa de extração de segunda ordem (L mg^{-1} min^{-1}) e t é o tempo de extração (min).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variação do conteúdo de TPC da extração aquosa de *Pereskia aculeata*, a 30 ºC e 70 ºC, em função do tempo é apresentada na Figura 1, assim como o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

Figura 1 – Curva de extração de *Pereskia aculeata* por tempo e ajuste a modelos cinéticos



Era esperado um aumento significativo na concentração de compostos fenólicos do extrato nos primeiros minutos do processo. Na sequência, ocorreu a desaceleração do perfil com tendência de saturação, etapa em que o solvente não era mais capaz de extrair eficientemente os compostos fenólicos. Este comportamento também é reportado por Balyan e Sarkar (2017), para extração aquosa de jamelão (*Syzygium cumini* L.), e por Hobbi *et al.* (2021), para a extração de resíduo de maçã.

A Lei de Fick ajuda a explicar o processo, haja vista que, no início da extração, o gradiente de concentração entre as fases sólida e líquida é grande e uma alta difusão dos compostos ocorre

para o solvente. Com o progresso da extração, ocorre uma diminuição natural do gradiente até o equilíbrio, e a difusão no tempo se torna desprezível (Hobbi *et al.*, 2021).

Os valores da concentração de TPC no equilíbrio (C_s, mg_{EAG} L^{-1}), da constante de velocidade de extração de 1ª ordem (k_1, min^{-1}), da constante de velocidade de extração de 2ª ordem (k_2, L mg^{-1} min^{-1}), do coeficiente de determinação (R^2) e da soma residual de quadrados (RSS) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos para extração aquosa de *Pereskia aculeata*

T: 30 ºC	Pseudo-primeira ordem	
	k_1 (min^{-1})	0,1262 ± 0,0061
	C_s (mg_{EAG} L^{-1})	76,04 ± 0,84
	R^2	0,9426
	RSS	1306,85
	Pseudo-segunda ordem	
	k_2 (L mg^{-1} min^{-1})	0,0023 ± 0,0002
	C_s (mg_{EAG} L^{-1})	86,52 ± 1,12
	R^2	0,9770
	RSS	523,88
T: 70 ºC	Pseudo-primeira ordem	
	k_1 (min^{-1})	0,2629 ± 0,0089
	C_s (mg_{EAG} L^{-1})	106,60 ± 1,59
	R^2	0,9773
	RSS	726,01
	Pseudo-segunda ordem	
	k_2 (L mg^{-1} min^{-1})	0,0040 ± 0,0001
	C_s (mg_{EAG} L^{-1})	112,69 ± 0,94
	R^2	0,9948
	RSS	165,25

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem mostrou melhor ajuste aos dados experimentais nas duas temperaturas avaliadas, descrito pelos maiores valores de R^2 e pelos menores valores de RSS, em comparação com os resultados de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é proposto na literatura para descrever a taxa de extração de compostos bioativos de diferentes matrizes vegetais, como noz de carvalho (*Quercus infectoria*) (Sukor *et al.*, 2021), óleo de manga selvagem (*Irvingia gabonensis*) (Agu *et al.*, 2021), araçá-roxo (*Psidium myrtoides*) (Ferreira *et al.*, 2021) e folhas de alfavaca-cravo (*Ocimum gratissimum* L.) (Dorneles *et al.*, 2025).

Segundo Agu *et al.* (2021), os modelos de pseudo-segunda ordem já têm sido usados para modelar processos extrativos com plantas, sementes e castanhas. Os modelos de primeira ordem geralmente são aplicáveis aos primeiros minutos do processo, mas não contemplam todo o perfil.

O tratamento da folha antes da extração e as condições da extração são determinantes na quantificação dos compostos. Alguns métodos favorecem a obtenção de carotenoides, outros de ácidos fenólicos e ainda de proteínas. A utilização de água tem como interesse uma futura obtenção de extratos ricos em proteínas, bem como não necessitar de uma etapa posterior de remoção de solventes (Arena *et al.*, 2023; Yang *et al.*, 2025).

A concentração de TPC no equilíbrio pode ser expressa como 86,52 ± 1,12 mg_{EAG} L^{-1}, para a temperatura de 30 ºC, e 112,69 ± 0,94 mg_{EAG} L^{-1}, para a temperatura de 70 ºC. Estes dados, aliados ao perfil apresentado na Figura 1, permitem verificar que a extração na maior temperatura favoreceu a obtenção de um maior conteúdo de compostos fenólicos.

Segundo Tabaraki *et al.* (2012), o aquecimento de extratos vegetais entre aproximadamente 50 ºC e 65 ºC amolece o tecido da parede celular e hidrolisa compostos fenólicos ligados, o que aumenta a solubilidade destes compostos. Silva, R. S. *et al.*, (2021) reportam que extratos vegetais ricos em flavonoides e ácidos fenólicos podem ser extraídos na faixa de 60 ºC a 75 ºC, sem prejuízos no rendimento.

A concentração estabilizada de compostos bioativos extraídos foi verificada após aproximadamente 90 min. O máximo de conteúdo de TPC foi obtido em tempos próximos a 300 min, entretanto a diferença com os valores da zona de saturação é menor que 4% para ambas as temperaturas. Desta forma, um tempo de extração de 90 min é suficientemente razoável para garantir a extração dos compostos fenólicos das folhas estudadas. A literatura reporta que um aquecimento excessivo e um prolongado tempo de extração podem levar à oxidação, à decomposição e à degradação térmica dos compostos, principalmente na classe dos termossensíveis (Carvalho Rodrigues *et al.*, 2015; Hobbi *et al.*, 2021).

Os valores de TPC também podem ser convertidos em função da massa de folhas secas utilizadas na extração. Desta forma, tem-se a concentração de 8,18 ± 0,13 mg_{EAG} g_{folha}^{-1} para 30 ºC e 11,10 ± 0,10 mg_{EAG} g_{folha}^{-1} para 70 ºC. Estes valores estão na mesma ordem de grandeza dos apresentados por Cruz *et al.* (2024) de 8,57 mg_{EAG} g_{folha}^{-1}. Os valores obtidos neste trabalho são superiores aos reportados por Fernandes *et al.* (2022), de 0,042 mg_{EAG} g_{folha}^{-1}, e por Almeida *et al.* (2014), de 0,1934 mg_{EAG} g_{folha}^{-1}.

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstram que a temperatura é um fator determinante na extração aquosa de compostos fenólicos de

Pereskia aculeata. A extração a 70 ºC gerou um maior conteúdo de bioativos, atingindo 112,69 ± 0,94 mg_{EAG} L^{-1} no equilíbrio. A elevação da temperatura de extração favoreceu a liberação dos compostos fenólicos, porém a exposição prolongada pode levar à degradação térmica, o que ressalta a importância do controle das condições de extração. O modelo de pseudo-segunda ordem mostrou o melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que o processo de extração é influenciado pela difusão dos compostos fenólicos para o solvente e por interações intermoleculares. Os achados contribuem para a valorização da espécie *Pereskia aculeata* em aplicações nos setores alimentício, farmacêutico e cosmético. Estudos futuros podem investigar o impacto do tipo de solvente e da razão sólido-líquido para aprimorar a eficiência da extração.

AGRADECIMENTOS

Os autores reconhecem o apoio das agências de fomento (CAPES, CNPq e FAPEMIG) na execução desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

AGU, C. M.; MENKITI, M. C.; OHALE, P. E.; UGONABO, V. I. Extraction modeling, kinetics, and thermodynamics of solvent extraction of Irvingia gabonensis kernel oil, for possible industrial application. Engineering Reports, v. 3, n. 4, p. 1–25, 2021.

ALMEIDA, M. E. F. DE; JUNQUEIRA, A. M. B.; SIMÃO, A. A.; CORRÊA, A. D. Caracterização química das hortaliças não-convencionais conhecidas como ora-pro-nobis. Original Article Biosci. J, v. 30, p. 431–439, jun. 2014.

ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, v. 24, n. 2, p. 319–336, 31 dez. 2006.

ARENA, R. V. P.; RIBEIRO, P. F. DE A.; KAMINSKI, T. A. Obtenção e caracterização físico-química de concentrados proteicos das folhas de ora-pro-nóbis. Research, Society and Development, v. 12, n. 6, p. e14112642058, 14 jun. 2023.

BALYAN, U.; SARKAR, B. Aqueous extraction kinetics of phenolic compounds from jamun (Syzygium cumini L.) seeds. International Journal of Food Properties, v. 20, n. 2, p. 372–389, 2017.

BINDES, M. M. M.; TERRA, N. M.; PATIENCE, G. S.; BOFFITO, D. C.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Asymmetric Al2O3 and PES/Al2O3 hollow fiber membranes for green tea extract clarification. Journal of Food Engineering, v. 277, n. December 2019, p. 1–10, 2020.

CARVALHO RODRIGUES, V. DE; SILVA, M. V. DA; SANTOS, A. R. DOS; ZIELINSKI, A. A. F.; HAMINIUK, C. W. I. Evaluation of hot and cold extraction of bioactive compounds in teas. International Journal of Food Science & Technology, v. 50, n. 9, p. 2038–2045, 20 set. 2015.

CRUZ, T. M.; LIMA, A. S.; ZHOU, F.; ZHANG, L.; AZEVEDO, L.; MARQUES, M. B.; GRANATO, D. Bioaccessibility of bioactive compounds from Pereskia aculeata and their cellular antioxidant effect. Food Chemistry, v. 460, 1 dez. 2024.

DORNELES, K. R.; ROCHA, A. C. DA; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Recovery of health-promoting phenolic compounds from clove basil (Ocimum gratissimum L.) by aqueous extraction and ultrafiltration. Food and Bioproducts Processing, v. 149, p. 392–400, 1 jan. 2025.

FERNANDES, I.; ZANOELLO, P.; NASCIMENTO, L. H.; FONSECA DUARTE, P.; SAORIN PUTON, B. M.; SCHENATTO PALAVICINI, S. M.; COLET, R.; PAROUL, N.; CANSIAN, R. L. Caracterização físico-química de folhas e atividade antioxidante de extratos de Pereskia aculeata Mill. obtidos por ultrassom. Revista Perspectiva, v. 46, n. 175, p. 41–50, 16 set. 2022.

FERREIRA, F. B.; MAGALHÃES, F. DE S.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Enhanced conditions to obtain a clarified purple araça (Psidium myrtoides) fruit extract. Journal of Food Process Engineering, v. 44, n. 1, p. 1–10, 2021.

FREITAS, P. H. S. DE; ALMEIDA, N. DE P.; MONTEIRO, L. C.; EVANGELISTA, M. DE R.; CONEGUNDES, J. L. M.; MACIEL, M. DE S. F.; PINTO, N. DE C. C.; SCIO, E. Glycolic extracts of “ora-pro-nobis” (Pereskia aculeata Miller): Evaluation of its phenolic content and antioxidant potential. Brazilian Journal of Health Review, v. 4, n. 1, p. 1748–1760, 2021.

HOBBI, P.; OKORO, O. V.; DELPORTE, C.; ALIMORADI, H.; PODSTAWCZYK, D.; NIE, L.; BERNAERTS, K. V.; SHAVANDI, A. Kinetic modelling of the solid–liquid extraction process of polyphenolic compounds from apple pomace: influence of solvent composition and temperature. Bioresources and Bioprocessing, v. 8, n. 1, 2021.

LAGO, A. M. T.; NEVES, I. C. O.; OLIVEIRA, N. L.; BOTREL, D. A.; MINIM, L. A.; RESENDE, J. V. DE.

Ultrasound-assisted oil-in-water nanoemulsion produced from Pereskia aculeata Miller mucilage. Ultrasonics Sonochemistry, v. 50, p. 339–353, 1 jan. 2019.

SILVA, R. S. DA; BARBIERI, H. B.; FERREIRA, H. S.; SILVA, C. A. DA; NEBO, L. Otimização da extração assistida por ultrassom de compostos bioativos da espécie Caryocar brasiliense. Research, Society and Development, v. 10, n. 9, p. e41310916493, 29 jul. 2021.

SILVA, S. H.; NEVES, I. C. O.; MEIRA, A. C. F. DE O.; ALEXANDRE, A. C. S.; OLIVEIRA, N. L.; RESENDE, J. V. DE. Freeze-dried Petit Suisse cheese produced with ora-pro-nóbis (Pereskia aculeata Miller) biopolymer and carrageenan mix. LWT, v. 149, 1 set. 2021.

SOUZA, L. F.; CAPUTO, L.; BARROS, I. B. I. DE; FRATIANNI, F.; NAZZARO, F.; FEO, V. DE. Pereskia aculeata muller (Cactaceae) leaves: Chemical composition and biological activities. International Journal of Molecular Sciences, v. 17, n. 9, 3 set. 2016.

SOUZA, T. C. L. DE; SILVEIRA, T. F. F. DA; RODRIGUES, M. I.; RUIZ, A. L. T. G.; NEVES, D. A.; DUARTE, M. C. T.; CUNHA-SANTOS, E. C. E.; KUHNLE, G.; RIBEIRO, A. B.; GODOY, H. T. A study of the bioactive potential of seven neglected and underutilized leaves consumed in Brazil. Food Chemistry, v. 364, n. May, p. 130350, 2021.

SUKOR, N. F.; JUSOH, R.; KAMARUDIN, N. S. Intensification of phenolic acids extraction from Aleppo oak via probe type sonication method: Kinetic, antioxidant and cost evaluation. Chemical Engineering Research and Design, v. 166, p. 227–236, 2021.

TABARAKI, R.; HEIDARIZADI, E.; BENVIDI, A. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (Punica granatum L.) peel antioxidants by response surface methodology. Separation and Purification Technology, v. 98, p. 16–23, 19 set. 2012.

TORRES, T. M. S.; ÁLVAREZ-RIVERA, G.; MAZZUTTI, S.; SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, J. D.; CIFUENTES, A.; IBÁÑEZ, E.; FERREIRA, S. R. S. Neuroprotective potential of extracts from leaves of ora-pro-nobis (Pereskia aculeata) recovered by clean compressed fluids. Journal of Supercritical Fluids, v. 179, n. May 2021, 2021.

YANG, W.; WANG, R.; WANG, L.; TAN, Z. Switchable deep eutectic solvents for the extraction of phlorizin and trilobatin from sweet tea (Lithocarpus litseifolius (Hance) Chun). Separation and Purification Technology, v. 356, p. 129898, abr. 2025.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TÉCNICAS DE DETECÇÃO DE FUNGICIDAS MORFOLÍNICOS: UMA REVISÃO CRÍTICA

[1] Raphael Dannemann-Pires e [2] Djenaine De Souza

[1] Discente do programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEA) UFU
[2] Docente do Instituto de Química da UFU

[1,2]Laboratório de Eletroanalítica de Contaminantes Ambientais e Alimentares (LECAA), Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Rua João Naves de Ávila, 2121, bloco 1D, Santa Mônica, Uberlândia - MG, 38400-902, Brasil).

e-mail: raphael.pires@ufu.br

RESUMO. Esta revisão destaca as propriedades físico-químicas, a toxicidade, a utilização em diferentes tipos de culturas agrícolas e a deteção de fungicidas morfolínicos em vários tipos de amostras utilizando técnicas analíticas modernas. Os autores apresentam as principais vantagens, desvantagens e aplicabilidade na utilização destas técnicas para análise em amostras ambientais, biológicas e alimentícias e indicam as tendências e perspectivas na utilização de técnicas eletroanalíticas na detecção de morfolinas em amostras de águas naturais e alimentos "*in natura*". Estas informações são resultados de uma pesquisa bibliográfica utilizando a base de dado Science Diret®, incluindo todas as combinações possíveis da palavra-chave "Morfolinines" AND "Analysis", Morfolinines" AND "Detection", Morfolinines" AND "Determination", Morfolinines" AND "Quantification", bem como os nomes específicos de morfolinas combinados com estas palavras-chave. Esta pesquisa considerou artigos experimentais e de revisão publicados de janeiro de 2014 a dezembro de 2024. Diante da ausência de revisões anteriores sobre o tema, optou-se por esse intervalo para mapear as publicações e obter uma visão ampla das informações disponíveis no nicho. A maioria dos artigos encontrados eram experimentais, com foco na análise de múltiplos resíduos por cromatografia gasosa e cromatografia líquida, ambos com detecção por espectrometria de massa. Todas as informações obtidas nesta revisão mostram que o principal fungicida estudado nesta classe tem sido o Dimetomorfe, apesar de esta classe ter muitos outros compostos. Assim, infelizmente, os outros compostos desta categoria ainda são pouco estudados, o que dificulta a obtenção de informações sobre suas propriedades e informações em geral, evidenciando a necessidade urgente de mais estudos e pesquisas nesta área.

Palavras-Chave: dimetomorfe, fenpropimorfe, tridemorfe, deteção de morfolina, análise alimentar.

INTRODUÇÃO

As práticas agrícolas modernas exigem o uso adequado de compostos químicos para controlar pragas e doenças, o que possibilita melhorias na qualidade da produção agrícola e um aumento na quantidade de alimentos produzidos. A maioria desses compostos químicos, ou pesticidas, foi desenvolvida para proteger as culturas e aumentar a produtividade agrícola. No entanto, alguns desses compostos também podem ser utilizados em práticas domésticas (jardins e pomares), proteção de espaços públicos (controle de doenças e ervas daninhas), aplicações veterinárias e na área da saúde humana (compostos farmacêuticos) (Alavanja, 2009; De, 2014).

De acordo com o emprego específico, os pesticidas são classificados em herbicidas, inseticidas, fungicidas, molusquecidas, rodenticidas, algecidas e outros (De, 2014). Cada composto possui diferentes aplicações, modos de ação, biotransformação, eliminação ambiental e toxicidade para seres humanos e animais (De, 2014).

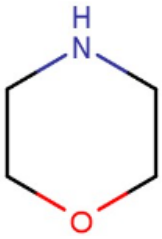
Os fungicidas são utilizados para eliminar, prevenir e controlar doenças fúngicas, como apodrecimento, doenças de mudas, podridão das raízes, infestações nas folhas, ferrugens, oídio e até algumas doenças virais que atacam e danificam as culturas (European Environment Agency - EEA, 2004). Eles também podem ser aplicados no armazenamento e transporte de produtos agrícolas. Portanto, os fungicidas desempenham uma função essencial no controle de doenças nas plantações agrícolas e na proteção da produção, garantindo a segurança alimentar para os consumidores (European Union - Eurostat, 2022).

Entre as diversas classes químicas de fungicidas, destaca-se a classe das morfolinas, que são compostos que contêm a estrutura química básica chamada de morfolina (tetrahidro-1,4-oxazina), (Matolcsy; Nadasy; Andriska, 1988), mostrada na Figura 1. As morfolinas são amplamente utilizadas, especificamente contra os fungos do oídio, aplicada em culturas de cereais,

pepinos, maçãs, rosas, bananas, dentre outras (Environmental Protection Agency (EPA), 1998, 2006; Matolcsy; Nadasy; Andriska, 1988).

Muitos fungicidas possuem efeitos tóxicos e concentrações residuais baixas, mas que podem causar danos tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente (De, 2014; Ahmad et al., 2024; Tudi et al., 2021; Zubrod et al., 2019). Por isso, é fundamental conhecer suas propriedades físico-químicas e o uso específico de cada um, levando em consideração o tipo de cultura, as quantidades aplicadas e o intervalo entre aplicação, colheita e consumo do alimento. Além disso, o desenvolvimento e a aplicação de métodos analíticos adequados para identificar e quantificar resíduos de fungicidas em amostras de água natural, solo e alimentos são essenciais para garantir a proteção ambiental e a saúde dos consumidores (European Environment Agency - EEA, 2023; Kaur *et al.*, 2019; Ochoa; Maestroni, 2018).

Figura 1 – Estrutura química básica de uma morfolina.



A escolha da metodologia analítica adequada para a identificação e quantificação de fungicidas morfolínicos deve levar em consideração as propriedades físico-químicas, como a solubilidade em água e a constante de ionização (K_a). Assim como em outras análises químicas, deve-se considerar outras variáveis, tais como o nível de precisão e exatidão necessário, o tempo de análise e os recursos disponíveis, o número de amostras a serem analisadas e a presença de componentes complexos nas amostras (Skoog *et al.*, 2015).

Pelo que sabemos até o momento, não existem revisões abrangentes dos dados publicados sobre a detecção de fungicidas morfolínicos. Portanto, esta revisão apresenta um panorama de toda a literatura disponível sobre esse tema. O objetivo é fornecer uma visão geral da detecção de fungicidas morfolínicos em amostras de água natural, solo e alimentos. Também são apresentadas informações sobre as propriedades físico-químicas, toxicidades e principais usos das morfolinas. Os métodos analíticos mais empregados para a identificação e quantificação desses fungicidas por meio de abordagens químicas são descritos, destacando vantagens, desvantagens e aplicações específicas em amostras complexas, como alimentos naturais.

METODOLOGIA

Esta revisão foi realizada a partir da busca bibliográfica de artigos sobre o tema usando os bancos de dados do Science Direct® , com todas as combinações possíveis de palavras-chave “Morpholines” AND “Analysis”, “Morpholines” “AND “Detection”, “Morpholines” AND “Determination”, “Morpholines” AND “Quantification” e os nomes específicos de morfolinas (dimethomorph, fenpropimorph, tridemorph, aldimorph, benzamorph, dodemorph, flumorph, pyrimorph, e trifenmorph) com as palavras-chave relatadas anteriormente. A pesquisa abrangeu artigos experimentais e de revisão publicados entre janeiro de 2014 e dezembro de 2024. Como não foram encontradas revisões anteriores sobre o tema, esse intervalo de tempo foi escolhido para mapear as publicações e obter uma visão abrangente das informações disponíveis nessa área durante esse período. As áreas temáticas avaliadas foram Química, Engenharia e Ciências Ambientais, todos publicados em língua inglesa.

ANÁLISE QUÍMICA DOS FUNGICIDAS MORFOLÍNICOS

Métodos de análise química precisam estar disponíveis para identificar e quantificar rapidamente esses compostos, principalmente em amostras de alimentos e águas naturais. Uma pesquisa realizada na literatura, utilizando o método mencionado anteriormente, mostrou que poucas pesquisas sobre fungicidas à base de morfolina foram feitas na última década (de janeiro de 2014 a dezembro de 2024). Entre os compostos investigados, o Dimetomorfe foi composto mais analisado, correspondendo a cerca de 75% dos artigos publicados (de um total de 32 artigos encontrados nas ferramentas de pesquisa descritas), seguido pelo Fenpropimorfe com 18,7% e pela estrutura morfolina com 9,3%. O Dimetomorfe provavelmente é o mais pesquisado devido ao fato de seu uso ser autorizado em quase todos os países, além de seus efeitos tóxicos já serem bem conhecidos. O Dimetomorfe é classificado como um desregulador endócrino que afeta tanto os seres humanos quanto mamíferos selvagens, causando toxicidade reprodutiva em organismos não-alvo e apresentando propriedades de desregulação endócrina com potenciais impactos à saúde humana. (Alvarez *et al.*, 2023). A morfolina é uma estrutura básica presente nessa classe de fungicidas e também é a base de alguns compostos farmacêuticos, o que explica a alta quantidade de análises realizadas. O Tridemorfe,

apesar de seu uso ser autorizado pela EPA, e ANVISA, ainda não foi avaliado para detecção de resíduos.

Os fungicidas à base de morfolina apresentam diversas aplicações conforme as regulamentações específicas de diferentes órgãos legislativos. Assim, podem ser encontrados diferentes níveis de resíduos em vários tipos de amostras. Com base nas informações obtidas nesta revisão, os autores observaram a detecção de fungicidas morfolínicos em amostras ambientais (gases atmosféricos, água natural e solo), frutas, legumes e outros vegetais, incluindo nozes e alguns alimentos industrializados (como biscoitos e vinho tinto). Além disso, as morfolinas também foram analisadas em amostras de produtos de abelhas, uma vez que o uso de fungicidas nas lavouras expõe as abelhas à contaminação. Consequentemente, os resíduos acabam entrando na cera de abelha a partir do néctar e do pólen das plantas que foram pulverizadas com fungicidas. Além disso, o uso de fungicidas é considerado um dos responsáveis pelo aumento da mortalidade das abelhas em todo o mundo, gerando impactos negativos tanto para o meio ambiente quanto para a produção agrícola (Nicholson *et al.*, 2024).

Etapas de preparo de amostra na detecção de fungicidas morfolínicos

A análise de fungicidas morfolínicos em amostras de alimentos representa um grande desafio, pois esses compostos estão presentes em concentrações muito baixas. Além disso, em amostras de alimentos e águas naturais, diversos outros compostos com comportamentos químicos diferentes podem atuar como interferentes, o que pode comprometer a análise e a identificação específica destes fungicidas. Os dados obtidos nesta revisão indicam que o método QuEChERS, um método de preparação de amostras rápido, fácil, barato, eficaz, robusto e seguro (do inglês, Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), é o predominante nas análises de resíduos de fungicidas morfolínicos (Pires; Franco; De Souza, 2024, submetido Environmental Toxicology and Chemistry 2025).

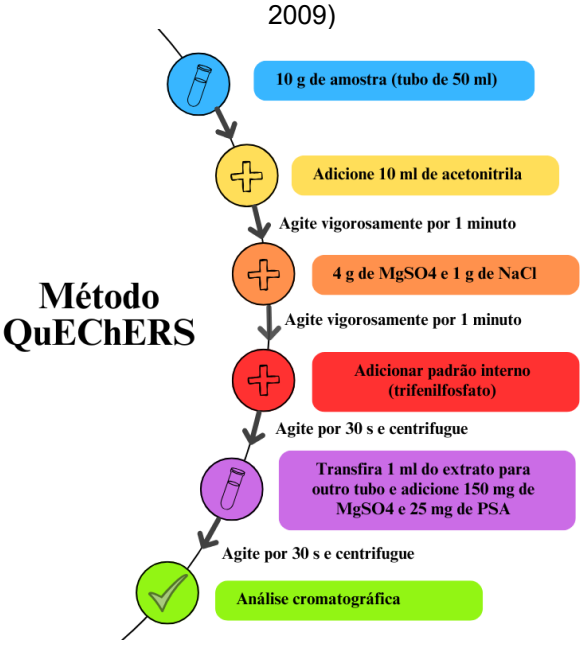
O método QuEChERS é amplamente utilizado na preparação de amostras de alimentos para análise multirresíduos. O método, desenvolvido e publicado em 2003 por Anastassiades *et al.,* (2003), teve um impacto significativo nos anos seguintes, trazendo uma nova perspectiva para a análise química em alimentos, amostras biológicas e ambientais. Devido à sua eficiência, essa técnica passou por modificações e ajustes em diversos trabalhos científicos ao longo dos anos, consolidando-se como uma metodologia destacada e bem estabelecida para análises multirresíduos de fungicidas em amostras agrícolas e alimentícias. A Figura 2 a seguir demonstra um fluxograma representativo do método original, empregado também na detecção de fungicidas morfolínicos.

Esta revisão mostrou que 21,8% e 34,3% das pesquisas encontradas usaram QuEChERS e QuEChERS modificado, respectivamente, para a preparação de amostras (Pires; Franco; De Souza, 2024, submetido Environmental Toxicology and Chemistry 2025).

Métodos analíticos usados na detecção de fungicidas morfolínicos

Uma análise detalhada das informações obtidas na busca descrita anteriormente indicou que os fungicidas morfolínicos foram analisados utilizando técnicas cromatográficas, espectroscópicas e eletroanalíticas, onde foram encontrados apenas 32 artigos publicados. Observou-se a predominância no uso de técnicas cromatográficas, incluindo cromatografia líquida com espectrometria de massa (LC-MS) (65,6% das pesquisas) e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS) (34,3% das pesquisas). Técnicas eletroanalíticas também foram empregadas, com destaque para a voltametria de onda quadrada (SWV) (6,2% das pesquisas), que permite análises com sensibilidade semelhante às técnicas cromatográficas, mas com procedimentos de preparação de amostras mais simplificados e obtenção rápida e fácil dos sinais analíticos.

Figura 2 – Fluxograma do método original QuEChERS. Fonte: Adaptado de (Prestes *et al.*, 2009)



Esta revisão também identificou a detecção de morfolinas utilizando métodos imunoanalíticos, nos quais a quantidade do analito depende da reação entre um antígeno (analito) e um anticorpo, como a imuno-quimioluminescência (6,2% das pesquisas) e a imuno-absorção (3,1% das pesquisas). Embora a espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta e visível (UV/Vis) também tenha sido mencionada, a sensibilidade dessa técnica não é adequada para fins analíticos.

Uma análise dos dados confirma que poucos estudos foram realizados, e que para a classe das morfolinas o Dimetomorfe tem predominância nos artigos publicados. Além disso, foi confirmado que a LC-MS é a abordagem mais amplamente utilizada para análise. Além de ser o composto mais investigado, o Dimetomorfe foi analisado na maioria dos estudos em análises multirresíduos, nas quais vários pesticidas são examinados simultaneamente em uma única análise. Vale ressaltar que apenas dois estudos focaram exclusivamente em um único composto (de Souza Lucas *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2013). Esses aspectos evidenciam as limitações e a falta de exploração e pesquisa nessa área.

Separação cromatográfica seguida de detecção espectrométrica na análise de fungicidas morfolínicos

Na análise de pesticidas, as técnicas cromatográficas englobam várias metodologias, como cromatografia líquida (LC), cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Para análise de compostos de interesse ambiental, alimentos e biológica, é necessário utilizar um detector capaz de identificar compostos com propriedades físico-químicas semelhantes, com boa sensibilidade, seletividade e robustez, já que a variedade de compostos nesses tipos de amostras é muito grande. A espectrometria de massas (MS) é comumente usada na detecção cromatográfica de pesticidas, sendo baseada na ionização das amostras e exposição a um campo magnético, o que permite separar e identificar os íons gerados com base em propriedades como massa/carga (Lv *et al.*, 2024). A combinação de LC e GC com MS é atualmente muito popular na análise de diversas classes químicas de pesticidas, devido à excelente eficiência de separação, sensibilidade, especificidade e alta capacidade de análise (Brandi *et al.*, 2024; Kerkich *et al.*, 2024; Turnipseed, 2024; Yue *et al.*, 2024).

No caso dos fungicidas morfolínicos, as técnicas citadas, como a LC-MS, utilizada para pesticidas de baixa volatilidade, e GC-MS, empregada para pesticidas mais voláteis, têm sido exploradas em análises multirresíduos, nas quais as morfolinas são separadas e detectadas juntamente com outros pesticidas.

Por exemplo, Pszczolińska; Shakeel; Barchanska, (2022) ultilizaram GC-MS na determinação de 164 fungicidas em vegetais com diferentes teores de clorofila; entre os pesticidas, foram avaliados Dimetomorfe, Dodemorfe e Fenpropimorfe. A abordagem QuEChERS, com 900 mg de $MgSO_4$ anidro, 300 mg de C18, 300 mg de ChloroFiltr como extração de fase sólida dispersiva, combinada com partição líquido-líquido de acetonitrila, foi usada na preparação de amostras de vegetais (repolho chinês, cebolinha, endro, alho-poró e couve). Foram realizados testes com diferentes fatores de enriquecimento nessas amostras de vegetais, permitindo uma recuperação satisfatória entre 70% e 120% para Dimetomofe e Fenpropimorfe e abaixo de 70% para Dodemorfe. O procedimento multiresíduos aliado ao GC-MS permitiu a detecção de Dimetomorfe em amostras de couve chinesa e cebolinha, em concentrações que excederam os níveis máximos permitidos.

Liu *et al*., (2022) e LIU *et al*., (2017) também usaram o GC-MS na detecção de vários compostos, incluindo a morfolina, em compostos voláteis e material particulado atmosférico de emissões industriais. Em uma pesquisa, Liu *et al.,* (2022) empregou o protocolo de Compostos Orgânicos Tóxicos da EPA (Environmental Protection Agency, 2023), que trata de amostras de gás coletadas em recipientes especiais para análise por GC-MS, e em outra, LIU *et al*., (2017) utilizou extração ultrassônica com água ultrapura e derivatizou com cloreto de benzeno sulfonil sob condições alcalinas antes das análises por GC-MS. Ambos os estudos provaram ser metodologias eficazes para a análise de substâncias voláteis de indústrias em áreas residenciais e para a detecção de morfolina em material particulado atmosférico em geral (LIU *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2022).

Técnicas eletroanalíticas

As técnicas eletroanalíticas medem propriedades elétricas, como potencial, corrente e resistência, entre outras, durante reações químicas. A SWV, especificamente, envolve a medição da corrente elétrica resultante das reações de redução e/ou oxidação após a aplicação de uma diferença de potencial elétrico em forma de escada (Wang, 2006). Na eletroanálise de pesticidas, a SWV é a técnica eletroanalítica mais amplamente utilizada (De Souza; Gonçalves-Filho; Franco, 2021).

Até o momento, existem dois estudos importantes relacionados a metodologias eletroanalíticas para fungicidas morfolínicos, ambos analisando o Dimetomorfe. O trabalho de Oliveira *et al*., (2013) foi pioneiro, desenvolvendo um procedimento eletroanalítico para a detecção de

Dimetomorfe em amostras de água natural, utilizando SWV combinado com microeletrodo de fibra de carbono como sensor voltamétrico ou eletrodo de trabalho. A análise foi realizada em um meio tampão Britton-Robinson com pH ajustado para 3,0 como eletrólito suporte, utilizando uma frequência de aplicação de pulso de 70 s^{-1}, incremento de varredura de 2 mV e amplitude de pulso de 30 mV como parâmetros para a SWV. Os dados voltamétricos mostraram um pico de oxidação muito bem definido a um potencial em torno de +1,25 V (vs. Ag/AgCl 3,0 mol L^{-1} como eletrodo de referência). O estudo também resultou em um limite de detecção de $3{,}90x10^{-7}$ mol L^{-1} (151,1 µg L^{-1}), com alto nível de repetibilidade e reprodutibilidade. Os dados da SWV foram comparados com os resultados obtidos por GC-MS na mesma pesquisa, indicando que a SWV é uma excelente alternativa para detectar traços de Dimetomorfe em amostras de água natural, eliminando a necessidade de preparação prévia da amostra ou etapas de limpeza, apresentando uma solução inovadora em relação à técnica GC-MS (Oliveira *et al.*, 2013).

Um estudo adicional desenvolveu um procedimento eletroanalítico para detectar Dimetomorfe em uvas frescas e vinho tinto (de Souza Lucas *et al.*, 2013). Neste estudo, a técnica de SWV foi combinada com um eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE) como eletrodo de trabalho. O tampão Britton-Robinson, com pH ajustado para 3,0, foi utilizado como eletrólito suporte, e os parâmetros da SWV foram otimizados para uma frequência de 30 s^{-1}, um incremento de varredura de 2 mV e uma amplitude de pulso de 50 mV. Um pico de oxidação bem definido foi observado por volta de +1,28 V. A metodologia foi validada, estabelecendo uma faixa linear de $4{,}57x10^{-6}$ a $3{,}78x10^{-4}$ mol L^{-1}, um limite de detecção de $3{,}11x10^{-7}$ mol L^{-1} (0,121 mg L^{-1}), e um limite de quantificação de $1{,}04x10^{-6}$ mol L^{-1} (0,403 mg L^{-1}). A repetibilidade foi de 0,13%, e a reprodutibilidade, de 0,92%, mostrando um alto nível de precisão obtido apenas com o uso do BDDE. A metodologia foi aplicada à análise de Dimetomorfe em uvas frescas e vinho tinto, mostrando-se eficaz, especialmente na variedade de uva Cabernet Sauvignon (Vitis vinifera L.). Os resultados mostraram uma recuperação média de 101,0 ± 12,1% e 105,1 ± 10,8%, com 95% de confiança, e um viés abaixo de 6%. Foi observado que a oxidação do Dimetomorfe ocorre na ligação dupla não aromática, e a reação de eletrooxidação do Dimetomorfe resulta na formação do produto principal (4-clorofenil)-(3,4-dimetoxifenil) metanona (de Souza Lucas *et al.*, 2013).

Técnicas analíticas usando biossensor

Para aprimorar a especificidade na detecção de pesticidas por técnicas analíticas, o uso de biossensores tem sido investigado. Esses dispositivos analíticos baseiam-se em reações bioquímicas específicas, mediadas por enzimas isoladas, sistemas imunológicos, tecidos, organelas ou células inteiras, para identificar compostos químicos, geralmente por meio de sinais elétricos, térmicos ou ópticos. O uso de biossensores têm sido particularmente explorado nas áreas ambiental e de alimentos, especialmente para a determinação de resíduos de pesticidas em diversas amostras, independentemente da classe química do pesticida (Almenhali; Eissa, 2024; Balkrishna *et al.*, 2024; Melo *et al.*, 2024; Verma; Bhardwaj, 2015). No entanto, após uma pesquisa minuciosa, até o momento, a classe das morfolinas é pouco estudada, pois foram encontrados apenas alguns artigos sobre o desenvolvimento de biossensores exclusivamente para a determinação de Dimetomorfe, mas usando detecção espectroscópica, como espectroscopia ultravioleta e fluorescência.

Wang *et al.*, (2022), desenvolveu um biossensor de imunofluorescência, onde nanopartículas de ouro (AuNPs) foram modificadas com anticorpos específicos para Dimetomorfe (CHA) e cadeias de oligonucleotídeos gatilho foram utilizadas como sondas. O antígeno do fungicida foi imobilizado em uma microplaca, seguida de um bloqueio com albumina de soro bovino. Uma amostra contendo o analito desejado foi misturada com as AuNPs modificadas e incubada na microplaca. Durante 30 minutos, ocorreu uma reação competitiva entre o antígeno imobilizado na microplaca e o analito com as AuNPs modificadas. A presença de Dimetomorfe na amostra reduziu a interação anticorpo-antígeno, diminuindo, assim, o número de sondas ligadas à microplaca. Após a lavagem, a resposta de fluorescência foi observada com o deslocamento das cadeias de gatilho das AuNPs. Uma mistura de dois hairpins diferentes foi adicionada, seguida da amplificação do sinal fluorescente e do CHA. Essa metodologia resultou em um biossensor altamente específico, com sensibilidade elevada (limite de detecção de 0,02 ng mL^{-1}) e uma correlação linear inversa para a faixa de concentração de Dimetomorfe de 0,01 ng mL^{-1} a 50 ng mL^{-1}. A análise em amostras de matrizes complexas (uva, pepino, Panax Ginseng e Panax notoginseng) mostrou recuperações entre 86,74% e 118,60%, que foram validadas com LC-MS, comprovando que o biossensor possui uma sensibilidade ultra-alta e excelente especificidade.

Em um outro estudo realizado por Yang et al., (2017), os autores desenvolveram uma técnica de reconhecimento molecular do Dimetomorfe utilizando β-ciclodextrina com uma ponte de dissulfeto (SS-β-CD), empregando espectroscopia

ultravioleta. Foi proposta uma metodologia robusta de fluorescência para a detecção do fungicida Dimetomorfe, baseada na interação molecular competitiva do hospedeiro, utilizando moléculas de safranina como indicador e óxido de grafeno como receptor. Durante a análise, observou-se um aumento linear na intensidade da fluorescência conforme a concentração de Dimetomorfe aumentava, variando de 0,50 a 20,0 μmol L^{-1}. A metodologia apresentou um limite de detecção de 0,11 μmol L^{-1} e foi testada com sucesso, mostrando recuperações entre 96,5% e 104% na determinação de resíduos de Dimetomorfe em vegetais (como repolho e espinafre) e amostras ambientais (água e solo).

CONCLUSÃO

O trabalho realizado nesta revisão, investigou os fungicidas morfolínicos, destacando seus principais compostos, propriedades físico-químicas, toxicidade e aplicações em diferentes culturas agrícolas. Embora algumas moléculas tenham sido identificadas, o número exato de substâncias morfolinas ainda é desconhecido, e a maioria dos estudos se concentra apenas no Dimetomorfe. A ausência de dados confiáveis sobre outras substâncias e suas propriedades destaca a necessidade de mais pesquisas e estudos nesse campo para uma compreensão mais aprofundada dessas moléculas.

As propriedades físico-químicas dos fungicidas são essenciais para prever seus comportamentos e selecionar métodos analíticos adequados, mas nesta classe de compostos, elas ainda são pouco estudadas. Isso também afeta a compreensão dos impactos toxicológicos e ambientais desses compostos. As metodologias analíticas atuais, como cromatografia acoplada à espectrometria, são eficientes, mas exigem processos complicados, solventes tóxicos e equipamentos caros, além de limitar a sensibilidade e seletividade devido a fatores de enriquecimento. Há uma necessidade urgente de desenvolver métodos mais rápidos, econômicos e amigáveis ambientalmente.

Técnicas eletroanalíticas e biossensores têm se destacado por sua rapidez, simplicidade, baixo custo, instrumentação acessível, alta sensibilidade e menor necessidade de etapas complexas no preparo de amostras, além de serem ambientalmente sustentáveis (De Souza; Gonçalves-Filho; Franco, 2021). Essas características fazem delas alternativas promissoras aos métodos tradicionais, amplamente utilizados na literatura. No entanto, a pesquisa sobre sua aplicação em fungicidas morfolínicos ainda é limitada, evidenciando uma lacuna científica que merece ser explorada para aproveitar os benefícios que essas abordagens podem oferecer.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Cietífico e Tecnológico (CNPq) process 405751/2023-0 pelo auxílio financeiro. Raphael Dannemann-Pires agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

AHMAD, Md Faruque *et al.* Pesticides impacts on human health and the environment with their mechanisms of action and possible countermeasures. Heliyon, [*s. l.*], v. 10, n. 7, p. e29128, 2024.

ALAVANJA, Michael C. R. Introduction: Pesticides Use and Exposure, Extensive Worldwide. Reviews on Environmental Health, [*s. l.*], v. 24, n. 4, 2009.

ALMENHALI, Asma Zaid; EISSA, Shimaa. Aptamer-based biosensors for the detection of neonicotinoid insecticides in environmental samples: A systematic review. Talanta, [*s. l.*], v. 275, p. 126190, 2024.

ALVAREZ, Fernando *et al.* Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance dimethomorph. EFSA Journal, [*s. l.*], v. 21, n. 6, 2023.

ANASTASSIADES, Michelangelo *et al.* Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. Journal of AOAC INTERNATIONAL, [*s. l.*], v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.

BALKRISHNA, Acharya *et al.* Biosensors for detection of pesticide residue, mycotoxins and heavy metals in fruits and vegetables: A concise review. Microchemical Journal, [*s. l.*], v. 205, p. 111292, 2024.

BRANDI, Jessica *et al.* “Analysis of veterinary drugs and pesticides in food using liquid chromatography-mass spectrometry”. TrAC Trends in Analytical Chemistry, [*s. l.*], v. 179, p. 117888, 2024.

DE, Arnab. Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles. book. 1st ed. 2014.ed. New Delhi: Springer India, 2014. (SpringerBriefs in Molecular Science).

DE SOUZA, Djenaine; GONÇALVES-FILHO, Danielle; FRANCO, Diego L. Pesticide Residues Analysis by Electroanalytical Techniques. *In*: [*S. l.: s. n.*], 2021. p. 1–75.

DE SOUZA LUCAS, Francisco Willian *et al.* Dimethomorph electrooxidation: Analytical determination in grape-derived samples and mechanistic aspects. Electrochimica Acta, [*s. l.*], v. 107, p. 350–357, 2013. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613011894.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. [*S. l.*], 2023. Disponível em: https://www.epa.gov/amtic/compendium-methods-determination-toxic-organic-compounds-ambient-air. Acesso em: 4 ago. 2024.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Pesticides Fact Sheet for Dimethomorph. [*S. l.: s. n.*], 1998. Disponível em: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-268800_30-Sep-98.pdf. Acesso em: 20 nov. 2023.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Pesticides Fact Sheet for Fenpropimorph. [*S. l.: s. n.*], 2006. Disponível em: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-121402_01-Mar-06.pdf. Acesso em: 20 nov. 2023.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY - EEA. Fungicide. [*S. l.*], 2004. Disponível em: https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eea-glossary/fungicide. Acesso em: 2 out. 2023.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY - EEA. How pesticides impact human health and ecosystems in Europe. [*S. l.*], 2023. Disponível em: https://www.eea.europa.eu/publications/how-pesticides-impact-human-health. Acesso em: 1 out. 2023.

EUROPEAN UNION - EUROSTAT. Sales of pesticides by type of pesticide. [*S. l.*], 2022. Disponível em: https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/tai02/default/line?lang=en&category=ai. Acesso em: 5 ago. 2024.

KAUR, Rajveer *et al.* Pesticides Classification and its Impact on Environment. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, [*s. l.*], v. 8, n. 03, p. 1889–1897, 2019.

KERKICH, Kamal *et al.* Recent advances in the extraction, purification and analysis of emerging pesticides in honey products: A review. Journal of Food Composition and Analysis, [*s. l.*], v. 127, p. 105947, 2024.

LIU, Wen-Tzu *et al.* Characterization of odorous industrial plumes by coupling fast and slow mass spectrometry techniques for volatile organic compounds. Chemosphere, [*s. l.*], v. 304, p. 135304, 2022.

LIU, Feng-Xian *et al.* Determination of Amines Associated with Particles by Gas Chromatography-mass Spectrometry. Chinese Journal of Analytical Chemistry, [*s. l.*], v. 45, n. 4, p. 477–482, 2017.

LV, Yueguang *et al.* Ambient ionization mass spectrometry for food analysis: Recent progress and applications. TrAC Trends in Analytical Chemistry, [*s. l.*], v. 178, p. 117814, 2024.

MATOLCSY; NADASY; ANDRISKA. Pesticide Chemistry. Budapest: Elsevier, 1988. v. 32

MELO, Rafael Leandro Fernandes *et al.* A comprehensive review on enzyme-based biosensors: Advanced analysis and emerging

applications in nanomaterial-enzyme linkage. International Journal of Biological Macromolecules, [*s. l.*], v. 264, p. 130817, 2024.

NICHOLSON, Charlie C. *et al.* Pesticide use negatively affects bumble bees across European landscapes. Nature, [*s. l.*], v. 628, n. 8007, p. 355–358, 2024.

OCHOA, Victoria; MAESTRONI, Britt. Pesticides in Water, Soil, and Sediments. *In*: INTEGRATED ANALYTICAL APPROACHES FOR PESTICIDE MANAGEMENT. [*S. l.*]: Elsevier, 2018. p. 133–147.

OLIVEIRA, Thiago M.B.F. *et al.* Carbon-fibre microelectrodes coupled with square-wave voltammetry for the direct analysis of dimethomorph fungicide in natural waters. Microchemical Journal, [*s. l.*], v. 109, p. 84–92, 2013.

PIRES, Raphael Dannemann; FRANCO, Diego Leoni; DE SOUZA, Djenaine. Trends and approaches in morpholines fungicides detection: analytical determination using traditional and modern techniques: A critical review in the detection of morpholines fungicides using modern analytical techniques. [*S. l.: s. n.*], 2024.

PRESTES, Osmar D. *et al.* QuEChERS: um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. Química Nova, [*s. l.*], v. 32, n. 6, p. 1620–1634, 2009.

PSZCZOLIŃSKA, Klaudia; SHAKEEL, Nasir; BARCHANSKA, Hanna. A simple approach for pesticide residues determination in green vegetables based on QuEChERS and gas chromatography tandem mass spectrometry. Journal of Food Composition and Analysis, [*s. l.*], v. 114, p. 104783, 2022.

SKOOG *et al.* Fundamentos de Química Analítica. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

TUDI, Muyesaier *et al.* Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment. International Journal of Environmental Research and Public Health, [*s. l.*], v. 18, n. 3, p. 1112, 2021.

TURNIPSEED, Sherri B. Analysis of chemical contaminants in fish using high resolution mass spectrometry – A review. Trends in Environmental Analytical Chemistry, [*s. l.*], v. 42, p. e00227, 2024.

VERMA, Neelam; BHARDWAJ, Atul. Biosensor Technology for Pesticides—A review. Applied Biochemistry and Biotechnology, [*s. l.*], v. 175, n. 6, p. 3093–3119, 2015.

WANG, Joseph. Analytical Electrochemistry. [*S. l.*]: Wiley, 2006.

WANG, Yunyun *et al.* CHA-based dual signal amplification immunofluorescence biosensor for ultrasensitive detection of dimethomorph. Analytica Chimica Acta, [*s. l.*], v. 1227, p. 340323, 2022.

YANG, Long *et al.* Insights into the recognition of dimethomorph by disulfide bridged β–cyclodextrin and its high selective fluorescence sensing based on indicator displacement assay. Biosensors and Bioelectronics, [*s. l.*], v. 87, p. 737–744, 2017. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956566316309277.

YUE, Mengjie *et al.* Recent advances of mass spectrometry-based analytical methods for endocrine disrupting chemicals in human matrices. TrAC Trends in Analytical Chemistry, [*s. l.*], v. 171, p. 117523, 2024.

ZUBROD, Jochen P. *et al.* Fungicides: An Overlooked Pesticide Class?. Environmental Science & Technology, [*s. l.*], v. 53, n. 7, p. 3347–3365, 2019.

ABORDAGEM ELETROANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DE FURFURAL EM PRODUTOS LÁCTEOS

[1] Lorranne Marins-Gonçalves, [2]Marta Helena de Oliveira e [3] Djenaine De Souza

[1] Discente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFU
[2] Professor do Instituto de Matemática e Estatística da UFU
[3] Professor do Instituto de Química da UFU

[1,2,3] Trabalho desenvolvido no LEABE – Laboratório de Eletroanalítica aplicada a Biotecnologia e Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos (PPGEA), Campus de Patos de Minas, UFU, Rua Major Jerônimo, 566, Patos de Minas - MG, 38700-002.

e-mail: lorrannemarins@gmail.com

RESUMO: O furfural é um contaminante formado durante as reações de Maillard em alimentos submetidos a tratamentos térmicos, sendo um parâmetro importante de qualidade em produtos industrializados. Em altas concentrações, pode ser tóxico. Nos lácteos, sua formação ocorre durante o processamento. Este estudo desenvolveu uma metodologia eletroanalítica para determinar furfural em lácteos, utilizando um eletrodo de amálgama de prata e voltametria de onda quadrada. A otimização dos parâmetros resultou em análises rápidas, de baixo custo e com mínima preparação de amostras. Os resultados mostraram boa sensibilidade, com limites de detecção e quantificação de 4,50µmol L^{-1} e 13,64µmol L^{-1}, respectivamente, além de recuperações satisfatórias em leite fermentado, leite em pó e farinha láctea. A metodologia mostrou-se promissora para a indústria de laticínios, sendo uma alternativa viável às técnicas cromatográficas tradicionais.

Palavras-Chave: contaminantes de processo, segurança alimentar, voltametria de onda quadrada, controle químico de processos, compostos antinutricionais.

INTRODUÇÃO

O Guia Alimentar para a População Brasileira, elaborado pelo Ministério da Saúde, recomenda o consumo diário de leite conforme a faixa etária: 400 mL para crianças até 10 anos, 700 mL para jovens de 11 a 19 anos e 600 mL para adultos (BRASIL *et al.*, 2014). Para atender essa demanda, o Brasil precisaria produzir cerca de 38 bilhões de litros de leite por ano, mas, segundo a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), o país ainda não alcança esse volume, gerando um déficit na produção (EMBRAPA, 2021a).

Em 2024, o governo federal lançou uma estratégia para incentivar o consumo e a produção de leite, com foco na qualidade dos produtos e no apoio a cooperativas, já que 89% da produção nacional vem da agricultura familiar. Minas Gerais se destaca, respondendo por 25% da produção total (BRASIL, 2024).

Diante do cenário da alta demanda de produção e do incentivo para o consumo e fomento dessa produção através das políticas públicas, a qualidade destes produtos se torna uma prioridade, afim de garantir a oferta de leite com todos os aspectos sanitários atendidos, bem como evitar o desperdício da produção (BRASIL, 2024).

A qualidade do leite e derivados tornou-se uma prioridade, visando garantir a segurança sanitária e evitar desperdícios. No Brasil, o leite comercializado em larga escala deve ser pasteurizado, com exceção de queijos artesanais, que seguem legislações específicas. Os principais tipos de leite disponíveis para o consumidor são o pasteurizado (HTST, LTLT ou UHT), o esterilizado e o leite em pó. O leite cru refrigerado é destinado apenas ao processamento industrial (BRASIL; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2018).

Na última década, o leite UHT (ultrapasteurizado) ganhou popularidade devido à sua praticidade e maior vida útil. Esse processo térmico elimina bactérias patogênicas e permite o armazenamento em temperatura ambiente por até seis meses, sem comprometer a qualidade do produto. Além do UHT, a secagem para produção de leite em pó é outra técnica amplamente utilizada pela indústria (CHÁVEZ-SERVÍN *et al.*, 2015; EMBRAPA, 2021b).

Essa tendência pode ser justificada pela busca por maior praticidade e conveniência por parte dos consumidores. Portanto para atender a essa demanda, observa-se que os processos de tratamento térmico UHT são os mais utilizados para a produção de leite e produtos lácteos, como creme de leite, leite condensado (EMBRAPA, 2021b). Outra forma de processamento do leite e produtos lácteos muito utilizada pela indústria, é a secagem

para a produção de leite em pó (CHÁVEZ-SERVÍN; CASTELLOTE; LÓPEZ-SABATER, 2005, 2006).

Os tratamentos térmicos, além de aumentar a vida de prateleira e atender à demanda por produtos práticos, são essenciais para eliminar microrganismos patogênicos, garantindo a segurança do consumidor. Esses processos são fundamentais para a indústria de laticínios, que busca equilibrar qualidade, segurança e conveniência para o mercado.

As reações de Maillard são fundamentais para o desenvolvimento de sabor e aroma em leites e derivados, ocorrendo principalmente durante o processamento térmico desses alimentos. Além disso, essas reações também podem acontecer em condições específicas de armazenamento (LI *et al.*, 2022).

Em contrapartida, as reações de Maillard podem originar compostos antinutricionais e tóxicos, modificando propriedades sensoriais do leite e derivados. Estes co-produtos da reação podem ser conhecidos como contaminantes de processo, quando em concentrações acima do considerado seguro para a ingestão (EFSA, 2024; XING *et al.*, 2020).

Os principais co-produtos químicos gerados em processos térmicos em leite e produtos lácteos são as furosinas, lactuloses, álcool furfurílico, compostos furfurais e compostos voláteis de baixa densidade. Estes contaminantes de processo podem ser utilizados como marcadores de qualidade do processo, bem como devem ser monitorados para previnir a sua toxicidade. O 2-furaldeído ou furfural é um aldeído que pertence a classe de contaminantes de processo que podem ser formados durante a ocorrência da reação de Maillard ocorrida em processos de aquecimento ou armazenamentos de longo prazo (LI *et al.*, 2022). A sequência de reações que compõem a reação de Maillard que leva a formação do furfural é ilustrada na Figura 1.

Em quantidades controladas o furfural pode ser um importante componente de sabor e aroma de produtos lácteos, no entanto em altas concentrações o furfural pode ser irritante para a pele, olhos, membranas mucosas, trato respiratório e quando ingerido em excesso, apresenta potencial genotóxico e carcinogênico. Os açúcares presentes no leite, em estágios avançados das reações de Maillard podem dar origem ao furfural. A toxicidade do furfural pode ser acentuada em alimentos de consumo diário e frequente, e principalmente para consumidores do público infantil. Deste modo o monitoramento da presença e a quantificação de furfural em produtos lácteos é importante para a indústria produtora/processadora destes alimentos (ER DEMIRHAN *et al.*, 2015).

As técnicas mais comumente utilizadas para a detecção de furfural são as cromatográficas, especialmente a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As técnicas cromatográficas oferecem uma determinação precisa de furfural, no entanto, através de metodologias morosas, com equipamentos de alto custo e gastos altos com reagentes tóxicos e onerosos (LI *et al.*, 2021). O emprego de metodologias eletroanalíticas surge como uma alternativa mais vantajosa reduzindo custos, impactos ambientais, gerando resultados rápidos e com a possibilidade de minimização de etapas de preparo de amostra e de miniaturização da análise.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi de avaliar o emprego da eletroanalítica, através do uso do eletrodo sólido de amálgama de prata e mercúrio (p-AgSAE) e da voltametria de onda quadrada (VOQ), para a determinação de furfural em produtos lácteos processados.

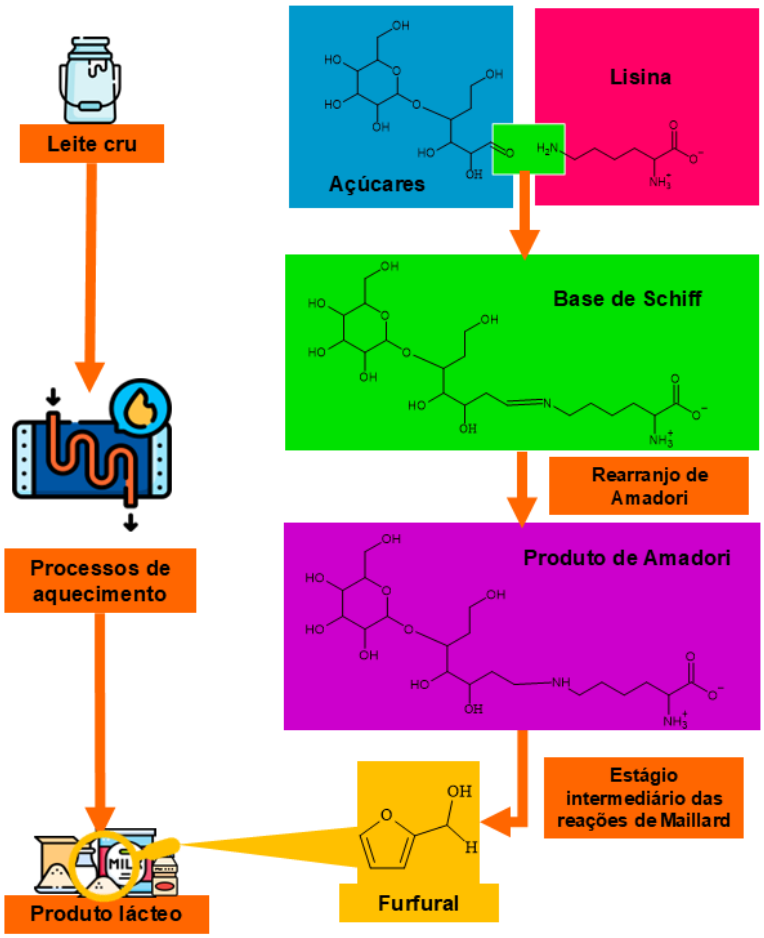
METODOLOGIA

Instrumentação

Os experimentos voltamétricos foram conduzidos utilizando um potenciostato da Metrohm, modelo μAutolab, gerenciado pelo software Nova 2.11 em um computador pessoal. Para as medições de massa e ajustes de pH, foram empregadas uma balança analítica Shimadzu (modelo AUY 220) e um pHmetro Gehaka (modelo PG 2000) com eletrodo de vidro Ag/AgCl/KCl 3,00 mol L^{-1}, respectivamente. Na preparação das amostras, foi utilizado um agitador vortex Phoenix Luferco (modelo AP59), operando a 3.800 rpm. Toda a água usada no estudo foi purificada por um sistema Gehaka (modelo OS20 LX), apresentando condutividade de 18,2 MΩcm a 25 °C.

Reagentes e soluções: Foram empregados reagentes comerciais de grau analítico, sem a realização de etapas adicionais de purificação. O tampão Britton-Robinson (BR) 0,04mol L^{-1} foi preparado de acordo com a metodologia sugerida por Britton e Robinson (1931), e foram feitos ajustes de pH com solução de hidróxido de sódio 1,00mol L^{-1}. A solução estoque foi preparada a partir de Fufural adquirido comercialmente, da marca Sigma-Aldrich (CAS 98-01-1) grau de pureza analítico de 98,5%, diluído em acetronitríla de grau analítico para obter solução com molaridade de 2,96x10 $^{-2}$ mol L^{-1}. A solução estoque foi preparada sempre no mesmo dia em que as análises foram conduzidas. Todos os materiais empregados foram previamente lavados com detergente neutro, água e higienizados com álcool comercial 96 °GI para remoção de resíduos orgânicos.

Figura 1 - Sequência de reações que ocorrem em decorrência da reação de Maillard durante o processamento de produtos lácteos



Célula eletroquímica: A célula eletroquímica utilizada nestes experimentos consistiu em um recipiente de vidro com tampa de Teflon onde foram inseridos os eletrodos e um condutor iônico. Os eletrodos utilizados foram o eletrodo de trabalho p-AgSAE, preparado de acordo com metodologia otimizada em trabalhos prévios (DE SOUZA; MASCARO; FATIBELLO-FILHO, 2011), um fio de platina como eletrodo auxiliar, e um eletrodo de referência Ag/AgCl 3,0mol L^{-1} de KCl. O eletrólito de suporte (condutor iônico) foi uma solução tampão BR nas condições previamente otimizadas e descritas de acordo com Marins-Gonçalves et al. (2024). Antes da realização das voltametrias gás nitrogênio (White Martins) foi inserido por borbulamento para desoxigenar a célula eletroquímica e homogenizar a solução a cada adição de alíquotas de furfural.

Otimização experimental e voltamétrica: A técnica eletroanalítica empregada para a realização dos experimentos de determinação do furfural foi VOQ, escolhida com base na sua capacidade de gerar dados com boa sensibilidade e robustez analítica mesmo em amostras complexas como as alimentícias (DOS SANTOS; DE SOUZA; MACHADO, 2023; FILHO; DE SOUZA, 2021). Antes da análise utilizando a VOQ, o p-AgSAE foi ativado eletroquimicamente utilizando voltametria cíclica, com um potencial de varredura variando de 0,0 a -2,2V, por 100 ciclos, em uma solução de hidróxido de sódio 0,20mol L^{-1}. Esse procedimento foi realizado previamente para diminuir a resistência à transferência de carga e melhorar as respostas analíticas. Adicionalmente, entre análises de VOQ consecutivas, um potencial fixo de -2,20V foi aplicado por 30 segundos na mesma solução de trabalho, com o objetivo de remover possíveis produtos de reação redox adsorvidos na superfície do p-AgSAE.

Testes iniciais foram conduzidos em soluções tampão BR com pH variando de 2,0 a

12,0, previamente desoxigenadas por borbulhamento de N_2, com adição de furfural em concentrações de 1,10x10⁻⁴, 2,20x10⁻⁴ e 3,23x10⁻⁴ mol L⁻¹. Para cada concentração de furfural, experimentos de VOQ foram realizados, com varredura de potencial entre -1,8V e 0,0V, utilizando os seguintes parâmetros: frequência de pulso (*f*) de 100s⁻¹, amplitude de pulso (*a*) de -50mV e incremento de potencial de varredura (ΔE_s) de -2mV.

Após a otimização do pH, os parâmetros voltamétricos do VOQ foram ajustados individualmente por meio de experimentos nos quais dois parâmetros eram mantidos constantes, enquanto o terceiro era variado. A *f* foi variada de 10 e 300s⁻¹, *a* de -5 e -50mV, e ΔE_s de -2 e -10mV. Esse processo de otimização visou maximizar a corrente de pico (I_p), o potencial de pico (E_p) e a largura à meia altura do pico ($W_{1/2}$), assegurando maior sensibilidade e seletividade nas análises.

Parâmetros analíticos: Foram construídas curvas analíticas para furfural utilizando os parâmetros VOQ otimizados e o método de adição padrão, com as curvas sendo preparadas em triplicata. Observou-se uma relação não linear entre a concentração de furfural e os valores de I_p, o que exigiu um tratamento matemático para linearizar a curva e calcular os parâmetros analíticos.

A partir da curva analítica média, diversos modelos matemáticos foram testados para encontrar um adequado à linearização da curva e ao cálculo dos parâmetros analíticos. O modelo de Hill (CHOU, 1976; MONOD; WYMAN; CHANGEUX, 1965) foi selecionado para ajustar e analisar os dados obtidos. Inicialmente, os dados foram padronizados para atender às restrições matemáticas da forma linear da equação de Hill, conforme a Equação 1:

$$Y = \frac{I_p}{I_{pmax}} \quad (1)$$

onde I_{pmax} é o valor máximo de I_p, garantindo que ($0 < Y < 1$). Os parâmetros para a linearização foram obtidos utilizando a ferramenta cftool do Matlab e o método de mínimos quadrados não lineares de Levenberg-Marquardt (INGALLS, 2013; MONOD; WYMAN; CHANGEUX, 1965)

A curva média linearizada foi utilizada para calcular os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), seguindo as diretrizes da AOAC International (2019). O desvio padrão (S_b) relativo aos valores de intersecção da curva analítica média linearizada e a inclinação das curvas analíticas (s) foram aplicados conforme as Equações 2 e 3:

$$LOD = \frac{3.3S_b}{s} \quad (2)$$

$$LOQ = \frac{10S_b}{s} \quad (3)$$

A precisão da metodologia foi avaliada por meio de experimentos de recuperação, nos quais uma quantidade conhecida de furfural foi adicionada à célula eletroquímica, seguida de novas adições da solução padrão de furfural ao tampão BR. As curvas de recuperação foram construídas em triplicata, e as relações lineares foram obtidas utilizando a mesma modelagem matemática aplicada às curvas analíticas. As eficiências de recuperação (%R) foram calculadas como a razão percentual entre as concentrações de furfural encontradas e adicionadas, conforme a Equação 4:

$$\%R = \frac{[FU]_{found}}{[FU]_{added}} x100 \quad (4)$$

A precisão da metodologia foi ainda avaliada por meio de experimentos de repetibilidade interdiária e intradiária. A repetibilidade interdiária foi analisada utilizando cinco soluções padrão de furfural ao longo de cinco dias, enquanto a repetibilidade intradiária foi determinada por medições sucessivas de uma solução padrão de furfural, com os sinais resultantes sendo analisados. Os desvios padrões relativos (RSD) foram calculados com base na razão percentual entre o desvio padrão e a média dos valores de I_p.

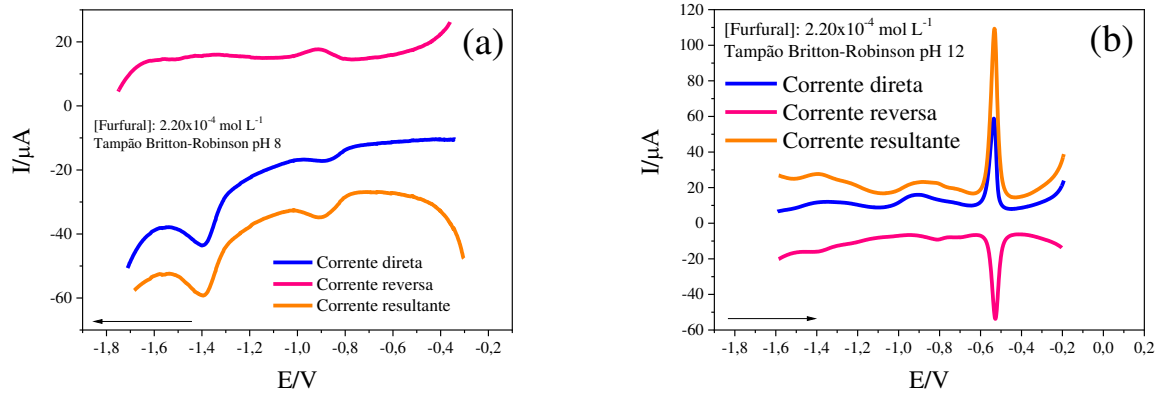
Aplicação da Metodologia em produtos lácteos: A eficiência da metodologia eletroanalítica proposta foi testada em amostras de produtos lácteos (leite fermentado, leite em pó e farinha láctea) adquiridas no mercado local de Patos de Minas, Minas Gerais, Brasil, e utilizadas para avaliar a influência de sua composição nos voltamogramas de furfural.

Para a análise de leite fermentado, 1 mL de cada amostra foi adicionado à célula eletroquímica contendo 10 mL de eletrólito suporte, seguido de homogeneização vigorosa. No caso de leites em pó e farinhas lácteas, 1 g de cada amostra foi adicionado à célula eletroquímica com 10 mL de eletrólito suporte, também homogeneizado. Os experimentos de VOQ foram realizados sem pré-tratamento das amostras, seguindo o mesmo procedimento aplicado a outras amostras. O método de adição de solução padrão de furfural foi utilizado para construir as curvas de recuperação, tanto para amostras previamente fortificadas (contaminadas artificialmente) quanto para amostras sem fortificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia analítica foi construída partindo da avaliação do meio eletrolítico e estudo do comportamento eletroquímico do furfural. Para isso foram feitos estudos avaliando a resposta catódica e anódica do furfural em diferentes eletrólitos de suporte, como mostrado em estudos previamente desenvolvidos (MARINS-GONÇALVES; OLIVEIRA; DE SOUZA, 2024). De acordo com tais estudos observou-se que a resposta eletrolítica do furfural apresentou melhores perfis de resposta em tampão BR, e em meio essencialmente básico, sendo o melhor perfil voltamétrico para a varredura catódica observada como no pH 8,0 e para a varredura anódica no pH 12,0. Os perfis voltamétricos obtidos em ambas as condições foram ilustrados nas Figuras 2 (a) e 2 (b), para a varredura catódica e anódica, respectivamente. Ainda na Figura 2 (b) é possível observar que durante a varredura anódica, três picos voltamétricos de resposta são obtidos na eletroanálise do furfural nas condições descritas. Nenhuma resposta similar com o perfil voltamétrico obtido na varredura anódica do furfural no tampão BR, pH 12,0 sobre o eletrodo p-AgSAE foi observado na literatura.

Figura 2 - Componentes (—) direta, (—) reversa da corrente resultante (—) para a varredura (a) catódica e (b) anódica da VOQ para a análise de furfural em Tampão BR, pH 8,0 para a varredura catódica e pH 12,0 para a varredura anódica.



Após diversos experimentos e avaliações prévias foi possível investigar e propor uma possível rota de reações químicas acopladas que explicam os três picos presentes na condição analítica específica observada neste estudo, bem como, identificar que o pico 3 é o que possui melhor relação de proporcionalidade com o incremento de furfural na solução analisada no sistema eletroanalítico proposto (MARINS-GONÇALVES; OLIVEIRA; DE SOUZA, 2024).

A curva de calibração obtida através da análise do crescimento do I_p do pico três com o aumento das concentrações é condizente com curvas descritas por Giles et al. (1974) para processos adsortivos, já observados em experimentos utilizando p-AgSAE como eletrodo de trabalho (FILHO; DE SOUZA, 2021; SILVA; DE SOUZA, 2017). De maneira complementar, Vettorelo et al. (2019) salientaram que a VOQ é uma técnica que favorece a ocorrência, mas também se beneficia, de processos adsortivos.

Deste modo, para utilizar toda a faixa linear considerando o efeito da adsorção e das reações acopladas, que se supõe que ocorra na superfície do eletrodo (MARINS-GONÇALVES; OLIVEIRA; DE SOUZA, 2024), foi feita a modelagem matemática das curvas analíticas utilizando o modelo matemático de Hill (CHOU, 1976; INGALLS, 2013; MONOD; WYMAN; CHANGEUX, 1965). Com este ajuste foi possível obter os parâmetros analíticos descritos na Tabela 1.

Para fins de comparação, na Tabela 1 também são informados dados de outros dois estudos que buscam determinar a furfural em bebidas alcóolicas utilizando eletrodo de gota de mercúrio pendurado (HMDE, do inglês *hanging mercury drop electrode*) (KUMBHAT *et al.*, 2004), em bagaço de cana empregando eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de níquel (GCE/NiNPs, do inglês *glass carbon electrode modified with nickel nanoparticles*) (DA SILVA; BELUOMINI; RAMOS STRADIOTTO, 2017) e um trabalho utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para determinar furfural em amostras de fórmulas infantis e leites enriquecidos (ER DEMIRHAN *et al.*, 2015).

Tabela 1- Parâmetros analíticos calculados para a determinação de furfural em 0,04 mol L^{-1} de tampão BR pH 12,0, utilizando VOQ aliado a p-AgSAE, em comparação com outras metodologias eletroanalíticas e cromatográfica de determinação de furfural em amostras diversas.

Parâmetro	**Este trabalho**	**HDME** (KUMBHAT *et al*., 2004)	**GCE/NiNPs** (DA SILVA; BELUOMINI; RAMOS STRADIOTTO, 2017)	**CLAE** (ER DEMIRHAN *et al*., 2015)
Faixa de concentração	0,15 – 7,50x10^{-6} mol L^{-1}	5x10^{-4} – 0.001 mg L^{-1}	1.0x10^{-5} – 3.0x10^{-4} mol L^{-1}	N.R.
r	0,979	N.R.	0,999	0,999
RMSE	0,029	N.A.	N.A.	N.A.
LOD	4,50 µmol L^{-1}	5x10^{-4} mg L^{-1}	6.9x10^{-6} mol L^{-1}	0,0048 µg mL^{-1}
LOQ	13,64 µmol L^{-1}	N.R.	2.1x10^{-5} mol L^{-1}	0,0037 µg mL^{-1}
Recuperação (%)	97,0%	99,0%	103,7%	N.R.

N.R. : não relatado. N.A.: Não se aplica.

Com os dados expostos na Tabela 1 é possível observar que a metodologia desenvolvida, mesmo com a simplicidade de execução e aplicação, apresentou parâmetros analíticos consideráveis. Além disso, como demonstrado pelo parâmetro raiz quadrada da média dos quadrados dos erros (RMSE, do inglês *root mean squared error*) o ajuste proposto com a adoção do modelo de Hill para calcular os parâmetros analíticos foi adequado para o tratamento dos dados.

Após a avaliação satisfatória dos parâmetros analíticos, a metodologia desenvolvida foi aplicada para a determinação de furfural em amostras reais. Os valores de recuperação, com base na concentração de furfural enriquecida nas amostras reais de produtos lácteos, estão demonstrados na Tabela 2.

Como mostrado pela Tabela 2, os valores de recuperação obtidos foram satisfatórios, principalmente considerando a aplicação da metodologia sem a utilização de nenhuma etapa prévia de preparo de amostras, e também a complexidade das amostras analisadas.

Tabela 2 – Parâmetros analíticos obtidos em diferentes amostras de produtos lácteos, para recuperação de 0,65 µmol L^{-1} de furfural em tampão BR pH 12,0 em p-AgSAE combinado com SWV. Todas as análises foram feitas em triplicatas, e os valores apresentados são as médias dos obtidos experimentalmente

	[Furfural] µmol L^{-1} recuperado	**Recuperação (%)**	**Viés**
Leite fermentado	0,301	47	-0,54
	0,351	54	+0,46
	0,299	48	-0,54
	[Furfural] µmol L^{-1} recuperado	**Recuperação g L^{-1} (m/m)**	**Viés**
Leite em pó	0,371	0,00351	-0,43
	0,390	0,00375	-0,40
	0,389	0,00374	-0,40
	[Furfural] µmol L^{-1} recuperado	**Recuperação g L^{-1} (m/m)**	**Viés**
Farinha láctea	0,432	0,000415	-0,93
	0,428	0,004112	-0,34

Mesmo com os valores adequados para a metodologia proposta, destaca-se o potencial de melhora dos resultados com a aplicação de etapas mais robustas e específicas de preparo de amostras. Além disso, uma vez que não há dados comparáveis na literatura para os analitos avaliados neste trabalho, salienta-se também a possibilidade de realizar a validação do método, utilizando

técnicas comumente utilizadas para análises de furfural em amostras alimentícias, como é o caso da CLAE.

CONCLUSÃO

Utilizando uma metodologia de simples execução, com minimização de etapas de preparo de amostra, e com geração de dados rápidos e com parâmetros analíticos satisfatórios foi possível determinar furfural em amostras dos produtos lácteos industrializados, leite fermentado, leite em pó e farinha láctea.

Foi possível observar o potencial da metodologia para melhorias na sua execução e obtenção de resultados com maior acurácia e melhores índices de recuperação.

A eletroanalítica é uma alternativa viável e com grande potencial para a aplicação na indústria de leite e derivados, pois, com metodologias relativamente simples e rápidas obtém dados valiosos para o controle da formação e presença de compostos como o furfural em produtos deste segmento da indústria de alimentos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), processo APQ-03898-23, pelo auxílio financeiro. Lorranne Marins-Gonçalves agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

AOAC INTERNATIONAL. Guidelines for Standard Method Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. *In*: **Guidelines for Standard Method Performance Requirements** . [s.l: s.n.]p. 1–18.

BRASIL. Portaria interministerial MDA/MDS/MAPA nº 5, de 30 de agosto de 2024. **Institui a estratégia de desenvolvimento da produção de leite na agricultura familiar**, 2024.

BRASIL; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. e A. Instrução normativa Nº 76, de 26 de novembro de 2018. **Regulamentos Técnicos que fixam a identidade e as características de qualidade que devem apresentar o leite cru refrigerado, o leite pasteurizado e o leite pasteurizado tipo A**, p. 9, 2018. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/52750137/do1-2018-11-30-instrucao-normativa-n-76-de-26-de-novembro-de-2018-52749894IN 76>. Acesso em: 27 fev. 2025.

BRASIL; MINISTÉRIO DA SAÚDE; SECRETARIA DE ATENÇÃO À SAÚDE; DEPARTAMENTO DE ATENÇÃO BÁSICA. **Guia alimentar para a população brasileira**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.saude.gov.br/bvs>. Acesso em: 27 fev. 2025.

BRITTON, H. T. S.; ROBINSON, R. A. Britton and Robinson: universal buffer solutions. **Journal of the Chemical Society**, n. 1456, p. 1456–1462, 1931.

CHÁVEZ-SERVÍN, J. L.; CASTELLOTE, A. I.; LÓPEZ-SABATER, M. C. Analysis of potential and free furfural compounds in milk-based formulae by high-performance liquid chromatography: Evolution during storage. **Journal of Chromatography A**, v. 1076, n. 1–2, p. 133–140, 2005.

CHÁVEZ-SERVÍN, J. L.; CASTELLOTE, A. I.; LÓPEZ-SABATER, M. C. Evolution of potential and free furfural compounds in milk-based infant formula during storage. **Food Research International**, v. 39, n. 5, p. 536–543, 2006.

CHÁVEZ-SERVÍN, J. L.; DE LA TORRE CARBOT, K.; GARCÍA-GASCA, T.; CASTELLOTE, A. I.; LÓPEZ-SABATER, M. C. Content and evolution of potential furfural compounds in commercial milk-based infant formula powder after opening the packet. **Food Chemistry**, v. 166, p. 486–491, 2015.

CHOU, T. C. Derivation and properties of Michaelis-Menten type and Hill type equations for reference ligands. **Journal of Theoretical Biology**, v. 59, n. 2, p. 253–276, 7 jul. 1976.

DA SILVA, J. L.; BELUOMINI, M. A.; RAMOS STRADIOTTO, N. Cathodic electrochemical determination of furfural in sugarcane bagasse using an electrode modified with nickel nanoparticles. **Analytical Methods**, v. 9, n. 5, p. 826–834, 2017.

DE SOUZA, D.; MASCARO, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. The effect of composition of solid silver amalgam electrodes on their electrochemical response. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 9, p. 2023–2029, 7 set. 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/225594861>. Acesso em: 20 nov. 2023.

DOS SANTOS, U. D.; DE SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S. A New Approach in the Electrochemical Determination of Folic Acid in Foods: Use of a Polished Silver Solid Amalgam Electrode. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 78, n. 1, p. 125–135, 2023.

EFSA. **Chemical contaminants in food and feed**. Disponível em: <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/chemical-contaminants-food-feed>. Acesso em: 14 fev. 2025.

EMBRAPA. **Estatísticas de consumo - Agronegócio do leiteAgronegócio do leite**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/agencia-de-informacao-tecnologica/criacoes/gado_de_leite/pos-producao/consumo/estatisticas-de-consumo>. Acesso em: 24 fev. 2025a.

EMBRAPA. **Hábitos de consumo**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/agencia-de-informacao-tecnologica/criacoes/gado_de_leite/pos-producao/consumo/habitos-de-consumo>. Acesso em: 24 fev. 2025b.

ER DEMIRHAN, B.; DEMIRHAN, B.; SÖNMEZ, C.; TORUL, H.; TAMER, U.; YENTÜR, G. Short communication: Determination of potential 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and 2-furaldehyde compounds in follow-on milks and infant formulas using the high-performance liquid chromatography method. **Journal of Dairy Science**, v. 98, n. 2, p. 818–822, fev. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022030214008157>.

FILHO, D. G.; DE SOUZA, D. Electrochemical determination of trifluralin herbicide using silver solid amalgam electrode: application in fresh food samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 7, p. 1456–1466, 2021.

GILES, C. H.; D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 766–778, 1974.

INGALLS, B. P. **Mathematical modeling in system biology: an introduction**. 1st. ed. Cambridge: The MIT Press, 2013. 408 p.

KUMBHAT, S.; NAIN, U.; DAVE, S.; KHATRI, O. F. Voltammetric studies of furfural and its trace determination. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 81, n. 5, p. 406–409, 2004.

LI, M.; SHEN, M.; LU, J.; YANG, J.; HUANG, Y.; LIU, L.; FAN, H.; XIE, J.; XIE, M. Maillard reaction harmful products in dairy products: Formation, occurrence, analysis, and mitigation strategies. **Food Research International**, v. 151, n. 235, p. 110839, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110839>.

LI, Y.; HUANG, L.; WENG, X.; LIU, Z.; YOU, C. Black Phosphorene Modified Electrochemical Sensor for Fast Determination of 5-Hydroxymethyl-2-furfural in Milk. **Electroanalysis**, v. 33, n. 12, p. 2452–2459, 13 dez. 2021. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elan.202100302>.

MARINS-GONÇALVES, L.; OLIVEIRA, M. H. de; DE SOUZA, D. Electroanalytical approach for micromolar determination of furfural in foods using solid amalgam electrode. **Electrochimica Acta (submitted)**, 2024.

MONOD, J.; WYMAN, J.; CHANGEUX, J. On the nature of allosteric transitions: A plausible model. **Journal of Molecular Biology**, v. 12, n. 1, p. 88–118, maio 1965. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022283665802856>.

SILVA, L. M.; DE SOUZA, D. Ziram herbicide determination using a polished silver solid amalgam electrode. **Electrochimica Acta**, v. 224, p. 541–550, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.133>.

VETTORELO, S. N.; CUÉLLAR, M.; ORTIZ, P. I.; GARAY, F. Theory of square-wave voltammetry for the analysis of a CE reaction mechanism complicated by the adsorption of the reactant. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 852, n. September, 2019.

XING, Q.; MA, Y.; FU, X.; CAO, Q.; ZHANG, Y.; YOU, C. Effects of heat treatment, homogenization pressure, and overprocessing on the content of furfural compounds in liquid milk. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 100, n. 14, p. 5276–5282, 1 nov. 2020.

DADOS DE EQUILÍBRIO DE SACAROSE EM MISTURAS HIDROALCOÓLICAS POR GRAVIMETRIA

[1] Gabriela C. O. Santos , [2] Ricardo A. Malagoni

[1] Discente do Curso de Graduação em Engenharia Química da UFU
[2] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia - Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2.121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38400-902

e-mail: gabriela.santos2@ufu.br

RESUMO. O conhecimento do comportamento da solubilidade de sacarose $C_{12}H_{22}O_{11}$ em diferentes soluções, faz-se necessário no desenvolvimento e aprimoramento de processos industriais de separação. O objetivo deste trabalho foi determinar por gravimetria dados de solubilidade de sacarose comercial em soluções hidroalcoólicas (etanol + água), em uma faixa de temperatura entre 278,2K e 333,2K, variando as concentrações de 0% a 100% (m/m%). Para isso, foram realizados experimentos utilizando-se uma célula de equilíbrio para determinar os resultados de solubilidade em termos de fração molar.

Palavras-Chave: equilíbrio sólido-líquido, solubilidade, sacarose, cristalização, gravimetria.

INTRODUÇÃO

A solubilidade de compostos orgânicos em diferentes solventes é um parâmetro fundamental em diversos processos industriais, especialmente na indústria alimentícia, farmacêutica e química. Dentre esses compostos, a sacarose destaca-se devido à sua ampla aplicação, principalmente como adoçante em produtos alimentícios e bebidas. No entanto, apresenta comportamentos de solubilidade distintos em água e etanol devido às diferenças nas interações intermoleculares envolvidas, especialmente em condições variáveis de temperatura e proporção de solventes (Koshima et al., 2019).

A compreensão detalhada da solubilidade da sacarose em sistemas binários é fundamental para otimizar processos de separação, tais como a cristalização e a purificação, impactando diretamente a eficiência produtiva e a qualidade final dos produtos. Apesar de sua importância, estudos abrangentes sobre o equilíbrio de fases em misturas de etanol e água são limitados, deixando lacunas no entendimento do comportamento termodinâmico deste sistema (Santos et al., 2019).

As interações soluto-solvente são cruciais para a solubilidade da sacarose, uma molécula $C_{12}H_{22}O_{11}$ polar. Sua alta solubilidade em água deve-se às fortes ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de sacarose e água, promovendo uma dissolução eficiente. Por outro lado, a solubilidade da sacarose em etanol é limitada, pois, apesar de o etanol ser uma molécula polar, sua estrutura contém uma porção apolar significativa, o que reduz sua capacidade de solvatação da sacarose (Martins et al., 2013).

A temperatura também desempenha um papel importante na solubilidade da sacarose, isso porque por meio de estudos, foi demonstrado que com o aumento da temperatura, a solubilidade da sacarose em soluções hidroalcoólicas aumenta, devido ao aumento da energia cinética das moléculas, facilitando o processo de dissolução (Galvão et al., 2015).

Além disso, alguns estudos realizados mostraram que a concentração do solvente na mistura também desempenha um papel muito importante na solubilidade da sacarose. Os resultados do trabalho de Wu et al. (2008) demonstraram que a solubilidade da sacarose cresce também com o aumento da concentração de água na solução, além da temperatura.

Compreender como a sacarose se dissolve em diferentes solventes e sob diversas condições é essencial para o desenvolvimento de equipamentos industriais de separação, incluindo colunas para remover poluentes orgânicos, além de extratores, evaporadores e unidades de absorção. A solubilidade aquosa de compostos orgânicos é um dado importante em indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias e em aplicações ambientais (Ran et al., 2002).

Em face do exposto, o objetivo deste trabalho foi apresentar dados experimentais sobre a solubilidade da sacarose em misturas de etanol e água, em temperaturas de 278,2K a 333,2K, e frações molares de etanol variando de 0 a 1. Utilizou-se o método gravimétrico para quantificar os valores de solubilidade em fração molar, cujos

experimentos foram realizados utilizando-se uma célula de equilíbrio, de vidro, e encamisada, sendo mantida constante a temperatura do meio durante a execução do experimento. Além disso, utilizou-se uma barra magnética, revestida com teflon, que foi inserida na mistura contida na célula, e um agitador magnético, para promover a agitação do sistema químico em estudo.

METODOLOGIA

A determinação da solubilidade da sacarose nas diferentes misturas de etanol e água foi realizada pelo método gravimétrico, conforme descrito por Galvão et al. (2015). Para isso, os reagentes utilizados foram:

- Água destilada e deionizada: proveniente de um purificador de osmose reversa, marca Gehaka, modelo OS20 LX.
- Etanol (C_2H_6O): fabricante Sciavicco - pureza 99,8%.
- Sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$): fabricante Kehdi.

Unidade experimental

A unidade experimental de solubilidade, localizada no Laboratório de Cristalização da FEQUI/UFU, foi composta por uma célula de equilíbrio feita de vidro borossilicato, encamisada, conectada a um banho termostatizado, da marca Tecnal, modelo TE-184. A temperatura foi controlada por um termopar (FullGauge, TIC17RGTi), com precisão de 0,1°C, e a célula foi selada com rolhas de tecnyl.

A mistura foi agitada por uma barra magnética revestida com teflon, inserida na solução e movimentada por um agitador magnético (TECNAL, TE0851). Os reagentes foram pesados em uma balança analítica Gehaka, modelo AG 200, com precisão de 0,0001 g. A configuração da unidade experimental é apresentada na Figura 1.

Procedimento experimental. Inicialmente, a balança analítica e o banho termostatizado foram acionados para garantir a estabilização dos equipamentos. O banho foi ajustado à temperatura experimental desejada. As massas de etanol e água desejadas foram adicionadas em um balão volumétrico, de forma a se ter uma solução de concentração previamente definida. Em seguida, a mistura de solventes foi transferida para a célula de equilíbrio, onde foi adicionada sacarose em excesso, formando um corpo de fundo. A solução foi mantida sob agitação constante por 4 horas, com a temperatura controlada pelo banho termostatizado. Após esse tempo, o sistema foi deixado em repouso por mais 3 horas. Para a coleta de amostras, utilizou-se uma seringa de vidro que estava em banho-maria na mesma temperatura do banho. Quatro amostras foram retiradas e transferidas para béqueres adequadamente preparados. Posteriormente, as amostras foram levadas a uma estufa a 60°, até atingir massa constante.

A solubilidade da sacarose foi expressa em termos de fração molar, conforme a Equação:

$$x = \frac{\frac{m_{sacarose}}{MM_{sacarose}}}{\frac{m_{sacarose}}{MM_{sacarose}} + \frac{m_{etanol}}{MM_{etanol}} + \frac{m_{água}}{MM_{água}}} \quad (1)$$

onde x representa a fração molar da sacarose, m massa de cada componente, e MM a massa molar correspondente. A Figura 1 abaixo, representa a unidade experimental descrita anteriormente.

Figura 1 - Unidade experimental de solubilidade: (1) banho termostatizado, (2) célula de equilíbrio, (3) agitador magnético, (4) termopar, (5) indicador de temperatura, (6) mangueiras de latéx.



Fonte: Os autores, 2025.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de solubilidade da sacarose obtidos nas diferentes misturas de etanol e água, em função da temperatura, foram expressos em termos de fração molar, conforme a Tabela 1.

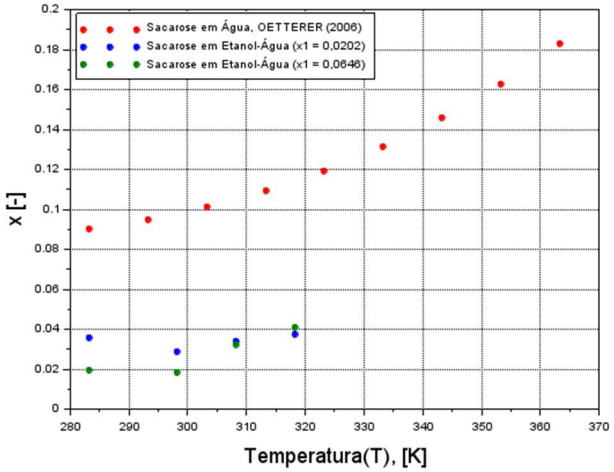
Tabela 1 – Fração molar da sacarose em diferentes temperaturas.

x_1	$T\ (K)$	x
0,0202	283,2	0,0357
	298,2	0,0290
	308,2	0,0342
	318,2	0,0374
0,0646	283,2	0,0199
	298,2	0,0186
	308,2	0,0322
	318,2	0,0412

Fonte: Os autores, 2025.

Os dados experimentais foram obtidos mantendo-se a concentração de etanol fixa e variando-se a temperatura, de modo a compreender como essa grandeza influencia a solubilidade. Para uma comparação eficiente, utilizou-se os dados de OETTERER (2006), que apresentou dados experimentais com concentração fixa de etanol e variação de temperatura. Essa comparação está apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Fração molar da sacarose em função da temperatura.



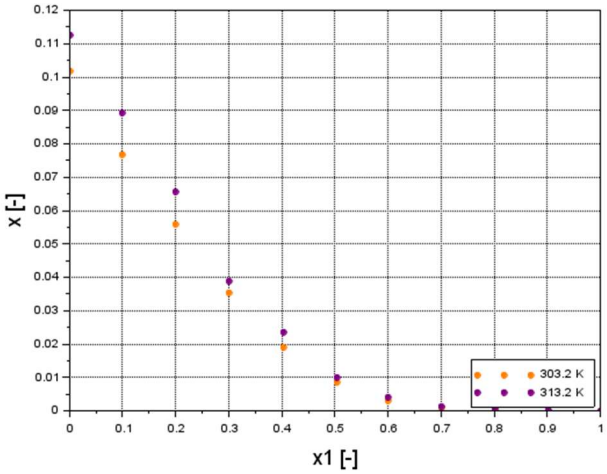
Fonte: Os autores (2025), adaptado de Oetterer (2006).

Pela figura acima, verifica-se que a sacarose é altamente solúvel em água devido a natureza das interações moleculares entre a água e a sacarose.

Além disso, observa-se também que a solubilidade diminui, devido a presença do etanol na mistura, e que o aumento da temperatura provoca o aumento da solubilidade em ambos os tipos de solvente: água pura ou na mistura de etanol+água.

Por fim, os resultados de Galvão et al. (2016) forneceram um referencial importante para avaliação da influência da composição do solvente na solubilidade da sacarose, que pode ser observado por meio da Figura 3.

Figura 3 – Fração molar da sacarose em função concentração de etanol.



Fonte: Galvão et al. (2016).

Os dados apresentados na Figura 3 confirmam a tendência observada nos resultados experimentais dos autores (2025), indicando que o aumento da concentração de etanol provoca uma drástica redução na solubilidade da sacarose.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que a solubilidade da sacarose em misturas hidroalcoólicas é fortemente influenciada tanto pela temperatura quanto pela concentração de etanol na solução.

Observou-se que a solubilidade da sacarose aumenta com o aumento da temperatura, comportamento esperado devido ao aumento da energia cinética das moléculas, que facilita a dissolução. Além disso, verificou-se que, para concentrações maiores de etanol na solução, a solubilidade da sacarose diminui significativamente, o que está relacionado à menor capacidade do etanol de formar interações favoráveis com a sacarose em comparação com a água.

Os resultados obtidos são consistentes com a literatura, reforçando a importância de estudos adicionais que explorem o equilíbrio sólido-líquido,

e fornecendo uma base experimental relevante para o aprimoramento de processos industriais que envolvem informações acerca da solubilidade de sacarose em diferentes condições operacionais de separação e purificação de sacarose, tais como cristalização e extração.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo suporte fornecido para a realização desta pesquisa no Laboratório de Cristalização. Agradecemos também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC CNPq - Edital Nº 1/2024).

NOMENCLATURA

x_1	: fração molar de etanol na mistura	[-]
x	: fração molar de sacarose	[-]
$m_{água}$	: massa de água na mistura	[g]
m_{etanol}	: massa de etanol na mistura	[g]
$m_{sacarose}$	: massa de sacarose na mistura	[g]
$MM_{água}$	: massa de sacarose na mistura	$[\mathrm{g}.mol^{-1}]$
MM_{etanol}	: massa de sacarose na mistura	$[\mathrm{g}.mol^{-1}]$
$MM_{sacarose}$	: fração molar de etanol na mistura	$[\mathrm{g}.mol^{-1}]$

REFERÊNCIAS

GALVÃO, A. C.; PALUDO, A.; BIANCHI, A. D.; MATIELLO, J. A.; THOMAS, R.; ROBAZZA, W. S. Estudo experimental da solubilidade de sacarose em soluções líquidas binárias formadas por água e álcool isopropílico a 303,2 K e 313,2 K. Revista C&SBEA, 2015. Disponível em: https://www.revistas.udesc.br/index.php/revistacsbea/article/view/6763. Acesso em: 18 fev. 2025.

GALVÃO, Alessandro C.; ZANGALLI, Maicon R.; ARCE, Pedro Felipe; ROBAZZA, Weber S. Solubility of fructose and sucrose in cmixtures of methanol and water: Experiment and application of equations of state and activity coefficient model. Journal of Food Engineering, v. 369, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2023.111934. Acesso em: 18 fev. 2025.

KOSHIMA, Cristina Chiyoda et al. Avaliação da solubilidade de sacarose, frutose e glicose em misturas de etanol e água, a 25 °C. 2019. Disponível em: https://repositorio.usp.br/item/003059299. Acesso em: 18 fev. 2025.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. Química Nova, v. 36, n. 8, 2013. Disponível em: https://www.scielo.br/j/qn/a/9q5g6jWWTM987mDqVFjnSDp/Acesso em: 18 fev. 2025.

OETTERER, M.; SARMENTO, REGITANO d´DARCE, M.A.; SPOTO, M.H.F. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. v.1, p.135-195, 2006.

RAN, Y.; HE, Y.; YANG, G.; JOHNSON, J. L. H.; YALKOWSKY, S. H. Estimation of aqueous solubility of organic compounds by using the general solubility equation. Chemosphere, v. 48, p. 487-509, 2002.

SANTOS, L. P.; FERREIRA, J. A. Equilíbrio de fases em sistemas binários contendo sacarose. Journal of Chemical Engineering, v. 45, n. 3, p. 245-259, 2019. Disponível em: https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12942/1/Resumo.pdf. Acesso em: 17 fev. 2025.

WU, Y. et al. Solubilidade da Sacarose em Misturas de Etanol e Água. Journal of Chemical Engineering, v. 32, n. 4, p. 455-463, 2008.

EIXO TEMÁTICO

Gestão Ambiental e Energias Sustentáveis

12 trabalhos publicados

APLICAÇÃO DE BIOSSURFACTANTE NA REMOÇÃO DE ESCUMA EM REATORES UASB: UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL

[1] Jéssica G. Braga, [1] Sidnei G. Silva e [2] Edgar S. Campos

[1] Discente do curso de Mestrado em Química
[2] Professor da Faculdade de Química da UFU)

[1,2] Endereço dos autores: Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: jessibragaaa@ufu.br

RESUMO. O reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) utilizado no DMAE trata efluentes por meio da decomposição anaeróbica da matéria orgânica. O acúmulo de escuma nas laterais do reator prejudica sua eficiência e exige remoção manual. Este estudo visou produzir um biossurfactante (BS) a partir da levedura *Rhodotorula mucilaginosa*, responsável pela biodegradabilidade e redução da tensão superficial (TS) da escuma. O rendimento obtido 10,66 g/L foi moderado. O BS apresentou concentração micelar diluída (CMD) de 60 g/L e concentração micelar crítica (CMC) de 20 g/L. As melhores condições de estabilidade foram pH 6,6 e 30°C e o BS foi eficiente em estabilizar a emulsão, com índice de emulsificação (IE) ≥50. O teste de aplicação do BS na escuma foi mais eficiente na condição C3 (BS + levedura), tanto imediatamente quanto após 24 horas. Mais testes são necessários para avaliar a aplicabilidade do BS.

Palavras-Chave: biorremediação, biossurfactante, escuma, reatores UASB, *rodothurula mucilaginosa.*

INTRODUÇÃO

O reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) é um tipo de sistema utilizado em estações de tratamento de esgoto (ETE) para tratar águas residuais de forma anaeróbica. No caso do DMAE (Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia) é um processo fundamental para o tratamento de efluentes domésticos e industriais, removendo a matéria orgânica através de um processo biológico sem a necessidade de oxigênio, o que torna o tratamento mais econômico e eficiente (Silva, Oliveira e Bernardes, 2018). Porém nesse processo ocorre a formação de escuma, uma camada de matéria orgânica e inorgânica que adere na parede do reator.

A partir disso, é válido entender que a escuma se caracteriza como um resíduo gerado durante o tratamento da água ou esgoto em sistemas UASB. Ela é formada principalmente por compostos lipofílicos (que atraem óleos e gorduras), que flutuam na parte superior do reator. A escuma adere às laterais do reator, comprometendo sua operação contínua. Para removê-la, é necessário o desligamento do desse equipamento para realização de uma remoção manual, o que causa interrupções na operação e reduz a eficiência do sistema, já que o processo de decantação não ocorre de forma otimizada (Pontes, 2003; Rodrigues *et al.*, 2010; Silva, Oliveira e Bernardes, 2018). A problemática da escuma está relacionada principalmente à perda de capacidade de tratamento do reator e a necessidade de intervenções constantes, o que impacta diretamente no funcionamento estável e contínuo do sistema (Bobade *et al.*, 2022; Ponte, 2016).

A biorremediação é um processo natural ou acelerado que utiliza microrganismos, como bactérias, fungos e leveduras, para degradar ou remover substâncias contaminantes do ambiente. Nesse contexto, ela permite a produção do biossurfactante que pode ser utilizada para facilitar a degradação da escuma e sua reincorporação ao lodo, reduzindo a necessidade de remoções manuais e prolongando a vida útil do reator (Coelho e Teixeira, 2020).

A produção de BS nesse caso, ocorre partir da levedura *Rhodotorula mucilaginosa*. Esse microrganismo foi escolhido por conseguir se adaptar em diferentes condições, isso acontece por ter sido extraído da Antártica, um ambiente com temperaturas extremas (Duarte *et al.*, 2013). Os BSs são moléculas surfactantes de origem biológica que têm propriedades semelhantes aos surfactantes sintéticos, mas são mais biodegradáveis e menos tóxicos (Coelho e

Teixeira, 2020). *Os* BSs possuem a capacidade de reduzir a tensão superficial da água, promovendo a emulsificação de substâncias oleosas e facilitando a decantação da escuma no reator (Duarte *et al.*, 2013). Isso favorece o processo anaeróbico, pois facilita a remoção da escuma de maneira mais eficiente e sustentável. Sendo então, o BS a solução para esse problemática recorrente nos reatores do DMAE.

OBJETIVO

Avaliar a eficiência do BS produzido a partir da levedura *Rhodotorula* mucilaginosa na remoção de escuma em reatores UASB do DMAE.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Índice de Emulsificação

Para essa análise uma solução aquosa livre de células foi misturada com querosene, óleo de soja ou óleo de motor na proporção de 1:1. A mistura foi agitada vigorosamente em um vórtex por dois minutos à temperatura ambiente e, em seguida, deixada em repouso na bancada por 24 horas (Ferreira da Silva *et al.*, 2017). A taxa de emulsificação foi calculada pela equação 1:

$$IE = \frac{AE}{AT}\ x\ 100\% \qquad (1)$$

Sendo:
IE= Índice de Emulsificação
AE= Altura da Emulsificação
AT= Altura Total

Colapso e Espalhamento da Gota

Sobre uma superfície lisa, adicionou-se uma gota de óleo e em seguida BS. Caso haja a observação do colapso da gota isso indica um resultado positivo para a presença de atividade BS(Ferreira da Silva *et al.*, 2017).
Já o teste de espalhamento da gota foi realizado em placas de Petri contendo 10 mL de água destilada. Sobre a superfície da água, adicionou-se 1 mL de óleo de soja, seguido pela aplicação de uma gota do sobrenadante da cultura. A avaliação foi realizada visualmente: se o óleo permanecesse intacto, o resultado seria classificado como negativo; se o óleo se espalhasse, o resultado seria considerado positivo, indicando a presença de atividade BS no sobrenadante (Decaro, 2018).

Massa Seca

O experimento de massa seca determinou a concentração do BS presente na solução. Ele foi realizado pesando o recipiente que continha o BS antes e depois do processo de secagem, permitindo calcular a massa do BS de forma precisa e objetiva (Bruneel *et al.*, 2010).

$$Concentraçaõ\ de\ BS = \frac{Massa\ Seca}{Volume\ ressuspendido} \qquad (2)$$

Concentração Micelar Crítica (CMC) e Concentração Micelar Diluída (CMD)

Através de diluições da amostra inicial aferiu-se a tensão superficial em diferentes concentrações que foram de 200 a 0,078 $g.L^{-1}$.

Teste de estabilidade

A metodologia para o teste de estabilidade do BS envolveu a preparação de soluções com a concentração de 1CMD. As amostras foram então submetidas a diferentes condições de estresses, incluindo variação de temperatura e pH, para avaliar a estabilidade do BS ao longo do tempo (Costa *et al.*, 2014; Lange, Heberlé e Milão, 2009).

Aplicação do BS na Escuma

Os experimentos foram realizados utilizando tubos Falcon em que foram adicionados 5 mL de solução contendo escuma em diferentes concentrações (1% e 4%), juntamente com o BS na concentração 1CMD. Os frascos foram incubados a 120 rpm e 20°C durante 25 dias(Almeida *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2017). As condições experimentais aplicadas ao testes estão descritas na Tabela1. Foram realizadas análises para as concentrações de escuma 1% e 4%..

Tabela 1: Condições experimentaispara aplicação do BS na escuma

Condições	Composição
C1	MI + E
C2	MI + E + L
C3	MI + E + L + BS
C4	MI + E + BS
CN	MI + E (sem incubação)

Sendo:
MI= Meio Industrial
E= Escuma
L= Levedura
BS= Biossurfactante

RESULTADOS e DISCUSSÃO

Índice de Emulsificação (IE)

Os resultados obtidos mostraram que o óleo de girassol teve IE = 65%, seguido pelo azeite IE = 63% e o hexano IE = 62%. Esses valores indicam que o BS é mais eficiente com óleos vegetais, pois sua estrutura anfifílica interage melhor com a polaridade desses óleos, formando emulsões mais estáveis. O óleo de girassol devido às duplas ligações em seus ácidos graxos, apresentou maior fluidez, permitindo uma emulsificação mais eficiente. O hexano, devido à sua estrutura apolar e simples, apresentou a menor eficiência em formar emulsificações (Ferreira da Silva *et al.*, 2017).

Colapso e Espalhamento da Gota

Ambos os testes foram positivos (Bodour e Miller-Maier, 1998; Rocha e Silva *et al.*, 2014).

Massa Seca

Através dessa análise notou-se que o rendimento obtido foi baixo, aproximadamente 0,044 g/L comparado ao valor da literatura, que foi de 2,13 g/L. Devido a isso para facilitar o estudo nos próximos experimentos, foi utilizado o BS em pó obtido através do liofilizador, cujo rendimento foi de 10,66 g/L, considerado um valor moderado, comparado ao da literatura, que foi 36,00 g/L (Sousa, 2016).

Concentração Micelar Crítica (CMC) e a Concentração Micelar Dinâmica (CMD)

A partir dos dados foi possível determinar os pontos críticos da curva. Um desses foi a concentração micelar crítica (CMC) que indicou a concentração mínima de surfactante necessária para que as micelas começassem a se formar e a reduzir significativamente a tensão superficial. Antes da CMC, a tensão superficial diminui de forma mais gradual, mas a partir da CMC, essa diminuição se torna mais acentuada, pois o surfactante começa a formar micelas e a reduzir ainda mais a tensão superficial. Enquanto a Concentração Micelar Diluída (CMD) é a concentração em que o aumento adicional de surfactante não resulta em uma diminuição significativa da tensão superficial. Os resultados obtidos estão representados na Figura 1, apontando os pontos de CMC e CMD no gráfico, cujo A, apresenta o espectro completo e B, apresenta o espectro amplificado

À medida que a concentração aumentou de 0,078 g/L até 200 g/L, a tensão superficial diminuiu de 72 para 43 mN/m, até que atingiu um ponto de estabilização. A CMC foi de 20 g/L, onde houve uma queda significativa da tensão superficial, marcando o início da formação eficaz de micelas. Enquanto que a CMD foi 60 g/L, ponto em que mesmo aumentando consideravelmente a concentração de BS a tensão superficial não apresentou mais mudanças significativas (Mulligan, Yong e Gibbs, 2001; Rocha e Silva *et al.*, 2014).

Figura 1A

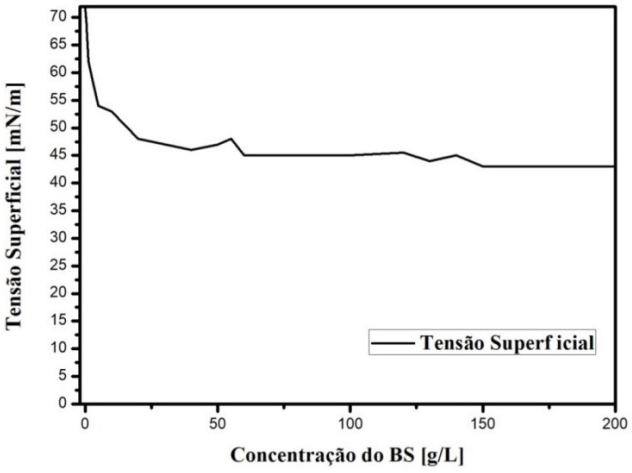
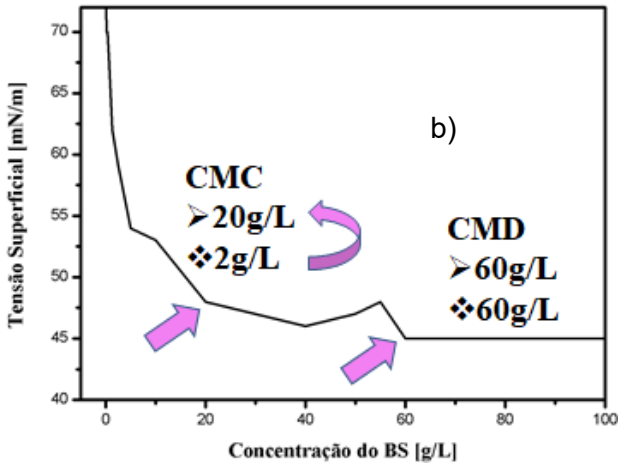


Figura 1B



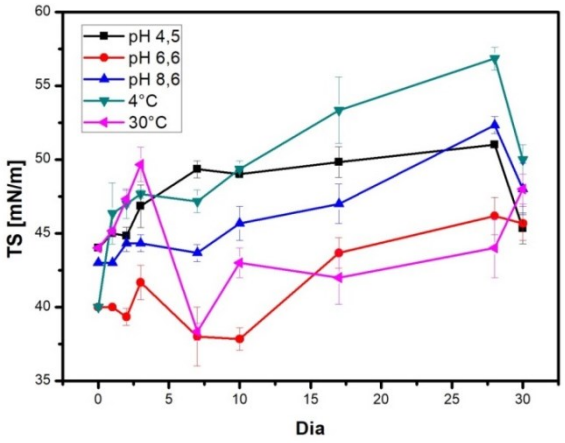
Teste de Estabilidade

A Figura 2 apresenta os resultados do efeito da variação da temperatura (4°C e 30°C) e do pH (4,5; 6,6; e 8,6) sobre a tensão superficial (TS) ao longo de 30 dias de análise.

A partir dos dados obtidos, foi possível observar que a temperatura e o pH influenciaram a TS das amostras de forma distinta. O melhor desempenho foi observados na amostra mantida a

30°C e na amostra com pH 6,6, ambas no dia 8, apresentaram TS=38mN/m, sendo estes os menores picos de TS. Este valor é considerado o mais estável ao longo do experimento, o que indica que, para otimizar a estabilidade do BS, condições de temperatura ambiente (30°C) e pH neutro são preferíveis(Lange, Heberlé e Milão, 2009; Lecomte, 1925).

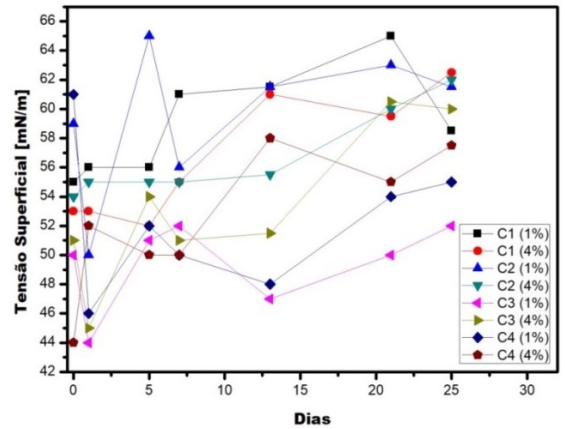
Figura 2: Teste de Estabilidade sob diferentes condições ao longo dos dias



Aplicação do BS na Escuma

No presente estudo, foi investigado o efeito do BS na escuma com foco na alteração de suas propriedades, como a tensão superficial (Andrade, Augusto e Jardim, 2010; Pereira, 2007). Os dados obtidos para a tensão superficial (TS) das amostras nas diferentes condições experimentais, com concentrações de escuma de 1% e 4%, foram analisados e discutidos com base nos valores observados ao longo dos dias de incubação, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3: Comparação da tensão superficial nas amostras contendo 1% ou 4% de escuma ao longo dos dias



Inicialmente a escuma pode ter se dispersado parcialmente, resultando em uma diminuição na TS. No entanto, com o tempo a escuma pode ter começado a reestruturar-se ou estabilizar-se, o que causou o aumento da TS nas amostras. A variação observada na TS, tanto para as concentrações de 1% quanto de 4%, reflete esse processo dinâmico de rearranjo e estabilização das moléculas da escuma.

Nas amostras de C1, onde a escuma foi apenas misturada com o meio industrial, os resultados mostraram uma leve alteração na TS ao longo do tempo, tanto para a concentração de 1% quanto para a de 4%. Nas amostras da condição C2, onde a levedura foi adicionada ao meio industrial com escuma, a TS também não apresentou uma diminuição significativa.

Na condição C3, onde foi adicionado o BS junto com a levedura e escuma no meio industrial, observou-se uma redução significativa na TS. Esse efeito foi especialmente notável nas amostras de escuma a 1%. A TS inicial foi de 50 mN/m, caiu para 44 mN/m no primeiro dia, o ponto mais baixo, e subiu para 61,5 mN/m no dia 25. Para a escuma a 4%, a TS foi de 51 mN/m no início e estabilizou em 57 mN/m no final do experimento. Esses resultados confirmam a eficácia do BS combinado com a levedura, que favoreceu a redução da tensão superficial. O aumento da TS no final pode ser explicado pela interação do BS e da escuma com o meio industrial, o que pode ter levado a uma estabilização das interações e a um aumento da TS após a redução inicial.

Por fim, na condição C4, onde apenas o BS foi adicionado ao meio industrial com a escuma 1%, a TS apresentou variações significativas, já que começou em 61 mN/m e caiu para 48 mN/m no dia 21 e voltou a subir nos dias seguintes, alcançando 58 mN/m no final. Para a concentração de 4%, a TS variou entre 44 e 58 mN/m ao longo do experimento, indicando que o BS teve um efeito considerável na redução da TS, mas sem alcançar uma redução estável.

Em conclusão, a presença do BS foi fundamental para a redução da TS da escuma, especialmente quando combinado com a levedura. Esse tratamento mostrou ser o mais eficiente na modificação das propriedades da escuma, facilitando sua remoção e degradação, embora a estabilidade do efeito diminua com o tempo. A levedura, por sua vez, não foi capaz de promover mudanças tão significativas nas propriedades da escuma sem a presença do BS. Logo, mais investigações serão necessárias para compreender completamente sua estabilidade e eficácia no longo prazo (Pereira, 2007).

CONCLUSÃO

O presente estudo investigou a aplicação do BS produzido pela levedura *Rhodotorula mucilaginosa* no tratamento da escuma em reatores UASB, focando na otimização dos parâmetros operacionais, como pH e temperatura.. Os resultados de índice de emulsificação (IE) mostraram que o BS foi eficaz na formação de emulsões, com óleo de girassol (65%), azeite (63%), e hexano (62%), sendo o óleo de girassol o melhor, isso aconteceu devido a estrutura do óleo e do azeite apresentarem um grupo de ácido carboxílico oferecendo uma polaridade a estrutura, além disso ambas apresentam pelo menos uma ligação dupla, enquanto que o hexano é uma cadeia carbônica curta. Ocorreu o colapso e o espalhamento da gota confirmando assim a presença do BS. A massa seca obtida foi 0,044 g/L, considerada baixa, tornando o uso do liofilizador uma opção mais vantajosa para a concentração do BS, pois apresentou um rendimento de 10,66 g/L, sendo considerado um valor moderado Além disso, o estudo identificou que a concentração micelar crítica (CMC) foi de 20 g/L, necessitando de uma concentração maior que o da literatura, enquanto a concentração micelar dissolvida (CMD) foi de 60 g/L, equivalente à literatura.

O teste de estabilidade do BS revelou que o melhor ponto de desempenho ocorreu no sétimo dia nas condições de 30°C e de pH 6,6, onde a tensão superficial (TS) foi de 38 mN/m para ambos.

A aplicação do BS em diferentes concentrações de escuma, apresentou os melhores desempenhos no Dia 0 com C4 (4%), apresentando TS = 44 mN/m, e no dia 1, o melhor desempenho foi com C3 (1%), C3 (4%), e C4 (1%), apresentando TS de 44 mN/m, 45 mN/m, e 46 mN/m, respectivamente. Nos dias subsequentes a estes os valores da tensão superficial aumentaram consideravelmente.

Esses resultados sugerem que em uma nova tentativa de aplicação o interessante seria aplicar o BS na escuma em 30°C e pH 6,6. Além disso, a melhor interação entre BS e escuma ocorre nas primeiras horas, depois disso ocorre outras interações que provavelmente migram para interface líquido-ar interferindo no valor da tensão superficial.

Embora os resultados obtidos até o momento sejam promissores, especialmente em termos de eficiência e sustentabilidade, mais experimentos e análises são necessários para confirmar a aplicabilidade do BS no tratamento da escuma em reatores UASB, além de validar a eficiência do processo como uma alternativa viável e sustentável a longo prazo.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. G. *et al.* Application in decontamination of petroleum pollutants. **Processes**, v. 9, n. 885, p. 1–18, 2021.

ANDRADE, J. D. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. BiorremediaÇÃo de solos contaminados por petrÓleo e seus derivados. **Ecletica Quimica**, v. 35, n. 3, p. 17–43, 2010.

BOBADE, V. *et al.* Formation mechanisms and mechanical properties of anaerobic lagoon scum. **Science of the Total Environment**, v. 843, n. April, p. 156907, 2022.

BODOUR, A. A.; MILLER-MAIER, R. M. Application of a modified drop-collapsetechnique for surfactant quantitation and screening of biosurfactant-producing microorganisms. **Journal of Microbiological Methods**, v. 32, n. 3, p. 273–280, 1998.

BRUNEEL, C. *et al.* The impact of the protein network on the pasting and cooking properties of dry pasta products. **Food Chemistry**, v. 120, n. 2, p. 371–378, 2010.

COELHO, R. S.; TEIXEIRA, M. C. Bioremediation of arsenic-contaminated soil through soil washing using biosurfactants. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 25, n. 4, p. 543–553, 2020.

COSTA, F. F. *et al.* Efeito da temperatura das amostras de leite na concentração de cálcio solúvel e de beta-caseína: Interferência no teste de estabilidade frente ao etanol. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinaria e Zootecnia**, v. 66, n. 2, p. 573–578, 2014.

DECARO, R. A. Espalhamento de gotas de fungicidas em associação com adjuvantes sobre superfícies vegetais e artificiais. p. 76, 2018.

DEEPIKA, K. V. *et al.* Optimization of rhamnolipid biosurfactant production by mangrove sediment bacterium Pseudomonas aeruginosa KVD-HR42 using response surface methodology. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 5, p. 38–47, 2016.

DUARTE, A. W. F. *et al.* Taxonomic assessment and enzymes production by yeasts isolated from marine and terrestrial Antarctic samples. **Extremophiles**, v. 17, n. 6, p. 1023–1035, 2013.

FERREIRA DA SILVA, F. S. *et al.* Produção De

Biossurfactantes Por Cepas Bacterianas De Origem Marinha Utilizando Querosene Como Fonte De Carbono. **Revista de Ciências Ambientais**, v. 11, n. 1, p. 07, 2017.

LANGE, M. K.; HEBERLÉ, G.; MILÃO, D. Avaliação da estabilidade e atividade antioxidante de uma emulsão base não-iônica contendo resveratrol. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 45, n. 1, p. 145–151, 2009.

LECOMTE, B. Y. P. SURFACE TENSION OF SERUM . The decreasing values of the surface tension of serum and serum solutions may be considered a function of the rate of adsorption of serum constituents in the surface layer . s 2 The purpose of the present paper is to describe a . p. 663–672, 1925.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: A review. **Engineering Geology**, v. 60, n. 1–4, p. 371–380, 2001.

PEREIRA, J. DE O. Controle da formação de escuma e remoção de matéria orgânica em reator UASB com duplo estágio de coleta de biogás. p. 80, 2007.

PONTE, N. Publicação quadrimestral da Sabesp Distribuição gratuita Volume 64 maio-agosto 2016. v. 64, 2016.

PONTES, P. P. Reatores UASB aplicados ao tratamento combinado de esgotos sanitários e lodo excedente de filtro biológico percolador. p. 175, 2003.

ROCHA E SILVA, N. M. P. *et al.* Screening of Pseudomonas species for biosurfactant production using low-cost substrates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 3, n. 2, p. 132 139, 2014.

RODRIGUES, L. S. *et al.* Avaliação de desempenho de reator UASB no tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 94–100, 2010.

SANTOS, D. K. F. *et al.* Biosurfactant production from Candida lipolytica in bioreactor and evaluation of its toxicity for application as a bioremediation agent. **Process Biochemistry**, v. 54, p. 20–27, 2017.

SILVA, T. S.; OLIVEIRA, T. L. M. DE; BERNARDES, M. B. J. Água: a experiência dos programas de Educação Ambiental promovidos pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) no Município de Uberlândia
Water: the experience of the Environmental Education programs promoted by the Municipal Department of Wate. **REMEA - Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental**, n. 1, p. 253–266, 2018.

SOUSA, T. (ED.). **SELEÇÃO DAS LEVEDURAS DO GÊNERO RHODOTORULAS DO AMBIENTE ANTÁRTICO PARA PRODUÇÃO DE BIOSSURFACTANTE**. CAMPINAS: 2016, 2016. v. 75

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro, essencial para a realização deste trabalho. Também expresso gratidão ao Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO) pelo suporte técnico e infraestrutura disponibilizados, que foram fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa. Ademais, agradeço ao professor Sidnei pela orientação e ao proessor Edgar pela coorientação que foram indispensáveis para a realização deste estudo.

ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÁCIDO 3,5-DINITROSALICÍLICO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO ECAT-R

[1] Nicole Salvador e [2] Thamayne V. de Oliveira

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: nicole.salvador@ufu.br

RESUMO A expansão das atividades industriais, urbanas e agrícolas tem intensificado a degradação dos corpos hídricos por substâncias nocivas, tornando essencial o estudo de materiais capazes de mitigar esse problema. Dentre eles, destacam-se o ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) e o catalisador de equilíbrio remediado (ecat-R), cuja interação pode ser investigada por meio do processo de adsorção em razão da possibilidade de transferência da fase líquida para a superfície da fase sólida. Desse modo, os ensaios foram feitos avaliando o volume de adsorvato e a sua concentração, a massa de adsorvente e o tempo de agitação. Além disso, foi verificada a influência do pH na remoção do poluente, determinando-se que o ponto de carga zero (PCZ) do ecat-R é de 7,14. Por fim, ao analisar as absorbâncias inicial e final da solução após cada alteração feita nas variáveis mencionadas, foi identificada a adsorção de 19,05%, indicando uma baixa afinidade tanto química quanto física entre os materiais.

Palavras-Chave: DNS, ecat-R, adsorção, remoção, pH.

INTRODUÇÃO

A poluição hídrica é um problema global de longa data, decorrente de atividades industriais, urbanas e agrícolas que geram grandes volumes de águas residuais contendo substâncias nocivas. Essa questão é, ainda, agravada por períodos de seca, privando mais de 40% da população mundial do acesso à água potável. (Hernández *et al*., 2021) Nesse sentido, o reaproveitamento de efluentes devidamente tratados em processos que não requerem alta qualidade tem surgido como uma solução para aliviar essa escassez. (Jamil *et al*., 2019) Além disso, há uma busca por métodos de recuperação eficientes, que visa superar os custos e as regulamentações sanitárias rigorosas, tornando a reutilização uma opção tecnológica e viável. (Carvalho, 2013)

Diversos estudos têm explorado a aplicabilidade do processo de adsorção em diferentes áreas, conduzindo à investigação de novos adsorventes. (Cao *et al*., 2019) Assim, ao considerar uma abordagem sustentável, envolvendo tanto o aprimoramento de tecnologias existentes quanto o desenvolvimento de novas dinâmicas, é válido estudar o potencial de resíduos previamente descartados. (Lermen *et al*., 2021) Diante disso, surge o ecat-R, obtido a partir do tratamento eletrocinético dos resíduos de zeólitas Y usadas em unidades de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC), as quais perdem sua atividade catalítica após alguns ciclos do processo e tornam-se um problema ambiental caso parte dessa propriedade não seja restabelecida. (Oliveira, 2018)

Dentre os mais de 100 compostos inclusos na lista de poluentes prioritários da *Environmental Protection Agency* (EPA), encontram-se os nitrofenóis, altamente móveis no subsolo, resistentes à biodegradação natural e capazes de desencadear efeitos tóxicos imediatos no sistema nervoso. (Dong *et al*., 2022; Ghaemi *et al*., 2009; Vieira, 2017) Essa categoria engloba o ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), que, além de ser empregue na quantificação dos monossacarídeos de produtos alimentícios, é costumeiramente utilizado para medir açúcares no sangue e na urina. (Santos *et al*., 2017) Embora tais procedimentos possam ser substituídos, aplicações em pequena e média escala aumentarão gradualmente sua concentração em corpos receptores se as águas residuais permanecerem limitadas a tratamentos convencionais, podendo desencadear entraves generalizados e cada vez mais significativos. (Saravanan *et al*., 2022)

METODOLOGIA

Preparo Das Soluções

Para produzir uma solução de pH 1, foram adicionados 8,1 mL de ácido clorídrico (HCl, 37% P.A., AlphaTec) em um balão volumétrico de 1 L,

que foi preenchido com água destilada e homogeneizado. Posteriormente, alíquotas foram coletadas e diluídas, permitindo obter soluções de pH 2, 3, 4, 5 e 6. Em seguida, uma solução de pH 12 foi preparada em outro balão volumétrico de 1 L a partir de 0,4 g de hidróxido de sódio (NaOH, 100%, Synth) dissolvidos previamente em um béquer. Após homogeneizá-la e diluir as amostras retiradas, foram produzidas soluções de pH 11, 10, 9, 8 e 7. É válido ressaltar que cada pH informado foi verificado por um pHmetro de bancada, calibrado com soluções padrão de pH 4 e 7.

Determinação Do Ponto De Carga Zero

Com o auxílio de uma balança analítica (ATX224, Shimadzu), cerca de 250 mg de ecat-R foram pesados em 12 béqueres etiquetados de acordo com o pH inicial. Na sequência, cada uma das soluções aquosas preparadas anteriormente foi adicionada ao seu respectivo béquer e deixada em contato com o adsorvente durante 24 horas. Utilizando o mesmo pHmetro de bancada, foi possível mensurar cada pH final e construir um gráfico relacionando o pH inicial ao final. Desse modo, o PCZ foi identificado pela média aritmética dos valores de pH final referentes à região em que ocorreu o efeito tampão, ou seja, onde houve uma baixa variação de pH.

Processo Adsortivo

Inicialmente, o ar-condicionado foi ligado para deixar a temperatura ambiente próxima de 25 ºC. Em seguida, um espectrofotômetro (SP-2000UV, Spectrum) foi ajustado em um comprimento de onda igual a 546 nm e água destilada foi utilizada como branco para verificar a absorbância de uma solução de DNS 1 g/L com pH 12. Após deixar o adsorvente em uma estufa (Nova Ética) por 8 horas a 100 °C, cerca de 2 g foram adicionados em um Erlenmeyer e pesados na balança analítica para 25 mL de DNS serem acrescentados. Assim, uma barra magnética foi inserida na vidraria para a mistura resultante ser agitada durante 30 minutos em um agitador magnético (Labor) a uma rotação de 500 RPM. Posteriormente, uma alíquota foi colocada em uma centrífuga (Heraeus Megafuge 16, Thermo Fisher Scientific), balanceada com água destilada, a 4500 RPM durante 10 minutos. Por fim, a absorbância foi medida novamente para apurar o percentual de DNS adsorvido.

Com o intuito de realizar uma análise mais abrangente, todo o procedimento anterior à centrifugação foi repetido em diferentes condições. Enquanto em uma foram utilizados 0,25 g de ecat-R e 50 mL, agitados durante 15, 30 e 60 minutos, na outra foi testada a situação teoricamente ideal, encontrada pelo PCZ. Sendo assim, o poluente foi diluído pelo preparado de pH 1 até atingir pH 3, o que resultou em 250 mL de solução com concentração aproximadamente igual a 0,2 g/L. Ao final, a mistura foi agitada durante 30 minutos para ser permeada por um filtro de seringa (PES 0,45 µm, Kasvi). Convém destacar que a solução submetida à agitação por 15 minutos foi centrifugada e, depois, filtrada. Em contrapartida, aquelas agitadas por 30 e 60 minutos passaram unicamente pelo processo de centrifugação.

Equações

Os parâmetros concentração no equilíbrio (C_e), capacidade de adsorção (q_e) e remoção percentual (%R) foram estimados por meio das Equações 1, 2 e 3, descritas abaixo.

$$C_e = \frac{A_e \cdot C_0}{A_0} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (2)$$

$$\%R = \frac{A_0 - A_e}{A_0} \cdot 100 \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A princípio, a adsorção foi feita sem modificar quaisquer variáveis que possam afetar a qualidade do processo. Além disso, utilizou-se a mesma massa de ecat-R do trabalho publicado por Oliveira (2018) para comparar os dados dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Teste feito em 30 minutos.

A_0	A_e	C_0 (g/L)	C_e (g/L)	q_e (mg/g)	%R
0,126	0,113	1	0,8968	1,29	10,32

Como uma maior quantidade de ecat-R não resultou em uma remoção de DNS aceitável, a massa do adsorvente e o volume do poluente foram modificados para aqueles propostos por Hernández *et al*. (2021) em um artigo que explora a eficiência da adsorção de DNS em carvão ativado granulado e particulado. Ainda, a fim de verificar se o tempo de agitação exerce influência sobre o valor final, foram feitos testes com 15, 30 e 60 minutos, cujas informações estão nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

Tabela 2 – Resultado em 15 minutos.

A_0	A_e	C_0 (g/L)	C_e (g/L)	q_e (mg/g)	%R
0,124	0,124	1	1	0	0

Tabela 3 – Resultado em 30 minutos.

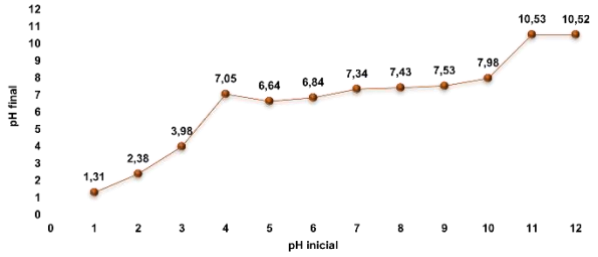
A_0	A_e	C_0 (g/L)	C_e (g/L)	q_e (mg/g)	%R
0,127	0,109	1	0,8583	28,35	14,17

Tabela 4 – Resultado em 60 minutos.

A_0	A_e	C_0 (g/L)	C_e (g/L)	q_e (mg/g)	%R
0,128	0,117	1	0,9141	17,19	8,59

Por não terem sido observados resultados satisfatórios em termos de remoção, foi feita a caracterização do ponto de carga zero do ecat-R, apresentada na Figura 1, conforme o artigo de Freitas *et al*. (2015), possibilitando determinar o pH em que a sua superfície é neutra.

Figura 1 – Determinação do ponto de carga zero do ecat-R (por autor).



Para averiguar se o material favorece a adsorção de cátions ou ânions, analisa-se a região em que o pH final é aproximadamente constante, identificada entre 7,05 e 7,53. Ao calcular a média aritmética desses 5 pontos, tem-se que o PCZ do ecat-R é 7,14. Assim, ao avaliar o pH do DNS e os percentuais de remoção apresentados, foi possível descartar quaisquer pH superiores ao PCZ e inferir que a adsorção de ânions é favorecida.

Após reduzir o pH da solução para 3, sua concentração foi alterada para 0,2 g/L, propiciando a análise de mais uma variável. Diante disso, realizou-se uma nova tentativa de adsorver DNS em ecat-R, exposta na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultado com pH ajustado e concentração diluída.

A_0	A_e	C_0 (g/L)	C_e (g/L)	q_e (mg/g)	%R
0,063	0,051	0,2	0,1619	7,62	19,05

Com base nos dados obtidos, a maior porcentagem de remoção foi igual a 19,05%. Tendo em vista que mudar a massa de adsorvente, o tempo de agitação, o pH e a concentração do poluente não afetou significativamente a adsorção, constata-se que há baixa afinidade química e física entre os materiais. Isso também pode ser depreendido ao comparar os valores alcançados com os de Hernández *et al*. (2021), que, a 25 ºC e num tempo de contato de 24 horas, registrou remoções de 61% e 86% para carvão ativado granulado e particulado, respectivamente. Mesmo havendo diferença no tempo de contato, Oliveira (2018) demonstrou que a adsorção de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos atinge o estado estacionário em até 2 horas de experimento com o ecat-R, com remoção de 98%. Para o carvão ativado, esse tempo foi de aproximadamente 3,5 horas.

No que tange as capacidades de adsorção, percebe-se que os valores após centrifugação são consideravelmente distintos daqueles oriundos da filtração. Por existir a possibilidade de nem todas as partículas de adsorvente terem sido sedimentadas no processo de centrifugação, a leitura das absorbâncias pode ter sido comprometida, afetando diretamente algumas das grandezas estudadas. Dessa forma, as únicas capacidades de adsorção pertinentes correspondem a 0 e 7,62 mg/g.

É válido ressaltar que, devido aos resultados insatisfatórios, os experimentos não foram feitos em triplicata, mas em duplicata, permitindo a economia de reagentes. Portanto, os dados exibidos são uma média aritmética daqueles obtidos individualmente.

CONCLUSÃO

Perante o exposto, conclui-se que a poluição hídrica tende a se tornar um problema cada vez maior se novos métodos de descontaminação não forem propostos, avaliados e aplicados. Nessa perspectiva, foi sugerida a adsorção de dois materiais que, apesar de serem essenciais em determinados processos industriais, se tornam poluentes quando descartados incorretamente. Sendo assim, foram realizados testes modificando algumas das variáveis comumente associadas à eficiência operacional.

Embora os parâmetros de controle tenham sido ajustados com rigor, os dados obtidos adsorvendo DNS em ecat-R não foram promissores. Sob as condições iniciais, o percentual de adsorção é de 10,32%. Alterando a massa de adsorvente e o volume de adsorvato, os resultados foram iguais a 0, 14,17% e 8,59%, respectivamente, em 15, 30 e 60 minutos de agitação. Como o pH pode influenciar de modo significativo a remoção do poluente, determinou-se que o ponto de carga zero do ecat-R equivale a 7,14. Entretanto, mesmo após ajustar o pH da solução para 3 e, por consequência, a concentração para 0,2 g/L, o percentual adsorvido

foi de apenas 19,05%, indicando que há baixa afinidade química e física entre os materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da FAPEMIG, à Faculdade de Engenharia Química, especialmente ao NUGAES e ao NUCBIO, pela oportunidade em realizar este trabalho, ao Grupo de Eletroquímica Aplicada da UFPR, à Petrobras pelo ecat-R e à professora Thamayne pela orientação.

NOMENCLATURA

A_0:	absorbância inicial	[-]
A_e:	absorbância no equilíbrio	[-]
q_e:	capacidade de adsorção	$[mg/g]$
C_0:	concentração inicial	$[g/L]$
C_e:	concentração no equilíbrio	$[g/L]$
M:	massa de adsorvente	$[g]$
$\%R$:	remoção percentual	[-]
V:	volume da solução	$[L]$

REFERÊNCIAS

CAO, F.; LIAN, C.; YU, J.; YANG, H.; LIN, S. Study on the adsorption performance and competitive mechanism for heavy metal contaminants removal using novel multi-pore activated carbons derived from recyclable long-root Eichhornia crassipes. Bioresource Technology, v. 276, p. 211–218, 2019.

CARVALHO, P. C. T. Despoluição de recursos hídricos: O caso da Baía da Guanabara. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2013.

DONG, J.; YANG, P.; CHEN, J.; JI, Y. LU, J. Nitrophenolic byproducts formation during sulfate radical oxidation and their fate in simulated drinking water treatment processes. Water research, v. 224, n. 119054, p. 119054, 2022.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; FREIRE, M. D. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. In: Anais do V Encontro Regional de Química & IV Encontro Nacional de Química. São Paulo: Blucher, p. 610–618, 2015.

GHAEMI, N.; MADAENI, S. S.; NOBILI, M.; ALIZADEH, A. Ultrafiltration behavior of nitrophenols in the presence of humic substances. Journal of membrane science, v. 331, n. 1–2, p. 126–136, 2009.

HERNÁNDEZ, J. A.; PATIÑO-SALDIVAR, L.; ARDILA, A.; SALAZAR-HERNÁNDEZ, M.; TALAVERA, A.; HERNÁNDEZ-SOTO, R. 3,5-dinitrosalicylic acid adsorption using granulated and powdered activated carbons. Molecules, v. 26, n. 22, p. 6918, 2021.

JAMIL, S.; LOGANATHAN, P.; LISTOWSKI, A.; KANDASAMY, J.; KHOURSHED, C.; VIGNESWARAN, S. Simultaneous removal of natural organic matter and micro-organic pollutants from reverse osmosis concentrate using granular activated carbon. Water Research, v. 155, p. 106–114, 2019.

LERMEN, A. M.; FRONZA, C. S.; DIEL, J. C.; SCHEIN, D.; CLERICI, N. J.; GUIMARÃES, R. E.; BOLIGON, S. D.; SCHER, A. C. A utilização de resíduos agroindustriais para adsorção do corante azul de metileno: uma breve revisão. Brazilian Applied Science Review, v. 5, n. 1, p. 273–288, 2021.

OLIVEIRA, T. V. Remoção de Compostos Sulfurados e Nitrogenados Presentes em Combustível Diesel Utilizando Processos Adsortivos. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 168. 2018.

SANTOS, A. A.; DEOTI, J. R.; MÜLLER, G.; DÁRIO, M. G.; STAMBUK, B. U.; JUNIOR, S. L. A. Dosagem de açúcares redutores com o reativo DNS em microplaca. Brazilian journal of food technology, v. 20, 2017.

SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; HEMAVATHY, R.V.; JEEVANANTHAM, S.; HARIKUMAR, P.; PRIYANKA, G.; DEVAKIRUBAI, D. R. A. A comprehensive review on sources, analysis and toxicity of environmental pollutants and its removal methods from water environment. The Science of the total environment, v. 812, n. 152456, p. 152456, 2022.

VIEIRA, L. M. Contaminantes prioritários e emergentes e o saneamento ambiental. Tese (Graduação em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Uberlândia. Uberlândia, p. 91. 2017.

COPIRÓLISE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE CASCA DE SOJA E POLIETILENO: ESTUDO DA REGENERAÇÃO CATALÍTICA NA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO

[1] Cassiano C. Oliveira, [1] Grazielle E. S. Santos, [2] Luiz G. M. Vieira e [2] Carla E. Hori

[1] Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
[2] Professor(a) da Faculdade de Engenharia Química

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

e-mail: cassiano@ufu.br

RESUMO. A conversão de resíduos em biocombustíveis por pirólise tem se destacado como uma alternativa sustentável diante da crescente preocupação ambiental e da dependência de combustíveis fósseis. Neste estudo, investigou-se a copirólise assistida por micro-ondas da casca de soja (CS) e do polietileno de alta densidade (PEAD) com o catalisador ZSM-5, avaliando sua regeneração e reuso em quatro ciclos consecutivos para melhorar a qualidade do bio-óleo. O rendimento de hidrocarbonetos reduziu cerca de 34% ao longo dos ciclos, enquanto os compostos oxigenados aumentaram de 3% para 22%, indicando desativação do catalisador e menor desoxigenação. O catalisador promoveu a ciclização dos hidrocarbonetos, formando compostos naftalênicos via reação de Diels-Alder ou abstração de hidrogênio seguida da adição de acetileno (AHAA). A análise textural indicou uma redução da área superficial e a formação de coque, impactando a atividade catalítica. Assim, este estudo destaca a viabilidade da copirólise assistida por micro-ondas para aprimorar o bio-óleo, ressaltando a necessidade de melhorias na regeneração do catalisador.

Palavras-Chave: copirólise, casca de soja, polietileno de alta densidade, bio-óleo, ZSM-5.

INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis libera grandes quantidades de gases de efeito estufa, contribuindo para as mudanças climáticas e a poluição do ar, enquanto o acúmulo de resíduos em aterros sanitários representa riscos ambientais e à saúde (Shen *et al.*, 2020). Nos últimos anos, a crescente preocupação com a poluição ambiental e o esgotamento dos recursos fósseis tem impulsionado pesquisas sobre fontes de energia alternativas e estratégias sustentáveis de gerenciamento de resíduos (Yi *et al.*, 2023). Entre essas abordagens, a pirólise de resíduos surgiu como uma técnica promissora para converter esses recursos abundantes e subutilizados em biocombustíveis e produtos químicos de valor agregado (Siwal *et al.*, 2022). A pirólise, um processo de decomposição termoquímica realizado em temperaturas elevadas na ausência de oxigênio, quebra materiais orgânicos complexos em compostos mais simples (Liu *et al.*, 2023). Esse método não apenas desvia resíduos dos aterros sanitários, mas também gera bio-óleo, gás de síntese e biocarvão, que podem ser utilizados como fontes de energia renovável ou como matérias-primas para a indústria química (Adeoye *et al.*, 2023). A versatilidade e eficiência da pirólise tornam essa tecnologia uma solução atrativa para enfrentar simultaneamente os desafios de escassez de energia e gestão de resíduos.

A casca de soja (CS), um resíduo agrícola amplamente produzido em todo o mundo, apresenta-se como uma biomassa atrativa para a produção de bioenergia devido ao seu alto teor de celulose e hemicelulose. Além disso, a CS, que corresponde a cerca de 5 a 8% da produção total de soja, é um subproduto do processamento pós-colheita. O Brasil é o maior produtor de soja, seguido pelos EUA e Argentina, com uma produção anual de aproximadamente 134, 121 e 45 milhões de toneladas, respectivamente (Gonzalez *et al.*, 2023). No entanto, devido ao seu alto teor de compostos oxigenados, como água, ácidos, aldeídos e cetonas, o bio-óleo obtido exclusivamente a partir da CS enfrenta diversos desafios. Esses compostos oxigenados contribuem para alta viscosidade, corrosividade, baixo poder calorífico, instabilidade durante o armazenamento e dificuldades no transporte prolongado. Consequentemente, esses fatores afetam negativamente a qualidade e a estabilidade do bio-óleo, tornando-o menos adequado para uso direto ou para processamento em produtos energéticos (Toro-Trochez *et al.*, 2022).

Para mitigar esse problema, resíduos

plásticos, ricos em hidrocarbonetos, podem ser coprocessados com CS. O polietileno de alta densidade (PEAD), um dos principais componentes dos resíduos sólidos urbanos, representa um grande desafio ambiental devido à sua persistência e lenta taxa de degradação (Ali *et al.*, 2021). Esse resíduo possui uma relação hidrogênio-carbono mais elevada e uma relação oxigênio-carbono mais baixa em comparação com a biomassa, tornando o PEAD uma fonte ideal de hidrogênio para a copirólise com biomassa. Essa combinação não apenas melhora a eficiência do tratamento de resíduos sólidos, mas também oferece uma abordagem sustentável para a produção de biocombustíveis de alta qualidade. Assim, a copirólise de biomassa e resíduos plásticos apresenta-se como uma estratégia eficaz para a gestão de resíduos sólidos enquanto gera biocombustíveis superiores (Fu *et al.*, 2024). Estudos anteriores demonstraram que a adição de polietileno aumenta o rendimento líquido durante a copirólise com biomassa, atribuindo esse fenômeno aos efeitos sinérgicos entre os dois materiais (Lu *et al.*, 2018). Alguns pesquisadores sugerem que a principal causa é a transferência de hidrogênio do polímero para a biomassa; de maneira semelhante, outros acreditam que ocorre devido à transferência de hidrogênio do polietileno para os compostos oxigenados gerados pela biomassa (Xue, Kelkar e Bai, 2016). Além disso, a presença de hemicelulose na biomassa tem sido relatada como um fator que influencia a pirólise do polietileno de baixa densidade (PEBD), potencialmente facilitando interações sinérgicas entre biomassa e resíduos plásticos (Zheng *et al.*, 2018).

Os processos de pirólise podem ser significativamente aprimorados por catalisadores, levando a maiores rendimentos, melhoria da qualidade dos produtos e maior eficiência do processo. Dentre esses catalisadores, as zeólitas se destacam devido às suas propriedades estruturais e catalíticas únicas, tornando-se altamente eficazes na conversão de biomassa e resíduos plásticos em combustíveis e produtos químicos de valor agregado (Zhou *et al.*, 2021). Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estrutura porosa única e alta área superficial; elas atuam como catalisadores altamente eficazes na pirólise. Elas melhoram a conversão ao facilitar o craqueamento seletivo e a desoxigenação dos vapores pirolíticos, aprimorando assim a qualidade do bio-óleo (Yek *et al.*, 2024). Zeólitas como a ZSM-5 são particularmente eficazes na produção de hidrocarbonetos aromáticos devido à sua alta acidez e catalisador seletivo de forma (Wang, Yokoi e Tatsumi, 2023). No entanto, desafios como a desativação do catalisador por formação de coque ainda existem, mas técnicas de regeneração podem restaurar sua atividade catalítica (Nandakumar *et al.*, 2023). De modo geral, as zeólitas são valiosas na pirólise por melhorarem a qualidade dos produtos e a eficiência do processo.

Apesar dos avanços significativos no campo da copirólise assistida por micro-ondas, os estudos focados na copirólise da CS e do PEAD utilizando catalisadores de zeólita ainda são limitados. Este estudo integra de forma inovadora a tecnologia de pirólise assistida por micro-ondas no coprocessamento de CS e PEAD, abordando a lacuna existente na pesquisa sobre essa combinação específica. Os sistemas assistidos por micro-ondas oferecem maior eficiência energética e promovem a formação seletiva de produtos em comparação com os métodos convencionais de aquecimento. Portanto, este trabalho busca preencher essa lacuna na literatura por meio de uma investigação abrangente da copirólise assistida por micro-ondas de CS e PEAD, com foco especial na avaliação do desempenho do catalisador ao longo de quatro ciclos sucessivos de pirólise, seguidos de sua regeneração. Além disso, esta pesquisa contribui para o avanço de estratégias sustentáveis de valorização de resíduos e para o desenvolvimento de tecnologias eficientes de produção de bioenergia.

METODOLOGIA

Materiais e Catalisador

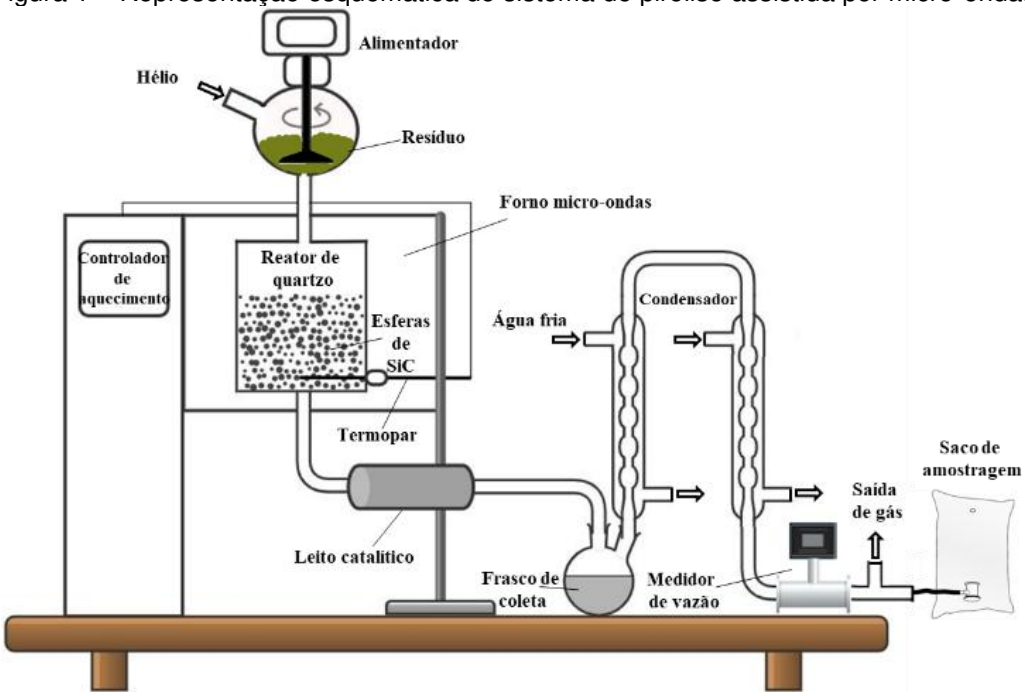
O PEAD (CAS# 9002884) foi adquirido da GoodFellow Cambridge Limited, com um tamanho nominal de grânulos de 2-4 mm, e foi moído em um moinho de facas para obter uma mistura homogênea. A CS foi adquirida em forma de pellets (Mushroom Media Online), moída e seca a 105 °C durante a noite. O catalisador utilizado neste trabalho foi a zeólita ZSM-5, CBV 5524G, que possuía uma relação SiO_2/Al_2O_3 de 50, sendo referida como ZSM-50. Antes dos testes, o catalisador de zeólita foi calcinado a 550 °C por 4 horas.

Procedimento de Pirólise Assistida por Micro-ondas

Configuração Experimental. Os experimentos de pirólise assistida por micro-ondas foram conduzidos utilizando um forno de micro-ondas da Makewave Corporation, China, operando a 800 W e uma frequência de 2450 MHz. A unidade experimental esquemática para a pirólise por micro-ondas é mostrada na Figura 1. A unidade consistia em um alimentador, um reator de quartzo preenchido com aproximadamente 500 g de esferas de SiC de granulometria 30 e um termopar tipo K. O reator de quartzo, conforme representado

no diagrama esquemático, constitui a câmara de reação principal do processo de pirólise assistida por micro-ondas. A seleção do quartzo como material do reator foi motivada por sua estabilidade térmica inerente e transparência à radiação de micro-ondas, facilitando a transferência eficiente de energia e garantindo um aquecimento uniforme do meio reacional. Além disso, as dimensões do reator (100 mm de diâmetro interno, 210 mm de altura) foram projetadas para otimizar a interação entre as micro-ondas e a amostra, garantindo condições de pirólise consistentes. Em seguida, um leito catalítico *ex-situ* foi composto por espumas de SiC revestidas com catalisador. Os catalisadores estruturados foram preparados criando uma suspensão de água deionizada e catalisador, na qual as espumas cilíndricas foram imersas. Estas foram então secas a 105 °C por 2 horas para acumular 3 g de catalisador.

Figura 1 – Representação esquemática do sistema de pirólise assistida por micro-ondas.



Após o leito catalítico, condensadores foram acoplados para coletar o bio-óleo, seguidos por um medidor de vazão para medir a taxa de fluxo de vapor. O gás que sai do sistema foi coletado em um saco de amostragem.

Caracterização dos produtos. A composição do bio-óleo foi analisada usando um GC/MS (Agilent 7890-5975C), com os compostos estimados pela porcentagem da área do pico e identificados utilizando a biblioteca NIST para determinar os 60 compostos mais abundantes, categorizados por grupo químico.

Estudo de otimização. O estudo de otimização foi realizado para maximizar o rendimento de bio-óleo. O ponto ótimo foi utilizado para avaliar a reutilização e regeneração do catalisador ZSM-50 após quatro ciclos sucessivos.

Análise Textural do Catalisador Novo e Usado

A análise textural foi realizada por meio de experimentos de adsorção/dessorção de nitrogênio em um equipamento Micromeritics ASAP 2060 a uma temperatura absoluta de 77 K, dentro de uma faixa de pressão relativa de N2 (P/P0) de 0,01 a 0,995. As amostras foram previamente tratadas a 250 °C durante a noite antes da análise. As isotermas de adsorção/dessorção e os tamanhos médios dos grãos dos pós foram analisados utilizando o software ASAP 2060. O método BET foi utilizado para determinar a área superficial, enquanto o método BJH foi empregado para calcular o tamanho e volume dos poros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudo de Otimização para Maximizar a Produção de Bio-óleo

A pirólise de CS e PEAD neste estudo foi utilizada para gerar bio-óleo, classificado como bio-óleo de segunda geração, pois não compete com terras destinadas à agricultura ou pecuária. No entanto, a utilização direta desse bio-óleo como

combustível ou insumo químico ainda é desafiadora devido à sua qualidade. Assim, estudos de otimização devem considerar tanto o rendimento quanto a qualidade do bio-óleo (Barbosa *et al.*, 2021). Neste estudo, a otimização foi conduzida para determinar as condições operacionais ideais para maximizar o rendimento de bio-óleo, também conhecido como rendimento líquido. Embora o teor de hidrocarbonetos fosse uma variável relevante para análise, ele não influenciou significativamente as variáveis estudadas, razão pela qual não foi incluído no estudo de otimização. Esse estudo de otimização foi feito a partir de um Planejamento de Composto Central (PCC) utilizando as variáveis razão mássica CS:PEAD variando de 1,6 a 4,4 e temperatura variando de 479 a 621 °C com uma réplica no ponto central, com alfa de ortogonalidade igual a 1,4142, a um nível de significância de 95%. A Tabela 1 resume os resultados da análise de otimização, apresentando as condições operacionais ótimas para a razão CS:PEAD e temperatura em níveis intermediários.

Tabela 1 – Condições ótimas derivadas da análise de desejabilidade.

Variável	Condição ótima
CS:PEAD	3,26
Temperatura	538,85 °C

Testes Sucessivos de Copirólise com Reutilização e Regeneração do Catalisador

Após a identificação das condições ótimas para maximizar o rendimento líquido no processo de copirólise, experimentos adicionais foram realizados para avaliar a desativação do catalisador ao longo de quatro ciclos sucessivos. O catalisador foi regenerado após cada ensaio, sendo aquecido a 550 °C em atmosfera de ar durante a noite para reutilização no ciclo seguinte. As condições experimentais para reutilização e regeneração foram baseadas nos parâmetros ótimos para maximização do rendimento de bio-óleo: uma razão CS:PEAD de 3,26 e uma temperatura de 550 °C. A temperatura foi ligeiramente ajustada em relação ao valor ótimo de 539 °C, pois a estabilidade térmica no micro-ondas apresentou desafios. No entanto, considerou-se que 550 °C estava suficientemente próximo do valor ideal, já que também era a temperatura intermediária utilizada nos experimentos prévios do planejamento experimental.

A otimização do processo resultou em um rendimento líquido previsto de 41% sob condições ótimas, valor que se mostrou consistente com o rendimento experimental de 40% obtido no primeiro ciclo, evidenciando a eficácia da metodologia de otimização aplicada ao sistema em estudo.

A Figura 2 apresenta a composição do bio-óleo obtido nos testes sucessivos utilizando o mesmo catalisador. Os componentes foram agrupados em hidrocarbonetos, oxigenados, heteroaromáticos contendo nitrogênio, amina/nitrila e compostos contendo nitrogênio e oxigênio. É evidente que, após quatro ciclos, o teor total de hidrocarbonetos reduziu de 96% para 63%. No entanto, os ciclos 2 e 3 permaneceram estáveis, mantendo o teor de hidrocarbonetos em 80%. Outros estudos evidenciam e corroboram o efeito do decaimento da qualidade do bio-óleo por meio da redução da quantidade de compostos hidrocarbonetos. Silveira Rossi *et al.* (2023) investigaram testes sucessivos utilizando Ni-hidrotalcita e HZSM-5 revestido em espumas de SiC, com uma razão biomassa/catalisador de 1. Eles observaram que, após quatro ciclos de pirólise em reator assistido por micro-ondas, o teor de hidrocarbonetos diminuiu de aproximadamente 97% para 75%. Essa redução foi atribuída ao acúmulo de coque, que bloqueou os sítios ativos do catalisador, comprometendo a qualidade do bio-óleo. No presente estudo, essa diminuição no teor de hidrocarbonetos ocorreu devido ao aumento do teor de compostos oxigenados após vários ciclos. Esses compostos eram predominantemente fenólicos, com traços de álcoois, aldeídos, cetonas, éteres e furanos. Zhou *et al.* (2018) investigaram a reutilização do catalisador ZSM-5 na pirólise de biomassa e constataram que a formação de coque após usos repetidos prejudicava reações como desoxigenação e desacidificação. Essa observação também se aplica ao presente trabalho, pois o aumento dos compostos oxigenados sugere uma redução nas reações de desoxigenação. Compostos contendo nitrogênio e oxigênio foram detectados em pequenas quantidades apenas no terceiro ciclo. No entanto, os compostos heteroaromáticos aumentaram significativamente após múltiplos ciclos, passando de nenhuma detecção inicial para 11% no último teste. Esse aumento pode ser atribuído à redução da atividade da zeólita, levando à formação de pirróis, como mencionado anteriormente. A desativação do catalisador permite a despolimerização das proteínas presentes na CS, formando aminoácidos intermediários que sofrem reações de craqueamento e ciclização, resultando na geração de pirróis (Zhan *et al.*, 2023), conforme mostrado na Figura 3.

Apesar dessa redução no rendimento de hidrocarbonetos, a quantidade formada neste estudo ainda é superior quando comparada a estudos que utilizaram pirólise de biomassas separadas. Por exemplo, Toro-Trochez *et al.*

(2022) realizaram a pirólise da CS utilizando H-ZSM-5 como catalisador. Seus resultados revelaram que o bio-óleo obtido consistia predominantemente em cetonas, furanos, fenóis e carboidratos. A pesquisa sugere que a CS isolada pode não gerar um bio-óleo de alta qualidade, devido à sua composição ser majoritariamente constituída por compostos oxigenados. No entanto, neste estudo, a copirólise da CS com uma pequena quantidade de PEAD mostrou-se benéfica para a melhoria da qualidade do bio-óleo, uma vez que a maioria dos produtos resultantes foram hidrocarbonetos. Alcazar-Ruiz *et al.* (2023) conduziram um estudo sobre a copirólise da casca de amêndoa e poliestireno com o auxílio de um catalisador HZSM-5. Eles compararam o rendimento de hidrocarbonetos entre a pirólise da casca de amêndoa isolada e sua mistura com poliestireno, observando um aumento significativo no rendimento, de aproximadamente 1% para 81%. Esse resultado demonstra o efeito positivo da mistura de plástico com biomassa na melhoria da composição dos componentes do bio-óleo.

Figura 2 – Composição do bio-óleo obtida a partir da copirólise assistida por micro-ondas de CS e PEAD após quatro testes sucessivos de reutilização e regeneração.

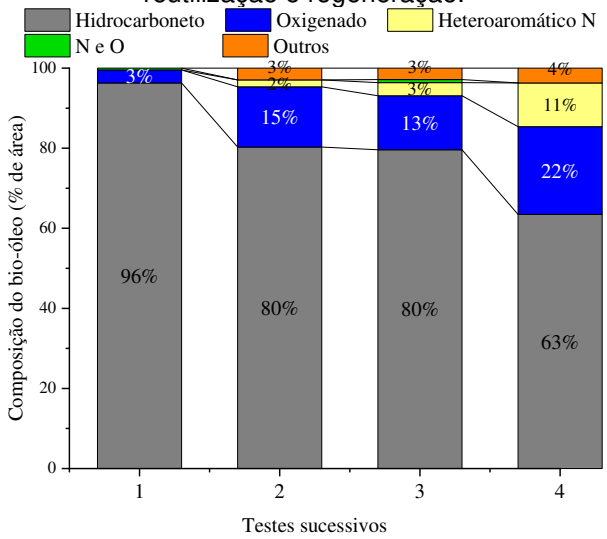
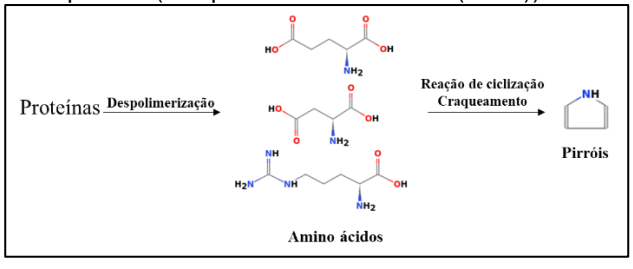


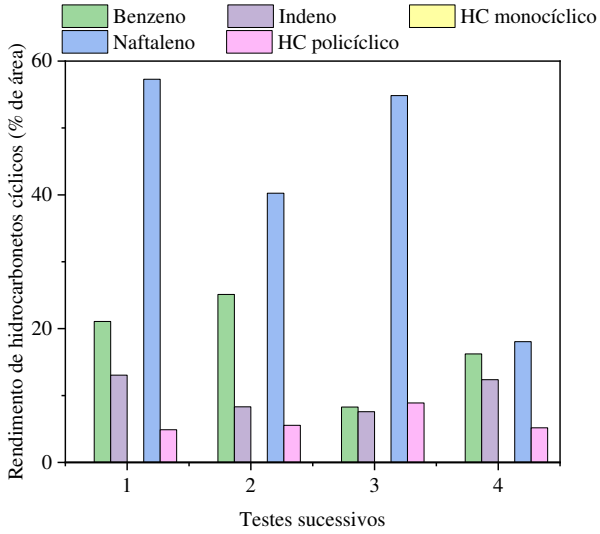
Figura 3 – Mecanismo de reação proposto para a copirólise da CS e do PEAD para a produção de pirróis. (Adaptado de Zhan *et al.* (2023))



A Figura 4 apresenta a composição dos hidrocarbonetos cíclicos durante os quatro ciclos sucessivos utilizando o catalisador ZSM-5 regenerado. Os componentes foram subdivididos em benzeno, indeno, hidrocarbonetos (HC) monocíclicos, naftaleno e hidrocarbonetos policíclicos. Observa-se que o naftaleno foi o principal composto gerado em cada ensaio, com uma leve redução nos três primeiros ciclos e uma queda mais acentuada no último. A composição de benzeno também apresentou variação, oscilando entre 8% e 25% ao longo dos testes. O benzeno formado provavelmente participa de reações secundárias que promovem a formação de naftaleno e hidrocarbonetos policíclicos, explicando a leve variação na sua composição ao longo dos ciclos de regeneração. Alguns estudos demonstram que a temperatura de pirólise desempenha um papel crucial na geração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). Enquanto sua formação é mínima em temperaturas mais baixas, há um aumento significativo em temperaturas elevadas, como 550 °C. Alcenos cíclicos de seis membros desidratam para formar compostos aromáticos de anel único, os quais podem se converter posteriormente em HAPs. Embora existam diversos mecanismos propostos para explicar a formação de HAPs, a reação de Diels-Alder tem sido uma das explicações mais aceitas em vários estudos (Chen *et al.*, 2023). Outro mecanismo amplamente reconhecido para a geração de HAPs é o de abstração de hidrogênio seguida da adição de acetileno (AHAA) (Chen *et al.*, 2021), no qual o benzeno é considerado uma possível rota para a produção de naftaleno por meio da fenilacetileno, conforme ilustrado na Figura 5. Após múltiplos ciclos, a formação de compostos fenólicos a partir da lignina da CS provavelmente torna-se a rota preferencial, enquanto a desidratação para formação do pool de hidrocarbonetos é desfavorecida, resultando na predominância de compostos fenólicos no quarto ciclo (Chen *et al.*, 2021; Kanduri e Seethamraju, 2023; Rangel *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2022). Em contrapartida, nos três primeiros testes, a formação de aromáticos como benzeno foi a rota favorecida na reutilização e regeneração do catalisador HZSM-5, seguida da possibilidade de abstração de hidrogênio e adição de acetileno para geração de compostos naftalênicos. Os compostos de indeno e hidrocarbonetos policíclicos apresentaram tendência estável ao longo dos quatro testes, sugerindo que a desativação do catalisador teve pouco impacto sobre sua composição. Adicionalmente, hidrocarbonetos monocíclicos, exceto os compostos benzênicos, não foram detectados durante a pirólise assistida por micro-ondas após múltiplos ciclos reacionais.

González-Pernas *et al.* (2024) investigaram a pirólise catalítica de pneus usados (PU) utilizando zeólita. Eles observaram que, após dois ciclos de pirólise e regeneração do catalisador a 600 °C em atmosfera de fluxo de ar, com uma razão catalisador/PU de 0,2, a composição de hidrocarbonetos monoaromáticos, incluindo benzeno, reduziu de aproximadamente 13,5% para 11,5%. Esse valor é inferior à composição de benzeno observada no presente estudo após quatro ciclos (16,2%). Eles atribuíram essa redução a modificações sutis nas propriedades estruturais e texturais da zeólita, indicando que a regeneração do catalisador pode ser eficaz por meio da queima de coque.

Figura 4 – Hidrocarbonetos cíclicos detalhados obtidos da copirólise assistida por micro-ondas de CS e PEAD após quatro testes sucessivos de reutilização e regeneração.



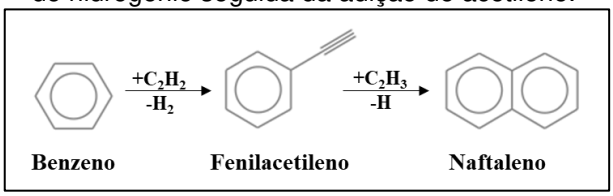
A Tabela 2 apresenta as propriedades texturais estimadas do catalisador ZSM-50 fresco e gasto, sendo área superficial (A_S), volume de poros (V_P) e tamanho de poros (T_P).

Tabela 2 – Propriedades texturais estimadas do catalisador ZSM-50 fresco e usado.

Catalisador	A_S (m²/g)	V_P (cm³/g)	T_P (nm)
ZSM-50	407	0,19	5,2
ZSM-50 usado	323	0,19	5,7

Após quatro ciclos sucessivos de reutilização e regeneração, a área superficial do catalisador ZSM-50 apresentou redução. Barbosa *et al.* (2021) também investigaram a reutilização e regeneração de catalisadores na pirólise solar de microalgas e observaram diminuição na área superficial do catalisador gasto, atribuindo essa queda à formação de coque e outros materiais orgânicos durante a reação. Esses compostos podem se acumular e bloquear os poros disponíveis, reduzindo os sítios ativos do catalisador, fenômeno também observado neste estudo. Embora o volume de poros tenha permanecido inalterado, o tamanho médio dos poros sofreu leve variação, considerada insignificante. A redução tanto na área superficial quanto no teor de hidrocarbonetos sugere que tratamentos adicionais além da decomposição de coque podem ser necessários para regeneração eficiente do catalisador e melhoria da qualidade do bio-óleo.

Figura 5 – Formação de naftaleno por abstração de hidrogênio seguida da adição de acetileno.



CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a copirólise assistida por micro-ondas da casca de soja e do polietileno de alta densidade, na presença do catalisador ZSM-5, apresenta potencial para a produção de bio-óleo com maior teor de hidrocarbonetos aromáticos. No entanto, a desativação do catalisador ao longo dos ciclos de reuso e regeneração compromete a eficiência do processo, reduzindo o rendimento de hidrocarbonetos de 96 para 63% do primeiro para o quarto ciclo e aumentando a fração de compostos oxigenados em mais de 6 vezes. Além disso, a análise das propriedades texturais indicou uma redução significativa da área superficial do catalisador (aproximadamente 20%), favorecendo a formação de coque e limitando a atividade catalítica. Dessa forma, o estudo evidencia tanto a viabilidade da técnica quanto os desafios associados à manutenção da atividade catalítica ao longo do tempo, ressaltando a importância do desenvolvimento de métodos mais eficazes para prolongar a vida útil do catalisador e melhorar a qualidade do bio-óleo produzido.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos as agências de fomento (CAPES, CNPq, FAPEMIG) pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

ADEOYE, A. O.; LAWAL, O. S.; QUADRI, R. O.; MALOMO, D.; ALIYU, M. T.; DANG, G. E.;

EMOJEVU, E. O.; MAIKATO, M. J.; YAHAYA, M. G.; OMONIJE, O. O.; EDIDEM, V. G.; ABUBAKAR, Y. K.; OFFOR, O. F.; SOCHIMA, E. H.; PETER, B. E.; HIKON, B. N. Sustainable Energy via Thermochemical and Biochemical Conversion of Biomass Wastes for Biofuel Production. *In*: SHARMA, S. K.; UPADHYAY, R. K.; KUMAR, V.; VALERA, H. (eds.). Transportation Energy and Dynamics. Singapore: Springer Nature Singapore, p. 245–306, 2023.

ALCAZAR-RUIZ, A.; SANCHEZ-SILVA, L.; DORADO, F. Hydrocarbon selectivity enhancement through catalytic fast co-pyrolysis of almond shell and plastic blends. Chemical and Biological Technologies in Agriculture, v. 10, n. 1, p. 56, 2023.

ALI, S. S.; ELSAMAHY, T.; KOUTRA, E.; KORNAROS, M.; EL-SHEEKH, M.; ABDELKARIM, E. A.; ZHU, D.; SUN, J. Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal. Science of The Total Environment, v. 771, p. 144719, 2021.

BARBOSA, J. M.; ROSSI, R. A. S.; ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. A study of optimization of solar pyrolysis and catalyst recovery and reuse. Energy Conversion and Management, v. 237, p. 114094, 2021.

CHEN, G.; FAROOQ, M. Z.; SUN, B.; LIN, F.; YAN, B.; RAJPUT, G.; CHAWLA, M. Pollutants formation, distribution, and reaction mechanism during WT pyrolysis: A review. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 157, p. 105218, 2021.

CHEN, Y.-F. *et al.* Experimental and DFT study on the relationships between the evolution mechanism of PAHs and NOx precursors during coal pyrolysis. Combustion and Flame, v. 254, p. 112846, 2023.

FU, J. *et al.* Catalytic co-pyrolysis of coffee grounds and polyethylene: A comparison of HZSM-5 and HY. Fuel, v. 362, p. 130815, 2024.

GONZALEZ, P. G. A.; JESUS GARIBOTI, J. C. DE; LEAL SILVA, J. F.; LOPES, E. S.; ABAIDE, E. R.; LOPES, M. S.; CONCHA, V. O. C.; FELISBINO, R. F.; GOMES, E. L.; TOVAR, L. P. Soybean Straw as a Feedstock for Value-Added Chemicals and Materials: Recent Trends and Emerging Prospects. BioEnergy Research, v. 16, n. 2, p. 717–740, 2023.

GONZÁLEZ-PERNAS, F. M.; MORENO, I.; SERRANO, D. P.; PIZARRO, P. Enhanced monoaromatic hydrocarbons production via pressurized catalytic pyrolysis of end-of-life tires. Catalysis Today, v. 427, p. 114435, 2024.

KANDURI, P. K.; SEETHAMRAJU, S. Effect of process mode on product yields and selectivity in the catalytic co-pyrolysis of peanut shells and polypropylene using spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst. Bioresource Technology Reports, v. 22, p. 101478, 2023.

LIU, J.; CHEN, X.; CHEN, W.; XIA, M.; CHEN, Y.; CHEN, H.; ZENG, K.; YANG, H. Biomass pyrolysis mechanism for carbon-based high-value products. Proceedings of the Combustion Institute, v. 39, n. 3, p. 3157–3181, 2023.

LU, P.; HUANG, Q.; (THANOS) BOURTSALAS, A. C.; CHI, Y.; YAN, J. Synergistic effects on char and oil produced by the co-pyrolysis of pine wood, polyethylene and polyvinyl chloride. Fuel, v. 230, p. 359–367, 2018.

NANDAKUMAR, T.; DWIVEDI, U.; PANT, K. K.; KUMAR, S.; BALARAMAN, E. Wheat straw/HDPE co-reaction synergy and enriched production of aromatics and light olefins via catalytic co-pyrolysis over Mn, Ni, and Zn metal modified HZSM-5. Catalysis Today, SI:Lignocellulose fuels. v. 408, p. 111–126, 2023.

RANGEL, M. DO C.; MAYER, F. M.; CARVALHO, M. DA S.; SABOIA, G.; ANDRADE, A. M. DE. Selecting Catalysts for Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. Biomass, v. 3, n. 1, p. 31–63, 2023.

SHEN, M.; HUANG, W.; CHEN, M.; SONG, B.; ZENG, G.; ZHANG, Y. (Micro)plastic crisis: Un-ignorable contribution to global greenhouse gas emissions and climate change. Journal of Cleaner Production, v. 254, p. 120138, 2020.

SILVEIRA ROSSI, R. A. DA; DAI, L.; SOUZA BARROZO, M. A. DE; VIEIRA, L. G. M.; HORI, C. E.; COBB, K.; CHEN, P.; RUAN, R. Bio-fuel production from catalytic microwave-assisted pyrolysis of the microalgae *Schizochytrium limacinum* in a tandem catalytic bed. Chemical Engineering Journal, v. 478, p. 147223, 2023.

SIWAL, S. S.; SHEORAN, K.; SAINI, A. K.; VO, D.-V. N.; WANG, Q.; THAKUR, V. K. Advanced thermochemical conversion technologies used for energy generation: Advancement and prospects. Fuel, v. 321, p. 124107, 2022.

TORO-TROCHEZ, J. L.; HARO DEL RÍO, D. A. D.; SANDOVAL-RANGEL, L.; BUSTOS-MARTÍNEZ, D.; GARCÍA-MATEOS, F. J.; RUIZ-ROSAS, R.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T.;

CARRILLO-PEDRAZA, E. S. Catalytic fast pyrolysis of soybean hulls: Focus on the products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 163, p. 105492, 2022.

WANG, Y.; AKBARZADEH, A.; CHONG, L.; DU, J.; TAHIR, N.; AWASTHI, M. K. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review. Chemosphere, v. 297, p. 134181, 2022.

WANG, Y.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. Selective production of light olefins over zeolite catalysts: Impacts of topology, acidity, and particle size. Microporous and Mesoporous Materials, Avelino Corma-70. v. 358, p. 112353, 2023.

XUE, Y.; KELKAR, A.; BAI, X. Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem micropyrolyzer. Fuel, v. 166, p. 227–236, 2016.

YEK, P. N. Y. *et al.* Co-processing plastics waste and biomass by pyrolysis–gasification: a review. Environmental Chemistry Letters, v. 22, n. 1, p. 171–188, 2024.

YI, S.; RAZA ABBASI, K.; HUSSAIN, K.; ALBAKER, A.; ALVARADO, R. Environmental concerns in the United States: Can renewable energy, fossil fuel energy, and natural resources depletion help? Gondwana Research, v. 117, p. 41–55, 2023.

ZHAN, J.; YU, Z.; HUANG, Z.; BIN, Y.; LI, M.; LU, C.; MA, X. Fast pyrolysis of soybean straw mixed with different nitrogen sources for the production of nitrogen-containing compounds. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 175, p. 106166, 2023.

ZHENG, Y.; TAO, L.; YANG, X.; HUANG, Y.; LIU, C.; ZHENG, Z. Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 133, p. 185–197, 2018.

ZHOU, N.; DAI, L.; LV, Y.; LI, H.; DENG, W.; GUO, F.; CHEN, P.; LEI, H.; RUAN, R. Catalytic pyrolysis of plastic wastes in a continuous microwave assisted pyrolysis system for fuel production. Chemical Engineering Journal, v. 418, p. 129412, 2021.

ZHOU, N.; LIU, S.; ZHANG, Y.; FAN, L.; CHENG, Y.; WANG, Y.; LIU, Y.; CHEN, P.; RUAN, R. Silicon carbide foam supported ZSM-5 composite catalyst for microwave-assisted pyrolysis of biomass. Bioresource Technology, v. 267, p. 257–264, 2018.

CO-PIRÓLISE DE RESÍDUOS MUNICIPAIS DE UBERLÂNDIA-MG: AVALIAÇÃO DO EFEITO SINÉRGICO ENTRE O LODO DE ESGOTO E A MASSA VERDE URBANA

[1] Lucas M. Vieira, [1] Grazielle E. de Souza dos Santos e [2] Carla E. Hori

[1] Discente do curso de pós-graduação em Engenharia Química
[2] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: cehori@gmail.com

RESUMO. O presente estudo investiga alternativas para reduzir os impactos de resíduos gerados em Uberlândia-MG, com foco na geração de energia e biocombustíveis, por meio da co-pirólise do lodo de esgoto e resíduo de massa verde urbana. Foram testadas diferentes proporções lodo:madeira (1:3, 1:1 e 3:1) e realizadas análise termogravimétrica, pirólise analítica e índice sinérgico das amostras. Os resultados mostraram que o aumento da proporção de madeira aumentou a taxa e a perda de massa das amostras. As perdas mássicas máximas foram de 88, 78, 76, 72 e 71 % para Madeira, LM-1:3, LM-1:1, LM-3:1 e Lodo, respectivamente. Os testes de pirólise analítica, a 550 °C, revelaram que a co-pirólise reduziu os hidrocarbonetos nas amostras LM-1:3 e LM-1:1, mas aumentou em 8,3 % na amostra LM-3:1, em comparação ao lodo puro. Observou-se uma redução na concentração de compostos nitrogenados durante a co-pirólise em todas as proporções, indicando um efeito favorável da interação entre as biomassas.

Palavras-Chave: Co-pirólise, Lodo de Esgoto, Madeira, Bio-óleo.

INTRODUÇÃO

No contexto da geração de biocombustíveis a partir de biomassas, o termo “biomassa” refere-se à matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana usada para gerar energia limpa em alternativa aos combustíveis fósseis. Embora seja frequentemente associado a materiais vegetais, trata-se de um termo industrial que abrange qualquer material biológico, incluindo resíduos de plantas, animais e seus dejetos. Assim, até mesmo resíduos municipais, como o lodo de estações de tratamento de esgoto e resíduos de massa verde urbana, podem ser classificados como biomassas (Chew e Doshi, 2011; Fahmy *et al.*, 2020).

A biomassa vegetal lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais, composta principalmente por celulose (~38 %), hemicelulose (~15 %) e lignina (~28 %), contendo extrativos e cinzas em menores concentrações. Nesse sentido, os resíduos vegetais urbanos, provenientes de poda ou corte de árvores e plantas, como galhos, cascas, troncos, folhas, flores, sementes e raízes, podem gerar combustíveis por meio de processos termoquímicos. No entanto, esses materiais são frequentemente subaproveitados, resultando em grande perda de recursos energéticos (Ouedraogo *et al.*, 2021; Santos, 2019).

O lodo de esgoto é um subproduto do tratamento de águas residuais com potencial para geração de calor e energia. Devido a preocupações socioeconômicas e ambientais, há um crescente interesse em alternativas para seu tratamento e descarte. O lodo contém compostos nocivos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, alto teor de umidade e metais pesados em sua composição, exigindo soluções sustentáveis. Estabilizado, ele possui cerca de 3 % de nitrogênio total, 30 a 55 % de matéria orgânica, 0,7 % de potássio, 0,7 a 1,5 % de fósforo, e uma relação carbono/nitrogênio de 10 a 20 %. Seu pH varia entre 6,5 e 7,5, e o potencial energético do lodo seco é de 12 a 15 $kJ \cdot kg^{-1}$. Além disso, o lodo contém nutrientes essenciais como enxofre, potássio e magnésio (Gao *et al.*, 2020; Riaz *et al.*, 2022).

A conversão da biomassa em energia e produtos de maior valor agregado pode ser feita por processos biológicos, mecânicos ou térmicos, que alteram suas propriedades para gerar materiais com características melhores. Entre as tecnologias termoquímicas, destacam-se a pirólise, combustão e gaseificação, utilizadas para recuperação energética de biomassas. A pirólise é um processo endotérmico que decompõe material orgânico, a temperaturas moderadas, em atmosfera inerte, produzindo biocarvão (sólido), bio-óleo (líquido) e gás (CO_2, CO, H_2, CH_4). O bio-óleo e o biogás podem ser usados como combustíveis, enquanto o biocarvão é útil para reciclagem de nutrientes e melhoria da fertilidade do solo (Al-Mrayat *et al.*, 2022; Fahmy *et al.*, 2020; Gao *et al.*, 2020).

Nesse contexto, a co-pirólise do lodo de esgoto com outras biomassas pode superar as

deficiências do alto consumo energético e da baixa qualidade dos produtos da pirólise individual desses resíduos. A interação sinérgica entre diferentes materiais pode ser estudada e resultar em melhor qualidade dos bio-óleos e biogás produzidos (Zhou *et al.*, 2024). Segundo Ouedraogo *et al.* (2021), os compostos dos bio-óleos podem ser divididos em desejáveis (hidrocarbonetos, fenóis, álcoois e furanos), que aumentam a qualidade do bio-óleo, e indesejáveis (aldeídos, cetonas e ácidos), que reduzem o poder calorífico e aumentam problemas como corrosividade e instabilidade.

Contudo, o presente trabalho visa encontrar alternativas para reduzir a quantidade de resíduos destinados ao aterro sanitário de Uberlândia-MG, evitando o descarte inadequado do lodo de esgoto e da massa verde urbana. O objetivo é explorar a utilização de resíduos municipais na geração de energia limpa e na produção de biocombustíveis, por meio da co-pirólise dos resíduos mencionados. Além disso, será realizada análise termogravimétrica e pirólise analítica dos materiais, avaliando a possível composição do bio-óleo gerado. Finalmente, o índice sinérgico da interação entre essas biomassas será avaliado, uma vez que são resíduos abundantes na cidade, apresentam potencial energético e podem ter sua destinação atual aprimorada.

METODOLOGIA

Biomassas

O lodo de esgoto foi obtido na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da cidade de Uberlândia-MG, ETE Uberabinha, que trata 95 % do esgoto doméstico coletado na cidade. O lodo passou por um processo de secagem a 100 ± 5 °C, por aproximadamente 24 horas, e foi triturado para se obter um pó fino. Além disso, o lodo de esgoto continha 79 % de umidade antes do processo de secagem. De acordo com Santos (2019), o resíduo de massa verde gerado no município de Uberlândia é composto principalmente por troncos, galhos e folhas de árvores. Assim, foi utilizado como material de referência, a serragem de madeira residual, obtida na empresa Deckor Madeiras, localizada em Uberlândia-MG. A serragem é composta por diferentes tipos de madeiras, tais como, cumaru, jarana, ipê, entre outras. A nomenclatura utilizada para as amostras estudadas será Lodo (para o lodo de esgoto seco e triturado) e Madeira (para a serragem residual da madeireira). Para as diferentes proporções entre Lodo:Madeira estudadas será adotada a seguinte nomenclatura: 1:3 (LM-1:3), 1:1 (LM-1:1) e 3:1 (LM-3:1).

Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada por meio do equipamento TG-DTA7200 em taxa de aquecimento de 20 °C/min. Para os testes, amostras de 10 mg foram usadas para as biomassas puras (Lodo e Madeira) e em diferentes proporções Lodo:Madeira (1:3, 1:1 e 3:1). As amostras foram colocadas em um cadinho de alumina, partindo da temperatura ambiente até 900 °C. A análise foi conduzida sob uma atmosfera de hélio com uma taxa de 50 mL/min.

Pirólise Analítica

Os testes de pirólise analítica foram realizados em um pirolisador (EGA/PY-3030D) acoplado a um Cromatógrafo a Gás com Espectrômetro de Massas (GCMS-QP2020 NX) para avaliar o efeito sinérgico entre Lodo e Madeira. O processo de pirólise ocorreu a 550 °C com proporções Lodo:Madeira de 1:3, 1:1 e 3:1. No total, 1 mg de biomassa foi colocado em um cadinho, liberado no forno de pirólise após atingir as condições de reação. Os vapores gerados foram analisados por GC/MS, e a identificação dos compostos foi feita comparando espectros de massa com a biblioteca NIST 11, com similaridade superior a 80 %. Os 60 principais componentes foram selecionados, categorizados em uma análise semiquantitativa para avaliar a distribuição e o rendimento relativo dos compostos nos produtos pirolíticos.

Cálculo do Efeito Sinérgico

A Equação 1 será utilizada para quantificar o efeito sinérgico da co-pirólise do lodo de esgoto e do resíduo de madeira. ΔR representa o índice de sinergia, R_g é o resultado obtido experimentalmente da co-pirólise do lodo e da madeira. Os parâmetros R_m e R_l representam o resultado da pirólise individual de Madeira e Lodo, respectivamente. O parâmetro X_1 representa a proporção da madeira presente na amostra (Zhou *et al.*, 2024).

$$\Delta R = R_g - X_1 \times R_m - (1 - X_1) \times R_l \quad (1)$$

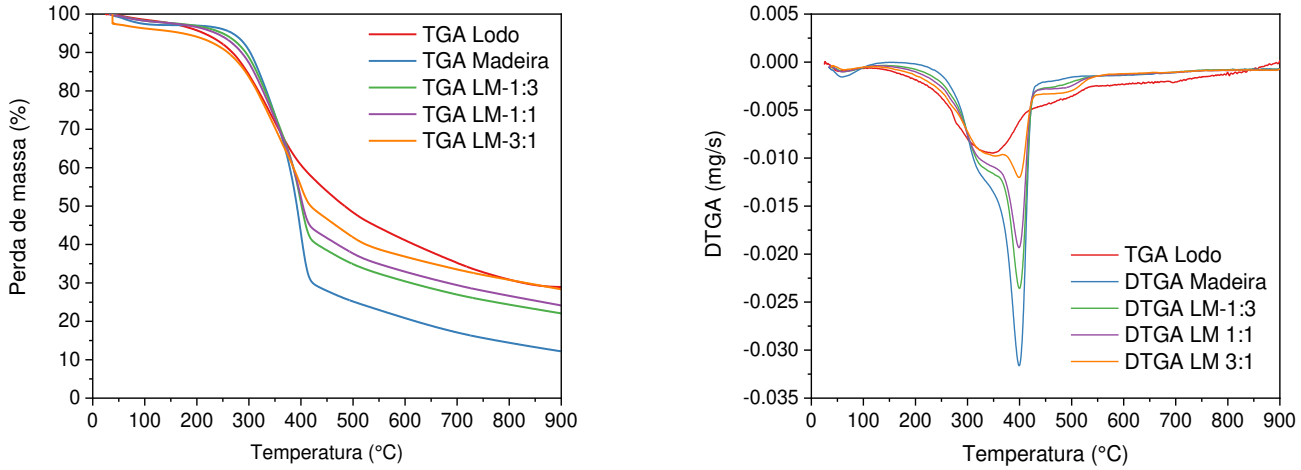
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Informações Termogravimétricas

A Figura 1 mostra a perda de massa das amostras com o aumento da temperatura, juntamente com a derivada que indica a taxa de decomposição mássica. De acordo com Oliveira *et al.* (2025), as curvas termogravimétricas das biomassas lignocelulósicas podem ser divididas

em três estágios: (I) abaixo de 220 °C, ocorre a vaporização da água associada à umidade da amostra; (II) entre 220 e 360 °C, ocorre a decomposição da celulose e hemicelulose; e (III) acima de 360 °C, a pirólise do carvão e a degradação da lignina. Em relação ao presente trabalho, para a amostra Madeira, observou-se um comportamento semelhante, com o estágio (II) ocorrendo entre 200 e 400 °C e o estágio (III) acima de 400 °C.

Figura 1 - Perda mássica e derivada em função da temperatura para amostras de lodo e madeira, taxa de aquecimento de 20 °C, atmosfera inerte.



Gao *et al.* (2020) e Zhou *et al.* (2024) também relataram três estágios de perda de massa, na análise termogravimétrica, de amostras de lodo de esgoto. O estágio (I) ocorre entre 180-200 °C, com a perda de umidade absorvida pelo lodo, geralmente de 5 a 10 %, em massa, sendo uma etapa endotérmica. O estágio (II), entre 200-600 °C, é caracterizado pela decomposição de voláteis e máxima perda de massa (40 a 70 %), sendo uma etapa exotérmica. O estágio (III) ocorre entre 400–700 °C, marcando a decomposição de materiais orgânicos e inorgânicos e a carbonização, com perda mássica de 9 a 40 %, sendo uma etapa endotérmica. Neste estudo, as perdas de massa para o Lodo foram de 4,3 % até 200 °C, 54,6 % entre 200 e 600 °C, e 12,1 % acima de 600 °C, conforme esperado.

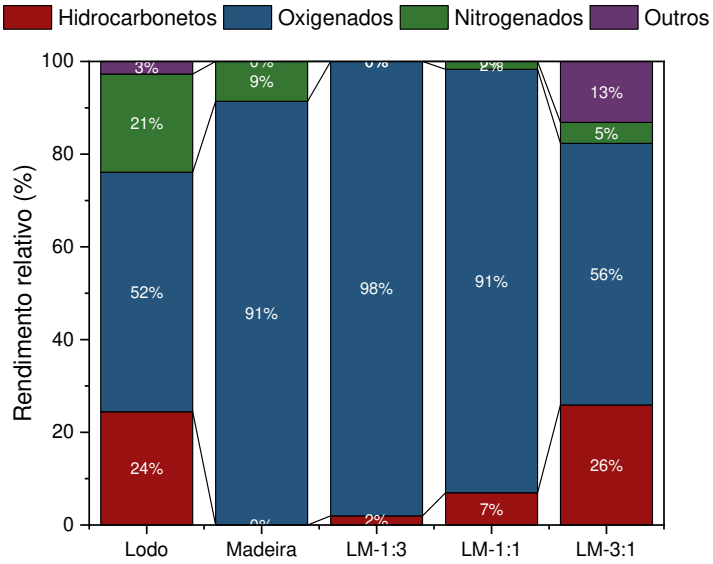
Entre 300 e 400 °C, observou-se a maior taxa de decomposição mássica nas amostras contendo madeira, com curvas de decaimento semelhantes e uma diminuição nessa taxa conforme aumento da quantidade de lodo. A presença de madeira nas amostras favoreceu as reações de decomposição, resultando em maior perda de massa conforme sua quantidade aumentou, o que pode ser favorável para a produção de bio-óleo no processo de pirólise. Essa decomposição mais acentuada pode ser atribuída à decomposição da celulose e hemicelulose da madeira, que ocorrem a temperaturas mais baixas do que os voláteis presentes no lodo (Oliveira *et al.*, 2025; Gao *et al.*, 2020).

A perda mássica total das amostras, a 900 °C, em ordem decrescente foi: Madeira (88 %), LM-1:3 (78 %), LM-1:1 (76 %), LM-3:1 (72 %) e Lodo (71 %). Segundo Zhou *et al.* (2024), ao empregar análise termogravimétrica para amostras de lodo e serragem, observaram que na etapa de carbonização, o aumento da proporção de serragem, aumentou tanto a taxa quanto a perda mássica total. Isso indica que a adição de serragem ao lodo pode melhorar a co-pirólise dessas biomassas e favorecer o qualidade e o rendimento de vapores. A 550 °C, temperatura utilizada para o estudo de co-pirólise, a ordem de perda mássica permaneceu a mesma, com valores de 77, 68, 65, 61 e 56 %.

Composição Geral da Co-pirólise Lodo-Madeira

Uma vez compreendida a conversão mássica das biomassas em função da temperatura, por meio da análise termogravimétrica, pode-se empregá-las em processos térmicos mais complexos, como o de pirólise. A Figura 2 mostra as concentrações de hidrocarbonetos, oxigenados, nitrogenados e outros compostos encontrados no processo de pirólise analítica, que serão considerados como potenciais constituintes do bio-óleo obtido em processos de escala ampliada.

Figura 2 - Composição geral obtida na pirólise analítica para amostras de lodo e madeira a 550 °C.



Na Figura 2, foi observado um aumento gradual na produção de hidrocarbonetos à medida que a quantidade de lodo nas amostras aumentou. Em comparação com a amostra de Lodo, os hidrocarbonetos diminuíram 12 e 3,4 vezes nas amostras LM-1:3 e LM-1:1, respectivamente. No entanto, para a amostra LM-3:1, houve um aumento de 8,3 % na produção de hidrocarbonetos em relação ao lodo puro. A redução na produção de hidrocarbonetos com o aumento da quantidade de madeira nas amostras pode ser devido à não degradação de seus constituintes em hidrocarbonetos, como observado no bio-óleo de Ouedraogo *et al.* (2021) na pirólise de serragem de pinheiro.

Quanto aos compostos oxigenados foi verificado um aumento na produção em praticamente todas as proporções em relação às biomassas puras. Isso se deve às características de biomassas lignocelulósicas se decompor, principalmente, em fenóis, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos durante o processo de pirólise (Ouedraogo *et al.*, 2021). Além disso, a pirólise do lodo de esgoto também resulta na produção de diversos tipos de oxigenados como ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, entre outros (Wang *et al.*, 2025). Além disso, para a amostra LM-3:1 houve uma redução de 38,5 % na quantidade de oxigenados em relação à madeira pura, o que pode ser devido a uma possível interação sinérgica entre as biomassas.

Para os compostos nitrogenados, observou-se uma redução na concentração deles em todas as proporções estudadas para as biomassas, o que pode favorecer as características do bio-óleo. Hao *et al.* (2025) relataram que a pirólise de biomassas pode gerar compostos nitrogenados como aminas, amidas, nitrilas e N-heterocíclicos, e que a complexidade desses produtos se deve à natureza heterogênea dos resíduos. No presente estudo, foi identificado um possível efeito sinérgico entre as biomassas, com destaque para a proporção 3:1, que zerou os compostos nitrogenados, em relação ao Lodo e à Madeira.

Cálculo do Índice Sinérgico da Co-pirólise Lodo-Madeira

Para avaliar em detalhes o efeito sinérgico entre as amostras, foram calculados os ΔR para hidrocarbonetos, oxigenados e nitrogenados nas diferentes proporções. Nesse sentido, valores de ΔR > 0 apresentam resultados superiores ao esperado teoricamente e ΔR < 0 inferiores ao esperado. Conforme os dados da Tabela 1, as amostras LM-1:3 e LM-1:1 apresetaram interação sinérgica desfavorável para hidrocarbonetos e compostos oxigenados, uma vez que para melhores características do bio-óleo são desejáveis ΔR > 0 e ΔR < 0, para hidrocarbonetos e oxigenados, respectivamente. No entanto, a amostra LM-3:1 apresentou índice sinérgico favorável para hidrocarbonetos (ΔR = 8,0), oxigenados (ΔR = - 5,8) e para nitrogenados (ΔR = 13) sendo, possivelmente, a composição mais promissora para o processo de co-pirólise. Zhou *et al.* (2024), ao estudar a co-pirólise de lodo e serragem para produção de bio-óleo, observaram que os melhores resultados ocorreram entre 700-800 °C com até 30 % de serragem, o que corrobora

com os achados deste estudo, já que a amostra LM-3:1 continha 25 % de madeira.

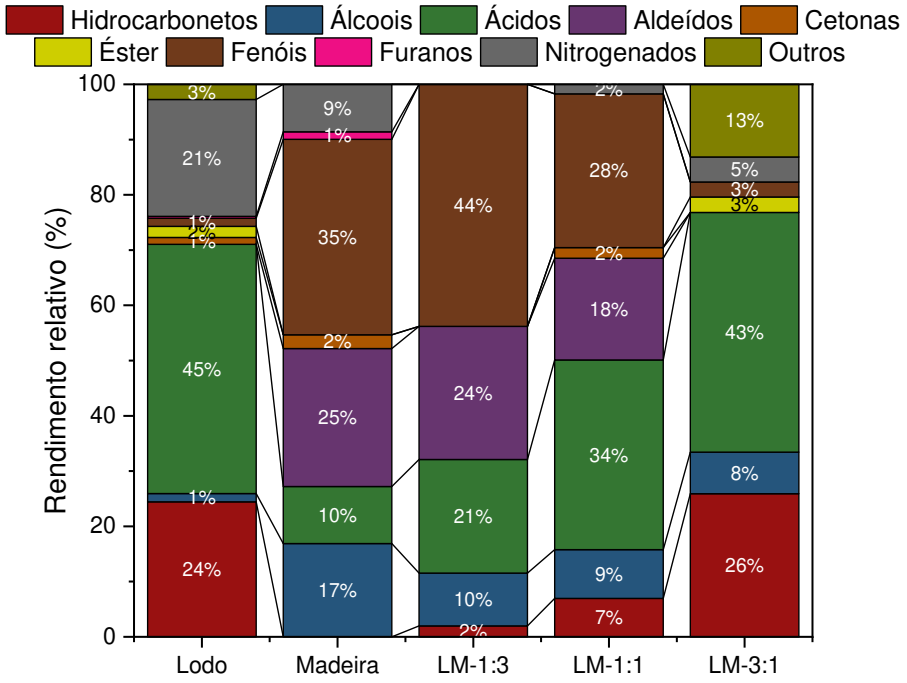
Tabela 1 – Índice Sinérgico para os Produtos da Co-pirólise Lodo-Madeira.

	ΔR LM-1:3	ΔR LM-1:1	ΔR LM-3:1
Hidrocarbonetos	-4,0	-5,0	8,0
Oxigenados	16,8	19,5	-5,8
Nitrogenados	-12,0	-13,0	-13,0

Composição Detalhada dos Oxigenados da Co-pirólise Lodo-Madeira

A Figura 3 mostra a composição dos compostos identificados na pirólise analítica, com destaque para os compostos oxigenados. Observou-se um aumento na produção de álcoois conforme a quantidade de madeira nas amostras aumentou. Esse aumento é benéfico para a co-pirólise lodo-madeira, pois a pirólise da amostra Madeira produziu 17 vezes mais álcoois que a amostra Lodo. Nesse contexto, a produção de álcoois durante a co-pirólise obteve concentrações, em média, 9 vezes maior que a do Lodo puro. De acordo com Ouedraogo *et al.* (2021), álcoois e fenóis são compostos vantajosos para o bio-óleo, pois são produtos intermediários para outras reações.

Figura 3 - Composição detalhada obtida na pirólise analítica para amostras de lodo e madeira a 550 °C.



Embora a presença de ácidos carboxílicos no bio-óleo seja indesejável, a Madeira apresentou uma concentração de ácidos 4,5 vezes menor que o Lodo, e os ácidos produzidos na co-pirólise dessas biomassas foram menores do que os do lodo puro. Quanto maior a quantidade de lodo nas amostras, maior a produção de ácidos carboxílicos, possivelmente devido à decomposição de voláteis como proteínas e lipídios presentes no lodo. Wang *et al.* (2025) observaram na co-pirólise de lipídios, proteínas e polissacarídeos, constituintes comuns do lodo, que o bio-óleo, a 400-500 °C, apresentava uma grande quantidade de ácidos (35,7-69,2 %). Os autores ressaltaram que esses ácidos podem se derivar de lipídios e proteínas, dados que explicam os 45 % de ácidos carboxílicos observados na pirólise do Lodo a 550 °C.

Considerando-se a co-pirólise das amostras, cetonas, ésteres e furanos apresentaram concentrações abaixo de 3 % em todas as amostras, o que indica um impacto reduzido dessas substâncias na qualidade do bio-óleo. Além disso, a produção de fenóis variou entre 3 e 44 %, superando a de aldeídos, que foi inferior a 24 %. Esses resultados são favoráveis à composição do bio-óleo, pois os fenóis são considerados menos indesejáveis do que os aldeídos (Ouedraogo *et al.* 2021).

CONCLUSÃO

A análise termogravimétrica demonstrou que o aumento da proporção de madeira nas amostras aumentou a perda mássica a 550 °C, com valores de 77, 68, 65, 61 e 56 % para Madeira, LM-1:3, LM-

1:1, LM-3:1 e Lodo, respectivamente. Com isso, a presença de madeira nas amostras favoreceu as reações de decomposição, o que pode ser favorável para o rendimento e qualidade do bio-óleo no processo de co-pirólise.

Os hidrocarbonetos diminuíram em 12 e 3,4 vezes nas amostras LM-1:3 e LM-1:1, respectivamente, mas aumentaram 8,3 % na amostra LM-3:1 em relação ao lodo puro. Na amostra LM-3:1, houve uma redução de 38,5 % nos compostos oxigenados em relação à madeira pura, possivelmente devido a uma interação sinérgica entre as biomassas. A Madeira gerou 17 vezes mais álcoois que o Lodo e a produção de fenóis variou entre 3 e 44 %, superando a dos aldeídos, o que é favorável para o bio-óleo. O aumento na proporção de lodo aumentou a produção de ácidos carboxílicos, com destaque para os 45 % presentes no Lodo a 550 °C, originados pela decomposição térmica de lipídios e proteínas. Além disso, observou-se uma redução na concentração de compostos nitrogenados em todas as proporções, o que pode favorecer a qualidade do bio-óleo.

Dentre as amostras, LM-3:1 apresentou o índice sinérgico mais favorável, destacando-se $\Delta R > 0$ para hidrocarbonetos e $\Delta R < 0$ para oxigenados e nitrogenados. Assim, a amostra LM-3:1 mostrou-se a mais promissora para o processo de co-pirólise dos resíduos estudados, sendo possível a aplicação de catalisadores visando à conversão dos ácidos carboxílicos em produtos desejáveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Química pelo apoio e oportunidade em realizar este trabalho. Agradecem também ao apoio financeiro da FAPEMIG, do CNPq e da CAPES. Por fim, os autores agradecem ao Departamento Municipal de Água de Esgoto de Uberlândia-MG (DMAE) pela doação do lodo de esgoto e à empresa Deckor Madeiras pela doação da serragem de madeira residual.

REFERÊNCIAS

AL-MRAYAT, T.; AL-HAMAIEDEH, H.; EL-HASAN, T.; ALJBOUR, S. H.; AL-GHAZAWI, Z.; MOHAWESH, O. Pyrolysis of domestic sewage sludge: influence of operational conditions on the product yields using factorial design. Heliyon, v. 8, n. 5, 2022.

CHEW, J. J.; DOSHI, V. Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology. Renewable and sustainable energy reviews, v. 15, n. 8, p. 4212-4222, 2011.

FAHMY, T. Y. A.; FAHMY, Y.; MOBARAK, F.; EL-SAKHAWY, M.; ABOU-ZEID, R. E. Biomass pyrolysis: past, present, and future. Environment, Development and Sustainability, v. 22, p. 17-32, 2020.

GAO, N.; KAMRAN, K.; QUAN, C.; WILLIAMS, P. T. Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review. Progress in Energy and Combustion Science, v. 79, p. 100843, 2020.

HAO, J.; XU, F.; YANG, D.; WANG, B.; QIAO, Y.; TIAN, Y. Analytical pyrolysis of biomass using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 208, p. 115090, 2025.

OLIVEIRA, C. C.; DE SOUZA DOS SANTOS, G. E.; DAI, L.; LATA, S.; COBB, K.; MARTINS VIEIRA, L. G.; HORI, C. E.; RUAN, R. Catalytic Microwave-Assisted Co-Pyrolysis of soybean husk and HDPE: Optimization, Kinetics, and enhanced bio-oil production using ZSM-5. Energy Conversion and Management, v. 327, p. 119582, 2025.

OUEDRAOGO, A. S.; BHOI, P. R.; GERDMANN, C.; PATIL, V.; ADHIKARI, S. Improving hydrocarbons and phenols in bio-oil through catalytic pyrolysis of pine sawdust. Journal of the Energy Institute, v. 99, p. 9-20, 2021.

SANTOS, M. A. Avaliação do potencial de utilização dos resíduos da poda e corte de arbóreos e gramíneas (massa verde) na geração de energia térmica. 2019.

RIAZ, S.; FAROOQI, Z. U. R.; ILIC, P.; ZAFAR, M. S. B.; AHMAD, H.; KHURSHEED, M.; GULZAR, N.; RAZA, M.; MEHMOOD, R. Biological and Thermo-chemical Treatment Technologies for Sustainable Sludge Management. In: RAJPUT, V. D.; YADAV, A. N.; JATAV, H. S.; SINGH, S. K.; MINKINA, T. Sustainable Management and Utilization of Sewage Sludge. Springer, 2022.

WANG, C.; YANG, X.; HASSAN, B.; YU, C.; HE, H.; XU, Z.; HUANG, B.; PAN, X. Synergetic pyrolysis mechanism of typical organic components of sewage sludge in the presence of CaO: Lipids, proteins, and polysaccharides. Fuel, v. 380, p. 133213, 2025.

ZHOU, W.; GUO, Z.; LI, X.; DING, Y.; WANG, Y.; BAI, B. Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust: Synergistic effects of product yield and synthetic gas calorific value. Journal of the Energy Institute, v. 114, p. 101599, 2024.

MICROPIRÓLISE CATALÍTICA DE BIOMASSAS AGROINDUSTRIAIS: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PEROVSKITA $LaNiO_3$ NA FORMAÇÃO DE HIDROCARBONETOS E COMPOSTOS OXIGENADOS

[1] Cassiano C. Oliveira, [1] Grazielle E. S. Santos, [2] Luiz G. M. Vieira e [2] Carla E. Hori

[1] Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
[2] Professor(a) da Faculdade de Engenharia Química

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

e-mail: cassiano@ufu.br

RESUMO. A conversão termoquímica de biomassa apresenta um grande potencial para a produção sustentável de energia e utilização de recursos. Neste estudo, a Pirólise Acoplada à Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (Py-GC/MS) foi utilizada para investigar o impacto da temperatura e do catalisador de óxido de lantânio ($LaNiO_3$ - perovskita) nos produtos da pirólise da casca de cacau (CC) e da casca de soja (CS). Os resultados revelaram que o aumento da temperatura para 750 °C resultou em aumento de hidrocarbonetos, passando de 16,5% para 28,5% na CC e de 21,5% para 45,7% na CS. Para a casca de cacau, a introdução do catalisador $LaNiO_3$ não resultou em uma redução significativa na fração de compostos oxigenados, tanto a 650 °C quanto a 750 °C. No caso da casca de soja, embora a 650 °C não tenha sido observada uma mudança expressiva, a 750 °C houve uma redução na proporção desses compostos de 30% para 23%, sugerindo um possível efeito moderado do $LaNiO_3$ na promoção de reações de desoxigenação em temperaturas mais elevadas. Os resultados oferecem insights para otimizar a conversão de biomassa em biocombustíveis e produtos químicos, destacando a interação entre temperatura, catalisador e biomassa. A casca de soja mostrou maior potencial para hidrocarbonetos, devido à sua composição rica em celulose e hemicelulose, em comparação com a casca de cacau. O $LaNiO_3$ reduziu compostos oxigenados em altas temperaturas, mas seu efeito na produção de hidrocarbonetos foi limitado, sugerindo a necessidade de otimização para aplicações futuras.

Palavras-Chave: pirólise, perovskita, casca de cacau, casca de soja.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por fontes de energia sustentáveis tem impulsionado diversas pesquisas sobre a conversão de biomassa em combustíveis e produtos químicos valiosos. A pirólise, um processo de conversão termoquímica, surgiu como uma tecnologia promissora para a valorização da biomassa devido à sua capacidade de produzir uma ampla gama de biocombustíveis e produtos químicos de plataforma (Zou *et al.*, 2024).

Em particular, a casca de cacau (CC) e a casca de soja (CS), subprodutos abundantes das indústrias agrícola e alimentícia, vêm ganhando atenção como potenciais matérias-primas para a produção de biocombustíveis via pirólise. Após a torrefação dos grãos de cacau, as cascas resultantes são frequentemente descartadas, correspondendo a aproximadamente 12 a 20% do peso da semente de cacau. Atualmente, esses subprodutos são empregados principalmente em aplicações de baixo valor agregado, como fertilizantes, pilhas de compostagem e geração de energia por combustão (Gómez Hoyos *et al.*, 2020).

Mumbach *et al.* (2022) estudaram o biocarvão produzido a partir da pirólise lenta de CC como um sorvente para captura de CO_2. O desempenho de captura de CO_2 do biocarvão de CC foi analisado e comparado com um carbono ativado comercial. O biocarvão mostrou um leve aumento na captura final de CO_2 após 30 minutos. O carbono ativado comercial atingiu o equilíbrio de adsorção mais rapidamente, provavelmente devido às diferenças na estrutura de poros e tamanho das partículas. O biocarvão de CC manteve sua estabilidade ao longo de quatro ciclos de adsorção/desorção. Considerando a simplicidade do processo de produção e a eficiência na captura de CO_2, o biocarvão de CC pode ser considerado uma boa opção para captura de CO_2. Já a CS, um subproduto do processamento da soja, é rica em celulose, hemicelulose e lignina, tornando-se uma candidata viável para processos de conversão de biomassa com o objetivo de obter biocombustíveis (Vedovatto *et al.*, 2021). Toro-Trochez *et al.* (2022) investigaram a pirólise rápida catalítica (PRC) de CS, utilizando a zeólita H-ZSM5 como catalisador, para melhorar os produtos obtidos. A análise

comparou as frações sólidas, líquidas e gasosas obtidas na pirólise rápida convencional (PR) e na PRC a temperaturas de 400-600 ºC. A PR das CS produziu rendimentos líquidos de 38% a 45% com o aumento da temperatura. A PRC resultou em um ligeiro decréscimo no rendimento líquido para 37-42%, devido às reações de desoxigenação e craqueamento promovidas pela H-ZSM5. A caracterização do bio-óleo revelou que a PRC aumentou em mais de 21% a quantidade de espécies de alto valor, como fenóis, melhorando em 30% o valor calorífico e reduzindo em 15% o número total de acidez. O rendimento do biogás aumentou na PRC devido às reações catalisadas de desoxigenação e craqueamento, mudando a composição de CO_2 e CO em 400 ºC para maior presença de hidrogênio, metano e hidrocarbonetos C_2-C_3 em 500-600 ºC. A PRC não causou mudanças substanciais na composição do carvão, que ficou enriquecido em carbono enquanto perdia matéria volátil com o aumento da temperatura de pirólise.

Nos últimos anos, a pirólise catalítica surgiu como uma abordagem promissora para aumentar a eficiência e a seletividade dos processos de conversão de biomassa. Catalisadores do tipo perovskita, como o $LaNiO_3$, tornam promissor para a desoxigenação e o craqueamento de compostos derivados da biomassa. As perovskitas são uma classe de materiais com estrutura cristalina do tipo ABO_3, onde o sítio A é tipicamente ocupado por um metal alcalino ou terra rara (como o lantânio, La), e o sítio B por um metal de transição (como o níquel, Ni). Essa estrutura confere ao $LaNiO_3$ propriedades catalíticas únicas, como a capacidade de gerar espécies de Niº após redução, que atuam na reforma de compostos voláteis e na quebra de ligações C–O durante a pirólise (Zhang *et al.*, 2023). Além disso, os catalisador do tipo perovskita, contendo metais nobres, como ródio (Rh), têm sido investigados na pirólise de biomassa devido à sua alta atividade catalítica na desoxigenação e reforma de compostos voláteis (Ammendola *et al.*, 2009). No entanto, o alto custo e a escassez desses metais limitam sua aplicação. Em contraste, catalisadores do tipo perovskita, como o $LaNiO_3$, emergem como uma alternativa promissora, combinando baixo custo, estabilidade térmica e propriedades redução ajustáveis. Apesar dessas vantagens, o uso de perovskità base de níquel na pirólise de biomassa ainda é pouco explorado, especialmente em comparação com perovskitas contendo cobalto (Co) ou metais nobres. Por exemplo, Yue *et al.* (2023) realizaram a pirólise do sabugo de milho para produzir um gás rico em hidrogênio, maximizando o aproveitamento da biomassa. Utilizaram um catalisador bifuncional eficiente na pirólise da biomassa para produção de hidrogênio. Além disso, aplicaram um estabilizador do tipo perovskita ($LaCoO_3$) para evitar a sinterização das partículas da fase ativa, resultando em maior estabilidade cíclica do catalisador. Os resultados demonstraram que, após dez ciclos, a produção de H_2 diminuiu apenas 2,47%, evidenciando a eficácia do estabilizador na manutenção da atividade catalítica e na resistência à desativação. Ma *et al.* (2024) investigaram o efeito da dopagem de múltiplos metais alcalinos na atividade catalítica das perovskitas La-Ni na gasificação de biocarvão para produção de gás de síntese rico em CO. Utilizaram o método sol-gel para dopagem no sítio A da perovskita, sendo que a dopagem com Li^+ demonstrou um efeito catalítico mais forte em comparação com K^+ e Na^+, devido à alta mobilidade dos menores íons na rede cristalina. Entre as amostras testadas, o catalisador $La_{0,4}K_{0,2}Na_{0,2}Li_{0,2}NiO_3$ apresentou o melhor desempenho catalítico, atingindo taxas máximas de liberação de CO de 116,76 mL/min·g e um aumento de 3,25 vezes nos índices de reatividade em comparação com $LaNiO_3$.

Além disso, a escolha das condições operacionais, como a temperatura do processo e a presença de catalisadores, desempenha um papel determinante na eficiência da conversão. Estudos indicam que temperaturas mais elevadas favorecem a formação de hidrocarbonetos leves, enquanto temperaturas mais baixas podem levar à maior retenção de compostos oxigenados (Li, 2024). A cinética da reação de pirólise também é influenciada pela composição da biomassa, com variações significativas na degradação da celulose, hemicelulose e lignina (Chen *et al.*, 2022). A sinergia entre diferentes tipos de biomassa e catalisadores pode potencialmente melhorar a seletividade e o rendimento do processo (Cai *et al.*, 2024).

Neste estudo, experimentos de pirólise acoplada à cromatografia gasosa/espectrometria de massas (Py-GC/MS) foram realizados para investigar os produtos da pirólise da casca de cacau e da casca de soja, tanto na ausência quanto na presença do catalisador $LaNiO_3$, em temperaturas de 650 °C e 750 °C. O objetivo principal foi avaliar o impacto da temperatura e do catalisador na composição dos produtos obtidos, buscando otimizar as condições do processo para a produção eficiente de biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado. Além disso, este estudo busca contribuir para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para o aproveitamento de resíduos agroindustriais, reduzindo impactos ambientais e promovendo a economia circular. O reaproveitamento desses resíduos não apenas minimiza a geração de lixo, mas também cria oportunidades para a produção de fontes alternativas de energia e compostos químicos com aplicações industriais diversas. A abordagem

sustentável da pirólise catalítica pode ser uma solução viável para mitigar a dependência de combustíveis fósseis e reduzir as emissões de gases de efeito estufa, contribuindo para um futuro energético mais limpo e sustentável.

METODOLOGIA

Preparação do catalisador

Soluções equimolares de nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$) – Vetec com pureza de 97% e nitrato de lantânio hexahidratado ($La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$) – Vetec com pureza de 99%, foram misturadas com água destilada e adicionadas a uma solução de carbonato de sódio ($Na_2(CO_3)$) 0,5 M sob agitação vigorosa, a fim de manter o pH em 8. Após filtração a vácuo, o precipitado foi lavado com água deionizada e etanol P.A até que o pH do líquido residual atingisse um valor constante, próximo ao pH da água. Em seguida, foi seco a 60 ºC por 20 horas e submetido a uma calcinação sob fluxo de ar sintético (50 mL /min^{-1}) em duas etapas: primeiro a 550 ºC (taxa de aquecimento de 1,5°C/min) por 3 horas e, posteriormente, a 900 ºC (taxa de aquecimento de 5 °C/min) por 10 horas para alcançar a estrutura desejada (Resende *et al.*, 2015).

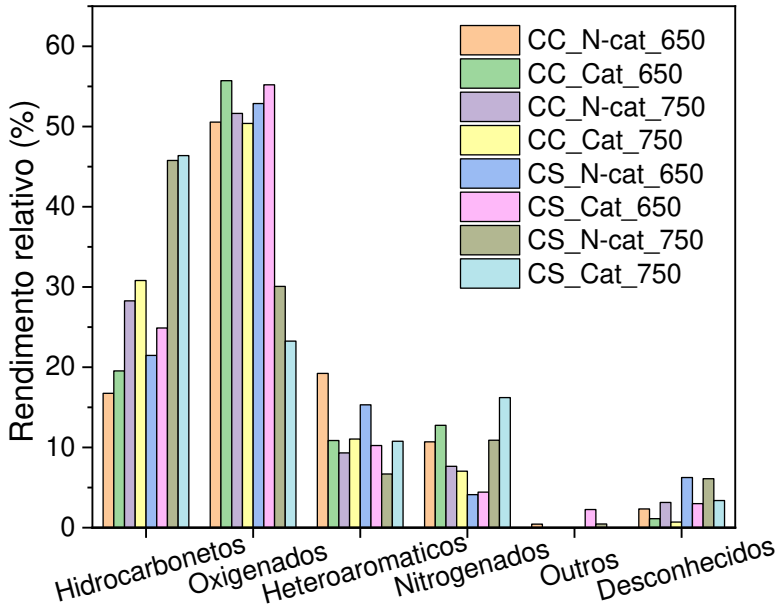
Análise de pirólise (Py-GC/MS)

Os testes foram realizados em um sistema de pirólise acoplada à cromatografia gasosa/espectrometria de massas (Py-GC/MS), especificamente o pirolisador EGA/PY-3030D acoplado ao Shimadzu GCMS-QP2020 NX. Inicialmente, 1 mg da amostra de biomassa foi pesada e colocada em um cadinho. Posteriormente, lã de quartzo e 1 mg do catalisador foram adicionados separadamente à biomassa, mantendo uma proporção de 1:1. Os experimentos de pirólise foram conduzidos em temperaturas variadas, especificamente 650 °C e 750 °C, com (Cat) e sem catalisador (N-cat) (Santos *et al.*, 2025).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados dos experimentos de pirólise acoplada à cromatografia gasosa com espectrometria de massas (Py-GC/MS) realizados com casca de cacau e casca de soja, com e sem o catalisador $LaNiO_3$ (perovskita), variando a temperatura.

Figura 1: Composição dos vapores pirolíticos das amostras de casca de cacau e casca de soja



O teor total de hidrocarbonetos aumentou com a temperatura para ambas as biomassas, o que está de acordo com o comportamento relatado na pirólise de biomassas lignocelulósicas (Santos *et al.*, 2025; Zhang *et al.*, 2022). A literatura sugere que temperaturas mais elevadas favorecem uma maior decomposição e vaporização da matéria orgânica, resultando em um aumento no rendimento de hidrocarbonetos devido ao rompimento das ligações C–C e C–O (Lu *et al.*, 2011).

Esse comportamento foi evidenciado no presente estudo, em que a elevação da temperatura de 650 ºC para 750 ºC resultou em um

aumento no teor total de hidrocarbonetos. Para a casca de cacau, esse teor aumentou de 16,5% para 28,5%, enquanto para a casca de soja, passou de 21,5% para 45,7%, indicando uma maior conversão térmica da matéria orgânica em compostos voláteis.

Esse maior rendimento de hidrocarbonetos observado para a casca de soja, em comparação com a casca de cacau, pode ser atribuído às diferenças nas propriedades físico-químicas das biomassas, particularmente em sua composição de celulose, hemicelulose e lignina. Conforme reportado por Toro-Trochez *et al*. (2022) e Mumbach *et al*. (2022), a casca de soja possui uma composição de aproximadamente 52% de celulose, 18% de hemicelulose e 4% de lignina, enquanto a casca de cacau contém cerca de 30% de celulose, 21% de hemicelulose e 31% de lignina. A maior proporção de celulose e hemicelulose na casca de soja favorece sua decomposição térmica, uma vez que esses componentes são mais facilmente convertidos em hidrocarbonetos durante a pirólise. Por outro lado, o elevado teor de lignina na casca de cacau (31%) tende a gerar mais resíduos carbonosos e compostos aromáticos, o que pode explicar seu menor rendimento em hidrocarbonetos.

A aplicação de catalisadores na pirólise tem sido amplamente estudada como uma estratégia para melhorar a qualidade do bio-óleo e direcionar seletivamente a conversão dos produtos (Torri *et al*., 2010; Zheng *et al*., 2022). No entanto, a adição do catalisador $LaNiO_3$ não influenciou significativamente na formação de hidrocarbonetos. Os rendimentos obtidos nas corridas catalíticas foram similares aos experimentos sem catalisador. Isso sugere que, sob as condições avaliadas, o $LaNiO_3$ não promoveu um efeito no craqueamento térmico da biomassa. Esse comportamento pode estar relacionado à tendência do catalisador de favorecer reações de oxidação total e craqueamento não seletivo, em vez de atuar na reforma de hidrocarbonetos. Estudos anteriores, como os de Ammendota *et al.* (2009) indicam que catalisadores de perovskita, especialmente aqueles calcinados em altas temperaturas, tendem a promover a formação de produtos oxidados e coque, em detrimento da produção seletiva de hidrocarbonetos.

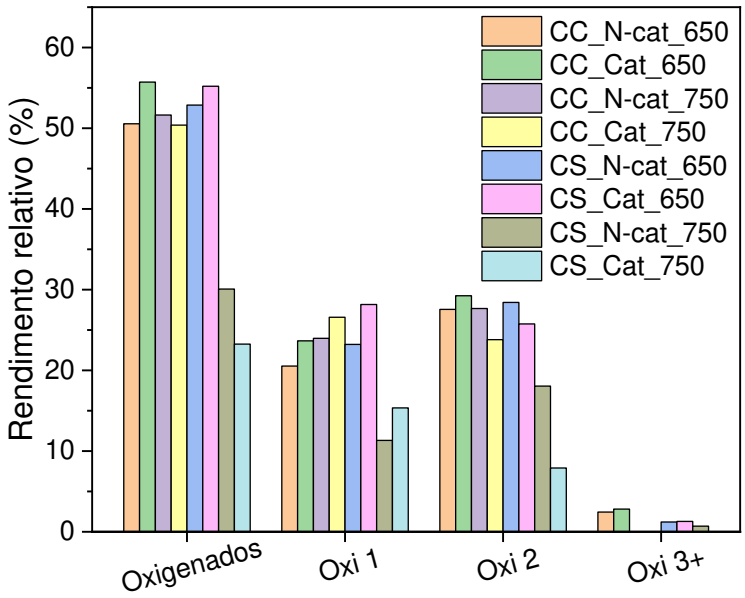
A estrutura da perovskita e o metal de transição presente na posição B da rede cristalina ABO_3 desempenham um papel crucial na eficiência catalítica e na seletividade dos produtos da pirólise. Ozbay e Sahin (2022) avaliaram nove catalisadores do tipo perovskita quanto à sua eficácia e adequação para a pirólise de biomassa de caroço de tâmara. Os resultados mostraram que diferentes combinações metálicas impactam significativamente os rendimentos de bio-óleo e a distribuição dos produtos da pirólise, favorecendo reações de craqueamento e oxidação, o que pode levar ao aumento da formação de água e gás em detrimento da produção de hidrocarbonetos líquidos.

Ademais, a eficiência de catalisadores na conversão de compostos voláteis da pirólise está ligada à sua redutibilidade e sítios ativos do catalisador. O catalisador de $LaNiO_3$ foi avaliado sem ativação do níquel, o que implicou em um menor efeito catalítico. A ativação do sítio metálico poderia melhorar a atividade catalítica, promovendo a redução do $LaNiO_3$ e a formação de sítios ativos de níquel metálico. No entanto, a característica básica do catalisador, que pode influenciar sua interação com os compostos voláteis, não favoreceu o efeito catalítico esperado. Santos *et al*. (2025) verificaram que, mesmo sem a ativação do metal, a basicidade do catalisador pode desempenhar um papel importante na conversão de hidrocarbonetos, sugerindo que a natureza básica do $LaNiO_3$ pode ter contribuído para sua eficiência em outros contextos, mas não nas condições avaliadas neste estudo.

Além disso, a modificação da estrutura do catalisador, como a adição de metais promotores (por exemplo, cobalto, cobre, ferro ou ródio), poderia ser uma estratégia viável para melhorar sua eficiência catalítica. Esses metais são conhecidos por aumentar a seletividade e a estabilidade de catalisadores à base de níquel, favorecendo a produção de hidrocarbonetos (Ammendola *et al*., 2009; Zheng *et al*., 2022). A redução do catalisador por métodos térmicos ou químicos também poderia ser explorada para otimizar seu desempenho. Portanto, a baixa eficiência da perovskita na pirólise da casca de soja e da casca de cacau pode ser atribuída à sua tendência à oxidação completa e craqueamento não seletivo, limitando seu efeito na produção de hidrocarbonetos. Isso sugere que redução do catalisador e mudanças estruturais, adição de outros metais, poderiam ser estratégia viáveis para melhorar sua atuação catalítica nesse processo.

A Figura 2 exibe os hidrocarbonetos e os compostos oxigenados totais, categorizados em compostos contendo 1 oxigênio, 2 oxigênios e 3 ou mais átomos de oxigênio.

Figura 2: Composição de oxigenados para as amostras de casca de cacau e casca de soja



Com relação aos compostos oxigenados, observou-se que o aumento da temperatura para 750 ºC levou a uma redução na proporção de compostos contendo três ou mais átomos de oxigênio, evidenciando um processo de desoxigenação. Esse fenômeno foi mais pronunciado para as amostras de casca de soja, onde a porcentagem de compostos altamente oxigenados diminuiu significativamente com a elevação da temperatura. Esse comportamento pode estar relacionado à eliminação térmica de grupos funcionais oxigenados por meio de reações de descarboxilação e descarbonação (French *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2025).

Para a casca de cacau, a introdução do catalisador $LaNiO_3$ não resultou em uma redução significativa na fração de compostos oxigenados, tanto a 650 °C quanto a 750 °C. No caso da casca de soja, embora a 650 °C não tenha sido observada uma mudança expressiva, a 750 °C houve uma redução na proporção desses compostos 30 % para 23%, sugerindo um possível efeito moderado do $LaNiO_3$ na promoção de reações de desoxigenação em temperaturas mais elevadas.

No geral, os resultados indicam que a temperatura foi o principal fator determinante na conversão da biomassa, favorecendo a formação de hidrocarbonetos e a redução de compostos oxigenados. A introdução do catalisador $LaNiO_3$ não promoveu mudanças significativas na produção de hidrocarbonetos nem na desoxigenação. Estudos futuros podem explorar modificações na formulação da perovskita para aumentar sua interação com a biomassa e, assim, otimizar seu desempenho na conversão de biomassa em hidrocarbonetos de maior valor agregado.

CONCLUSÃO

Neste estudo, foi investigada a pirólise das biomassas agroindustriais casca de cacau e casca de soja em diferentes temperaturas (650 °C e 750 °C), com e sem a presença do catalisador de perovskita $LaNiO_3$. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura favoreceu a conversão da biomassa em hidrocarbonetos, indicando maior degradação térmica e volatilização dos compostos orgânicos. A casca de soja mostrou maior potencial para hidrocarbonetos, devido à sua composição rica em celulose e hemicelulose, em comparação com a casca de cacau. Além disso, a elevação da temperatura reduziu a proporção de compostos oxigenados altamente funcionalizados, evidenciando um processo de desoxigenação inerente à pirólise. Apesar da introdução do catalisador $LaNiO_3$, os resultados indicaram que sua presença não promoveu um aumento significativo na formação de hidrocarbonetos em relação aos ensaios não catalíticos. Essa ausência de efeito catalítico pode estar relacionada à possível desativação do catalisador durante a pirólise. Diante disso, futuros estudos podem explorar modificações na formulação do catalisador, otimizações nas condições de reação ou a utilização de pré-tratamentos na biomassa para melhorar a conversão e a seletividade para hidrocarbonetos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos as agências de fomento

(CAPES, CNPq, FAPEMIG) pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

AMMENDOLA, P.; LISI, L.; PIRIOU, B.; RUOPPOLO, G. Rh-perovskite catalysts for conversion of tar from biomass pyrolysis. Chemical Engineering Journal, v. 154, n. 1, p. 361–368, 2009.

CAI, J.; WEI, L.; WANG, J.; LIN, N.; LI, Y.; LI, F.; ZHA, X.; LI, W. Application of Catalysts in the Conversion of Biomass and Its Derivatives. Catalysts, v. 14, n. 8, p. 499, 2024.

CHEN, D.; CEN, K.; ZHUANG, X.; GAN, Z.; ZHOU, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, H. Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. Combustion and Flame, v. 242, p. 112142, 2022.

FRENCH, R. J.; IISA, K.; ORTON, K. A.; GRIFFIN, M. B.; CHRISTENSEN, E.; BLACK, S.; BROWN, K.; PALMER, S. E.; SCHAIDLE, J. A.; MUKARAKATE, C.; FOUST, T. D. Optimizing Process Conditions during Catalytic Fast Pyrolysis of Pine with Pt/TiO2—Improving the Viability of a Multiple-Fixed-Bed Configuration. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 9, n. 3, p. 1235–1245, 2021.

GÓMEZ HOYOS, C.; MAZO MÁRQUEZ, P.; PENAGOS VÉLEZ, L.; SERPA GUERRA, A.; ECEIZA, A.; URBINA, L.; VELÁSQUEZ-COCK, J.; GAÑÁN ROJO, P.; VÉLEZ ACOSTA, L.; ZULUAGA, R. Cocoa shell: an industrial by-product for the preparation of suspensions of holocellulose nanofibers and fat. Cellulose, v. 27, n. 18, p. 10873–10884, 2020.

LI, S. Reviewing Air Pollutants Generated during the Pyrolysis of Solid Waste for Biofuel and Biochar Production: Toward Cleaner Production Practices. Sustainability, v. 16, n. 3, p. 1169, 2024.

LU, Q.; YANG, X.; DONG, C.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; ZHU, X. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 92, n. 2, p. 430–438, 2011.

MA, M.; ZHANG, J.; WANG, X.; WU, J.; CHEN, Y.; CHEN, X.; LI, D.; SANG, W.; XU, S.; QU, G. Development of multiple alkali metals doped La-Ni based perovskites for CO2 gasification of biochar to produce CO rich syngas. Journal of the Energy Institute, v. 114, p. 101637, 2024.

MUMBACH, G. D.; ALVES, J. L. F.; SILVA, J. C. G. DA; DI DOMENICO, M.; SENA, R. F. DE; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F.; BOLZAN, A. Pyrolysis of cocoa shell and its bioenergy potential: evaluating the kinetic triplet, thermodynamic parameters, and evolved gas analysis using TGA-FTIR. Biomass Conversion and Biorefinery, v. 12, n. 3, p. 723–739, 2022.

ÖZBAY, N.; YARBAY ŞAHIN, R. Z. Effect of preparation method and B-side metal type on the physicochemical properties of LaBO3 perovskite catalyst and its catalytic behaviour in the biomass pyrolysis. Biomass Conversion and Biorefinery, v. 12, n. 10, p. 4759–4772, 2022.

RESENDE, K. A.; ÁVILA-NETO, C. N.; RABELO-NETO, R. C.; NORONHA, F. B.; HORI, C. E. Hydrogen production by reforming of acetic acid using La–Ni type perovskites partially substituted with Sm and Pr. Catalysis Today, Fuel roadmap for the mid-21st century: Advanced catalytic processes and strategies for the production and use of energy and fuels. v. 242, p. 71–79, 2015.

SANTOS, G. E. S.; OLIVEIRA, C. C.; MOURA, L. G.; HORI, C. E.; SOUZA BARROZO, M. A. DE. From brewers' waste to fuel precursors: Catalytic pyrolysis of BSG using CaO and Nb2O5-based catalysts for enhanced hydrocarbon production. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 185, p. 106882, 2025.

TORO-TROCHEZ, J. L.; HARO DEL RÍO, D. A. D.; SANDOVAL-RANGEL, L.; BUSTOS-MARTÍNEZ, D.; GARCÍA-MATEOS, F. J.; RUIZ-ROSAS, R.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T.; CARRILLO-PEDRAZA, E. S. Catalytic fast pyrolysis of soybean hulls: Focus on the products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 163, p. 105492, 2022.

TORRI, C.; REINIKAINEN, M.; LINDFORS, C.; FABBRI, D.; OASMAA, A.; KUOPPALA, E. Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: Catalyst screening by Py-GC-MIP-AED. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 88, n. 1, p. 7–13, 2010.

VEDOVATTO, F.; BONATTO, C.; BAZOTI, S. F.; VENTURIN, B.; ALVES JR., S. L.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; TREICHEL, H.; MAZUTTI, M. A.; ZABOT, G. L.; TRES, M. V. Production of biofuels from soybean straw and hull hydrolysates obtained by subcritical water hydrolysis. Bioresource Technology, v. 328, p. 124837, 2021.

YUE, W.; YU, Z.; MA, X.; LIU, H.; LI, W. Enhanced

stability of Ni-CaO catalysts by perovskite-type stabilizer in biomass pyrolysis for hydrogen production. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 174, p. 106130, 2023.

ZHANG, J.; SEKYERE, D. T.; NIWAMANYA, N.; HUANG, Y.; BARIGYE, A.; TIAN, Y. Study on the Staged and Direct Fast Pyrolysis Behavior of Waste Pine Sawdust Using High Heating Rate TG-FTIR and Py-GC/MS. ACS Omega, v. 7, n. 5, p. 4245–4256, 2022.

ZHANG, X.; ZHOU, Y.; XIONG, W.; WANG, P.; WEI, W.; MA, J. Ex-situ catalytic microwave pyrolysis of alkali lignin facilitates the production of monophenols and monoaromatics under the application of LaFe1-xCuxO3 perovskites. Fuel, v. 335, p. 126987, 2023.

ZHENG, Y.; WANG, J.; WANG, D.; ZHENG, Z. Advanced catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor to bio-aromatics hydrocarbon: A review. Applications in Energy and Combustion Science, v. 10, p. 100061, 2022.

ZOU, X.; ZHAI, M.; LIU, G.; WANG, T.; GUO, L.; ZHANG, Y.; LIAQUAT, R. In-depth understanding of the microscopic mechanism of biochar carbonaceous structures during thermochemical conversion: Pyrolysis, combustion and gasification. Fuel, v. 361, p. 130732, 2024.

ANÁLISE DE VISCOSIDADE DE BIO-ÓLEOS PRODUZIDOS POR PIRÓLISE OXIDATIVA (AUTO-TÉRMICA) RÁPIDA E PIRÓLISE CONVENCIONAL

[1] Gabriel V. F. Marques, [2] Pablo S. Avendaño e [3] Ricardo R. Soares

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Doutorando da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: gabriel.vilela8@ufu.br

RESUMO. Amostras de bio-óleos produzidos por pirólise oxidativa (auto térmica) rápida de biomassa na Planta Piloto da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e por pirólise inerte (convencional) na Planta de Bancada do Instituto de Pesquisas Técnológicas (IPT) foram submetidas a testes de viscosidade a 40°C e comparadas entre si e com valores encontrados na literatura. Os resultados demonstram conformidade às expectativas e foram proporcionais à normalidade, porém, apresentam diferenças pela influência da variedade de métodos de pirólise e sistemas de recuperação nas propriedades dos bio-óleos.

Palavras-Chave: pirólise, biomassa, bio-óleo, viscosidade, sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

A demanda energética contemporânea extremamente alta é consequência do crescimento populacional exponencial apresentado nas últimas décadas e, de acordo com o International Energy Outlook de 2017, espera-se que o consumo global de energia crescerá 28% de 2015 a 2040 (International Energy Outlook, 2017). Fontes fósseis como petróleo bruto, gás natural e carvão atendiam cerca de 80% da demanda energética mundial em 2019 (REN 21, 2019), contudo, a irrenovabilidade, severa degradação ao meio ambiente causada pela emissão de gases poluentes e finitude dessas reservas de combustíveis fósseis favorecem o uso da biomassa como alternativa sustentável. Sendo o recurso ecologicamente correto que melhor combina disposição de carbono e disponibilidade abundante (Srivastava *et al*., 2021), a biomassa como fonte renovável de energia já cobria cerca de 13% do suprimento global de energia em 2019 (Demirbas *et al.,* 2009).

A fim de converter biomassa em bio-óleo, a pirólise mostra-se como um método fundamental que envolve a decomposição termoquímica do material orgânico sob uma atmosfera inerte a temperaturas que variam de 400–600 °C (Demirbas e Arin, 2002; Rasaq *et al.,* 2024). Enquanto na pirólise convencional não há presença de oxigênio, na pirólise rápida oxidativa, ou auto-térmica, pequenas quantidades de oxigênio são introduzidas no sistema. Isso promove a oxidação na superfície da biomassa, liberando o calor necessário ao processo. Esse calor é transferido de forma eficiente, com baixas perdas no sistema. Além disso, o procedimento é caracterizado por altas taxas de aquecimento, curto tempo de residência no reator e rápida remoção dos produtos voláteis formados no interior do reator (Huang *et al.,* 2020; Pecha *et al*., 2019; Mohan *et al.,* 2006).

O bio-óleo é uma mistura multifuncional de ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, aldeídos, éteres, ésteres, fenóis, alcenos, açúcares e compostos de oxigênio e nitrogênio, que geralmente apresenta resíduos sólidos que incluem carbono condensado, areia e metais (Milne *et al.,* 1997; Effendi *et al*., 2008; Fahmi *et al.,* 2008). A alta viscosidade dos bio-óleos, resultante da elevada concentração de matéria orgânica, compostos de alto peso molecular, composição química complexa e alta polaridade, é uma característica crucial que, junto com outras propriedades importantes como acidez e densidade, exerce impacto direto sobre suas aplicações industriais.No desempenho e durabilidade de motores, por exemplo, uma viscosidade ideal garante uma atomização adequada do biocombustível, eficiência na combustão e lubrificação, enquanto uma viscosidade excessivamente alta pode dificultar o fluxo de combustível, prejudicar a atomização e levar à combustão incompleta e à formação de depósitos (Oasmaa *et al., 2003)*.

Neste trabalho, bio-óleos produzidos por pirólise oxidativa (auto-térmica) rápida na Planta Piloto (PP) da Universidade Federal de Uberlândia

(UFU) (Figura 1), cuja estrutura está esquematizada na Figura 2, e por pirólise convencional na Planta de Bancada (PB) do Instituto de Pesquisas Técnológicas (IPT) (Figura 3), de acordo com o fluxograma de processo apresentado na Figura 4, foram caracterizados e comparados quanto a viscosidade.

Figura 1 – Planta Piloto de pirólise oxidativa rápida.



Figura 2 – Diagrama da Planta Piloto de pirólise oxidativa rápida.

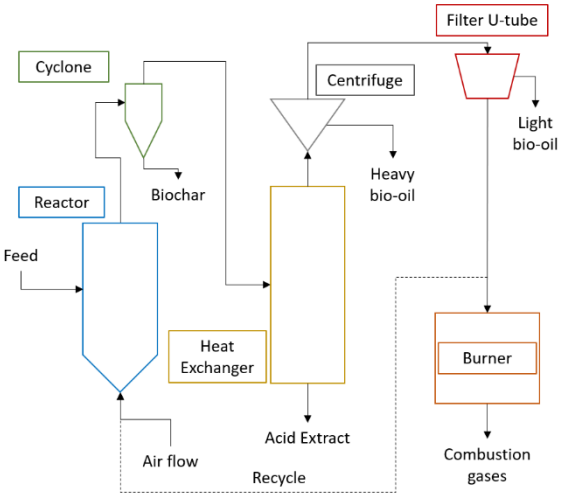
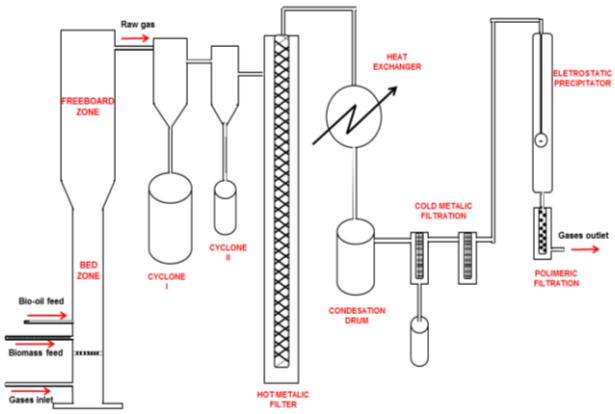


Figura 3 – Planta de Bancada de pirólise convencional.



Figura 4 – Diagrama da Planta de Bancada de pirólise convencional.



METODOLOGIA

Para analisar a viscosidade dinâmica dos bio-óleos produzidos, utilizou-se o reômetro Brookfield R/S plus Rheometer acoplado ao seu sistema de refrigeração TC-602.

A Tabela 1 apresenta as biomassas de origem dos bio-óleos produzidos e suas respectivas siglas adotadas no presente estudo:

Tabela 1 – Amostras de Bio-óleo.

Amostra	Sigla
Bagaço de Cana-de-açúcar	BC
Palha de Cana-de-açúcar	PC
Cana Energia	CE
Resíduo de Eucalipto	RE
Resíduo de Pinus	RP

De acordo com a ASTM D445, uma amostra de bio-óleo bem misturada, em quantidade suficiente para formar uma camada fina cobrindo a placa do reômetro, foi colocada no viscosímetro. Uma vez que o dispositivo estava devidamente selado, o teste foi realizado a 40°C e o software da Rheo3000 traçou automaticamente a curva de viscosidade. Entre cada ensaio, o equipamento foi limpo com álcool etílico para garantir medições precisas, e assim foi feito com cada amostra separadamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a aplicação do método em cada amostra, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 2, que compara a viscosidade, em Pa.s, de bio-óleos de mesma biomassa (BM), produzidos tanto na PP quanto na PB, com valores encontrados na literatura (LT) (Chai *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2022; García-Pérez *et al.*, 2001; Hu e Gholizadeh, 2019).

Tabela 2 – Comparação de Viscosidades em Pa.s.

BM	PP	PB	LT
BC	0,3408	0,1111	0,1410
PC	0,4896	0,5290	0,6900
CE	0,0249	0,1881	-[b]
RE	0,4849	0,3638	0,1000
RP	-[a]	0,2126	0,1010

[a] Não produzido
[b] Indisponível na literatura

Dado que a viscosidade dinâmica dos bio-óleos varia de 0,035 Pa.s a 1 Pa.s (Islam *et al.*, 2010), dependendo dos métodos de preparação e da matéria-prima, observou-se que os bio-óleos caracterizados atendem às expectativas, pois seus valores estão dentro da faixa de viscosidade esperada. As diferenças apresentadas entre si e entre os valores encontrados na literatura devem-se aos variados métodos de produção, pois na PP, composta por um Reator de Leito Fluidizado Borbulhante, a pirólise foi oxidativa (auto térmica) rápida, na PB, foi convencional e nos reatores da literatura envolveu pirólise a vácuo, por exemplo. Além disso, a temperatura em que ocorre a pirólise e o tipo de sistema de recuperação influenciam diretamente nas características dos bio-óleos e estão relacionadas com essas diferenças.

CONCLUSÃO

Este trabalho comparou a viscosidade de bio-óleos produzidos por pirólise oxidativa (auto-térmica) rápida e pirólise convencional, demonstrando que os valores obtidos estão dentro da faixa esperada (0,035 Pa.s a 1 Pa.s). As diferenças observadas entre as amostras produzidas na Planta Piloto da UFU e na Planta de Bancada do IPT, bem como em relação aos dados da literatura, são atribuídas às variações nos métodos de pirólise e sistemas de recuperação utilizados. Esses resultados reforçam a importância da padronização dos processos de produção para garantir propriedades consistentes nos bio-óleos, especialmente considerando sua aplicação industrial. Futuros estudos poderão explorar a influência de parâmetros operacionais específicos na viscosidade e outras propriedades críticas dos bio-óleos, visando otimizar o desempenho e agregar valor comercial aos seus produtos finais, como biocombustíveis sustentáveis.

AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES, Consórcio BioValue: PETROBRAS, EMBRAER, SUZANO, KLABIN e FAPEMIG (APQ 00556-19).

REFERÊNCIAS

CHAI, Meiyun; HE, Yifeng; NISHU; SUN, Chen; LIU, Ronghou. Effect of fractional condensers on characteristics, compounds distribution and phenols selection of bio-oil from pine sawdust fast pyrolysis. Journal of the Energy Institute, v. 93, n. 2, p. 811-821, abr. 2020.

DEMIRBAS, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. Fuel and Energy Abstracts, v. 44, n. 4, p. 243-244, jul. 2003.

DEMIRBAS, M. F.; BALAT, M.; BALAT, H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. Energy Conversion and Management, v. 50, n. 7, p. 1746-1760, jul. 2009.

EFFENDI, A.; GERHAEUSER, H.; BRIDGWATER, A. V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 12, n. 8, p. 2092-2116, out. 2008.

FAHMI, R.; BRIDGWATER, A. V.; DONNISON, I.; YATES, N.; JONES, J. M. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. Fuel, v. 87, n. 7, p. 1230-1240, jun. 2008.

GARCÍA-PÉREZ, Manuel; CHAALA, Abdelkader; ROY, Christian. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 65, n. 2, p. 111-136, dez. 2002.

HUANG, Y.; LI, B.; LIU, D.; XIE, X.; ZHANG, H.; SUN, H. et al. Fundamental advances in biomass autothermal/oxidative pyrolysis: a review. ACS Sustain Chem Eng , v. 8, n. 32, p. 9, 2020.

HU, Xun; GHOLIZADEH, Mortaza. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage. Journal of Energy Chemistry, v. 39, p. 109-143, dez. 2019.

ISLAM, M. R.; PARVEEN, M.; HANIU, H. Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. Bioresource Technology, v. 101, n. 11, p. 4162-4168, jun. 2010.

KUMAR, Mohit; UPADHYAY, Siddh Nath; MISHRA, P. K. Pyrolysis of Sugarcane (Saccharum officinarum L.) Leaves and Characterization of Products. Journal of the Energy Institute, v. 11, p. 20, aug. 2022.

MILNE, T.; AGBLEVOR, F.; DAVIS, M.; DEUTCH, S.; JOHNSON, D. Develop. Thermochem. Biomass Convers, v.1, p. 409–424, 1997.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. ACS Omega, v. 7, n. 32, ago. 2022.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid. Energy & Fuels , v. 17, p. 17, 2003. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef020220x . Acesso em: 22 fev. 2025.

PECHA, M. B.; ARBELAEZ, J. I. M.; GARCIA-PEREZ, M.; CHEJNE, F.; CIESIELSKI, P. N. Progress in understanding the four dominant intra-particle phenomena of lignocellulose pyrolysis: chemical reactions, heat transfer, mass transfer, and phase change. Green Chem , v. 21, n. 11, p. 2868-2898, fev./abr. 2019.

RASAQ, W. A.; OKPALA, C. O. R.; IGWEGBE, C. A.; BIAŁOWIEC, A. Navigating pyrolysis implementation—a tutorial review on consideration factors and thermochemical operating methods for biomass conversion. Materials , v. 17, n. 3, p. 27, jan./fev. 2024.

REN 21. Renewables 2019 - Global Status Report. Disponível em: https://www.ren21.net/gsr-2019/ . Acesso em: 22 fev. 2025.

SRIVASTAVA, R. K.; SHETTI, N. P.; REDDY, K. R.; KWON, E. E.; NADAGOUDA, M. N.; AMINABHAVI, T. M. Biomass utilization and production of biofuels from carbon neutral materials. Environmental Pollution, v. 276, p. 116731, maio 2021.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. International Energy Outlook, 2017. Disponível em: https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf . Acesso em: 22 fev. 2025.

MATERIAIS BIFUNCIONAIS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO INTEGRADO A CAPTURA E CONVERSÃO *IN SITU* DE DIÓXIDO DE CARBONO EM GÁS DE SÍNTESE

[1] Gabriel S. Viana, [2] Cassiano C. Oliveira, [3] Carla E. Hori

[1,2] Discente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
[3] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU)

[1-3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: gsviana@ufu.br, cehori@ufu.br

RESUMO. Materiais bifuncionais foram avaliados na reforma a vapor com captura de CO_2 (RVC) do bioetanol para produção de H_2 e na conversão do CO_2 capturado em gás de síntese através da reação *reverse water-gas shift* (rWGS). Os materiais foram preparados pelo método sol-gel com 15% de NiO (para os catalisadores modificados razão mássica Ni/Co ou NiCu=1), 10% Al_2O_3 e 75% de CaO, e caracterizados por diferentes técnicas. A capacidade de captura de CO_2 foi de 0,28; 0,22 e 0,18 g CO_2/g CaO para o Ni/AlCa, NiCo/AlCa e NiCu/AlCa após 20 ciclos. A menor capacidade do catalisador contendo cobre pode ser atribuída a menor área superficial 57,6 m^2/g em relação aos demais catalisadores 90,9 e 95,1 m^2/g, e maior tamanho de cristalito do CaO. Durante a RVC, os catalisadores de Ni e NiCo apresentaram fração molar de H_2 > 93% (NiCu ~87%) com um período de pré-ruptura de 14 min após 10 ciclos. Os catalisadores de Ni e NiCo apresentaram melhores conversões de CO_2 ~85% e seletividade em CO ~95%, mostrando serem capazes de integrar os processos de captura e conversão *in situ*.

Palavras-Chave: reforma a vapor com captura de CO_2, hidrogênio, conversão de CO_2, reação de deslocamento reverso água-gás, gás de síntese.

INTRODUÇÃO

O hidrogênio é um importante, versátil e eficiente transportador de energia com potencial para produzir energia limpa com zero emissão de carbono, além de ser uma valiosa matéria-prima para diversos setores da indústria (El-Shafie *et al.* 2019; Aba *et al.* 2024). Atualmente, o hidrogênio pode ser produzido por diversas tecnologias (oxidação parcial, autotérmica, gaseificação de biomassa, reforma a seco, entre outras), sendo a reforma a vapor a mais utilizada industrialmente, com melhor custo-benefício e alta eficiência, utilizando gás natural e petróleo como principais matérias-primas. Entretanto, uma grande quantidade de CO_2 é emitida (9,2-17,22 kg CO_2/kg H_2 da reforma a vapor do metano), potencializando o efeito estufa e contribuindo para as mudanças climáticas (Teixeira *et al.* 2022; Zainal *et al.* 2024). Uma alternativa aos combustíveis fósseis é o uso de matérias-primas biogênicas como bioetanol. O bioetanol é um candidato viável para a produção de hidrogênio por ser um biocombustível atóxico, fácil de transportar e armazenar e possui nível de desenvolvimento tecnológico comercial. Além disso, o processo de reforma do bioetanol pode atingir níveis de emissão zero de carbono, uma vez que o CO_2 emitido durante a produção de hidrogênio é integrado ao processo durante a fotossíntese (Rosha *et al.* 2023).

O processo de reforma a vapor com captura de CO_2 (RVC) tem se mostrado uma tecnologia promissora para redução de custos e impactos causados na produção de H_2. Comparado ao processo de reforma convencional, a RVC é capaz de operar em temperaturas mais baixas, reduzindo a demanda energética do processo e evitando a sinterização dos catalisadores. Além disso, o H_2 obtido após o reator de reforma é de alta pureza, eliminando a necessidade de um reator de *water-gas shift* (WGS) e processos de purificação. As emissões de CO_2 também são reduzidas, chegando a até 85% de redução quando comparado ao processo de reforma convencional, e podendo atingir emissões negativas quando se utiliza matéria-prima biogênica (Teixeira *et al.* 2022). No processo RVC, o CO_2 gerado durante a reação de reforma é capturado in situ por materiais adsorventes no leito catalítico, e isso favorece a produção de H_2 por meio do deslocamento do equilíbrio químico da reação. Os materiais bifuncionais utilizados na reforma com captura apresentam sítios ativos para a reação de reforma, geralmente metais como Pt, Pd, Ni, Co, Cu, entre outros, e sítios adsortivos como óxidos, zirconatos e silicatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, sendo o CaO o mais utilizado

devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade e capacidade de captura (0,78 g de CO_2/g CaO) (Ma *et al.* 2021; Shokrollahi*et al.* 2016). Além da obtenção do H_2, a tecnologia permite a conversão do CO_2 capturado para produção de gás de síntese, via reação reverse water-gas shift (rWGS). Assim, esta nova abordagem no desenvolvimento do processos de produção de H_2 contribui não apenas para atender à crescente demanda por energia de baixo carbono, mas também para reduzir custos no setor energético com maior rendimento de produtos.

Embora vários estudos tenham relatado o uso de materiais bifuncionais para produção de H_2 (Ranjekar e Yadav, 2023; Wang *et al.* 2024; Chen e Yu, 2022; Liu *et al.* 2020) materiais baseados em CaO sofrem uma perda drástica na capacidade de captura devido à sinterização. Portanto, o uso de materiais refratários atuando como aditivos no catalisador, aliados com melhores métodos de síntese podem extender a vida útil dos catalisadores. Além disso, um número limitado de estudos investigou o destino do CO_2 capturado, destacando a necessidade de desenvolver processos que possam converter o CO_2 produzido durante a reação de reforma em produtos de alto valor agregado. Aqui, o principal objetivo dessa pesquisa foi avaliar o desempenho de materiais bifuncionais (Ni/AlCa, NiCo/AlCa e NiCu/AlCa) na RVC do bioetanol com foco na eficiência da conversão de CO_2 capturado em gás de síntese via reação rWGS durante a regeneração do adsorvente.

METODOLOGIA

Síntese dos materiais bifuncionais

Os materiais foram preparados pelo método sol-gel de citrato (razão molar Metais/ácido=1) com 15% de NiO (para os catalisadores modificados razão mássica Ni/Co ou NiCu=1), 75% de CaO e 10% da γ-Al_2O_3 em massa (Gac *et al.* 2023). Os reagentes foram homogeneizados em 300ml de água destilada por 30 min e então o solvente foi evaporado a 90 °C até obtenção de um gel. O gel foi seco por 24 h em estufa a 120 °C, macerado e calcinado a 800 °C por 1 h com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min sob fluxo de ar de 30 ml/min para degradação do ácido cítrico e formação de óxidos.

Caracterização

A composição dos materiais foi realizada por fluorescência de raios X conduzida em um espectrômetro Bruker S8 Tiger pré-calibrado. A superfície dos materiais foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Dispersão de Energia em um equipamento TESCAN VEGA3 LMU-Thermo 200.

Os padrões de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu Lab X-XRD-6000, usando o método do pó, operado a 40 kV e 30 mA usando radiação Cu Kα (λ = 0,15406 nm). As varreduras foram conduzidas em uma faixa de 2θ de 10 ° a 80 °, com passo de 0,01 ° e uma taxa de varredura de 0,6 °/min, a temperatura ambiente. Com os resultados obtidos da difração de raios X o tamanhos dos cristalitos, foram calculados usando a equação de Scherrer conforme mostra a Equação 1.

$$Tamanho\ do\ cristalito = \frac{k\lambda}{\beta cos(\theta)} \quad (1)$$

Na qual λ comprimento de onda da radiação de cobre, θ o ângulo de difração, k = 0,91 é o coeficiente de forma e β é a largura na metade da altura (FWHM).

Os experimentos de fisissorção de N_2 foram realizados com um Analisador de Sorção de Gás NOVAtouch LX1. As amostras foram pré-tratadas com aquecimento a 450 °C por 12 h. As amostras foram pesadas e analisadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) com variação de pressão.

A redução programada por temperatura foi realizada em uma unidade multipropósito e quantificada em um cromatógrafo GC-17A equipado com um detector de condutividade térmica utilizando 500 mg da amostra tratada termicamente a 600 °C por 6 h. A análise foi realizada desde a temperatura ambiente até atingir 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com uma vazão de 30 ml/min de uma mistura de H_2/Ar com 1,96% de H_2.

A capacidade de captura de CO_2 foi avaliada usando um analisador termogravimétrico (Shimadzu TGA-50). Aproximadamente 5 mg das amostras foram tratadas a 800 °C, com fluxo de He de 50 ml/min por 10 min. Os ciclos de carbonatação foram realizados a 500 °C com um período de captura de 30 min sob 8,8 ml/min de CO_2 diluído em 50 ml/min de He para formar uma mistura de 15% de CO_2. Após a captura, o fornecimento de CO_2 foi interrompido, permanecendo apenas o fluxo de He, e a temperatura foi aumentada para 800 °C a 10 °C/min, permanecendo constante por 10 min para a decomposição de $CaCO_3$ em CaO e CO_2. A capacidade de captura dos materiais foi calculada conforme a Equação 2.

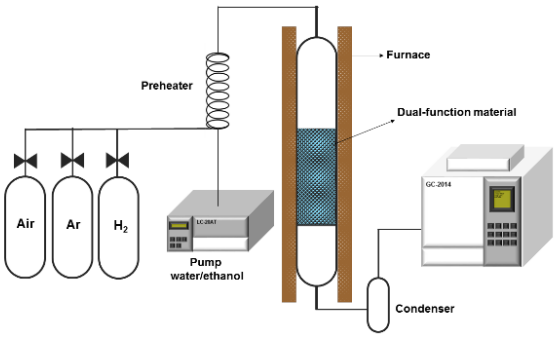
$$\mathrm{CC}\left(\frac{\mathrm{g\ CO_2}}{\mathrm{g\ CaO}}\right) = \frac{\mathrm{m_f - m_i}}{\mathrm{m_i\ .\ Y_{CaO}}} \quad (2)$$

Na qual CC é a capacidade de captura, m_f é a massa do material após a etapa de carbonatação, m_i é a massa inicial do material após o tratamento térmico e Y_{CaO} é o teor de CaO contido nas amostras.

Testes catalíticos

0,5 g do material bifuncional foi adicionado ao reator de quartzo e reduzido a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de 100 ml/min de Ar e 10 ml/min de H_2 por 1 h. Então, a temperatura do reator foi reduzida para 500 °C, temperatura de reforma, e então, usando uma bomba Shimadzu LC-20AT HPLC, a mistura de água e etanol com uma razão molar de S/C = 3 foi bombeada para o reator. A alimentação da fase gasosa continha 100 ml/min de Ar, 4,5 ml/min de etanol e 27 ml/min de vapor de água. Após o sorvente ser saturado com CO_2, ele foi regenerado. A alimentação do reator foi alterada para um fluxo de Ar de 100 ml/min e um fluxo de H_2 de 10 ml/min e a temperatura foi elevada para 800 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A reação de deslocamento reverso de água-gás ocorreu usando o CO2 dessorvido e o H_2 na alimentação durante este período. Após manter o reator a 800 °C por 14 minutos, a temperatura foi reduzida de volta para 500 °C a uma taxa de resfriamento de 10 °C/min sob um fluxo de Ar de 100 ml/min. Este procedimento de reforma de bioetanol e regeneração do catalisador foi chamado de 1 ciclo. Todos os catalisadores foram testados com 10 ciclos. A figura 1 ilustra o esquema da unidade experimental utilizada.

Figura 1 – Unidade experimental



RESULTADOS E DISCUSSÃO

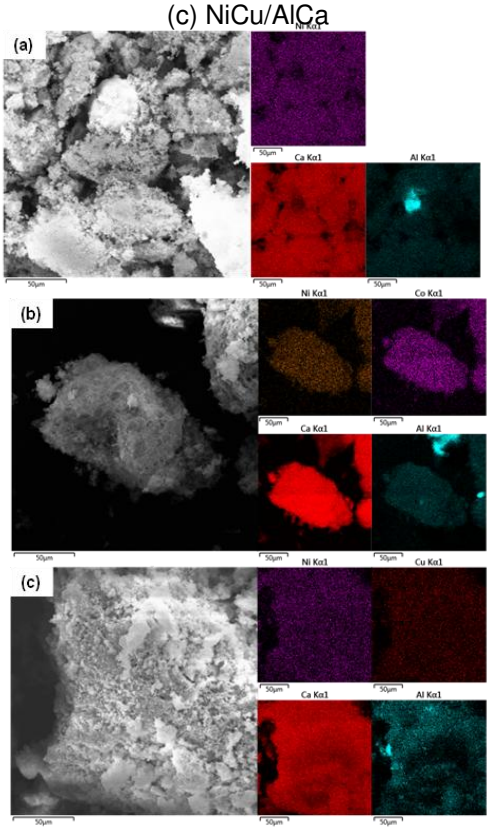
A Tabela 1 mostra a composição (% em peso) obtida por fluorescência de raios X (FRX) dos componentes dos catalisadores sintetizados. Foi observada uma pequena diferença em relação aos valores teóricos, 10% Al_2O_3, 15% óxidos metálicos (Ni, NiCo e NiCu) e 75% CaO, possivelmente devido a impurezas nos reagentes e pequenas perdas durante o processo de síntese.

Tabela 1 - Composição dos catalisadores sintetizados por FRX.

Materiais	Composição mássica (%)					
	NiO	CoO	CuO	CaO	Al_2O_3	Outros
Ni/AlCa	14,82	-		75,51	9,64	0,02
NiCo/AlCa	7,12	6,72		76,97	8,84	0,34
NiCu/AlCa	7,48	-	7,36	74,25	10,72	0,18

A Figura. 2 ilustra os resultados de MEV/EDS para os catalisadores frescos Ni/AlCa, NiCo/AlCa e NiCu/AlCa, respectivamente, mostrando homogeneidade de Ca em toda a amostra e dispersão dos metais Ni, Co e Cu. No entanto, é possível verificar a presença de pontos onde há alta intensidade de Al, possivelmente devido à não homogeneização do γ-Al_2O_3 formando alguns aglomerados dispersos.

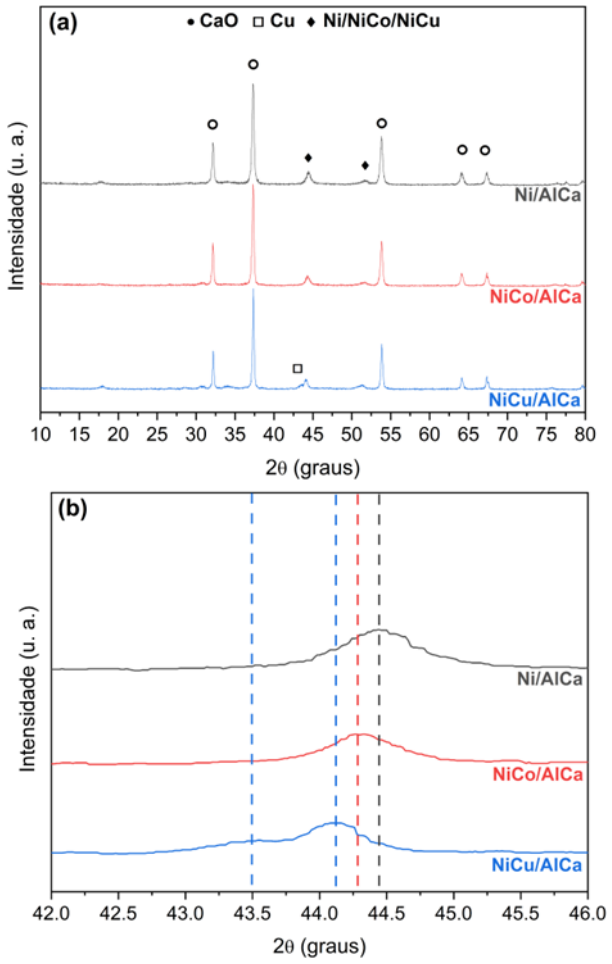
Figura 2 - Mapeamento dos elementos dos catalisadores frescos (a) Ni/AlCa, (b) NiCo/AlCa e (c) NiCu/AlCa



Os padrões de raios X dos catalisadores reduzidos e passivados são apresentados na Figura 3. A Figura 4(a), a fase do Cao com estrutura cúbica de CaO (PDF 77-2010) (2θ =

32,16, 37,33, 53,84, 64,15 e 67,36 °) foi observada. Além disso, foi possível observar picos relacionados aos planos (111) e (200) em 44,51 e 51,85 ° da estrutura cúbica de face centrada de Ni^0 no catalisador Ni/AlCa e o possível surgimento de ligas NiCo (2θ = 44,31 e 51,58 °) e NiCu (2θ = 44,12 e 51,30 °) [30,31].

Figura 3 - DRX dos catalisadores (a) reduzidos e passivados a 800 °C por 1h sob fluxo de 100 mL/min de Ar e 10 mL/min de H_2 e (b) ampliados dos picos correspondentes ao plano (111) de Ni.

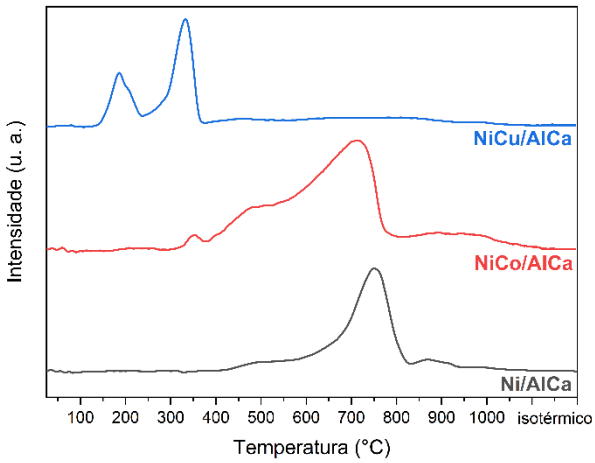


A Figura 4(b) mostra uma ampliação do padrão de raios X na faixa de 42 e 46 ° para avaliação dos picos da fase metálica relacionados ao plano (111) em catalisadores reduzidos. As linhas tracejadas indicam o pico em 2θ = 44,51 ° do plano (111) de Ni e o deslocamento do pico para θ = 44,31 e 44,12 ° com a adição de Co e Cu, respectivamente, e o pico do plano (111) de Cu metálico em 43,5 °. Nos catalisadores contendo Co e Cu, esse pico de difração é deslocado para valores de theta mais baixos, indicando a formação de ligas de NiCo e NiCu. Embora Ni e Cu possam formar uma solução sólida, um ombro em 2θ = 43,46° da fase cúbica Cu^0 (PDF = 85-1326) foi observado. Esse resultado pode estar relacionado às distintas interações metal-suporte que levam a uma limitação na difusão entre os metais de acordo com os resultados relatados na literatura (Zhu *et al.* 2021; Lin *et al.* 2010).

Para CaO, o tamanho médio do cristalito foi de 36 nm no catalisador NiCo/AlCa e 43 nm no Ni/AlCa, mas o catalisador NiCu/AlCa apresentou um valor significativamente maior, 62 nm. Este aumento pode ser consequência da aglomeração do CaO devido à formação de fases densas de Cu e Ca. Além disso, houve uma diferença no cristalito médio do níquel (Ni = 18 nm, NiCo = 28 nm e NiCu = 24 nm) que pode ser explicada pela expansão volumétrica da estrutura cristalina com a introdução de Co e Cu, além da aglomeração dos cristais devido à baixa interação metal-suporte [38-39].

A redutibilidade dos catalisadores foi analisada pela análise de H_2-TPR, e os resultados são apresentados na Figura 4. A intensidade do pico em H_2-TPR indica o grau de redução do óxido naquela temperatura e, por ser uma reação endotérmica, quanto maior a temperatura de redução, maior a interação metal-suporte [39].

Figura 4 - Redução a temperatura programada dos catalisadores de 25 a 1000 °C a 10 °C/min com 1,96% de H_2 em Ar.



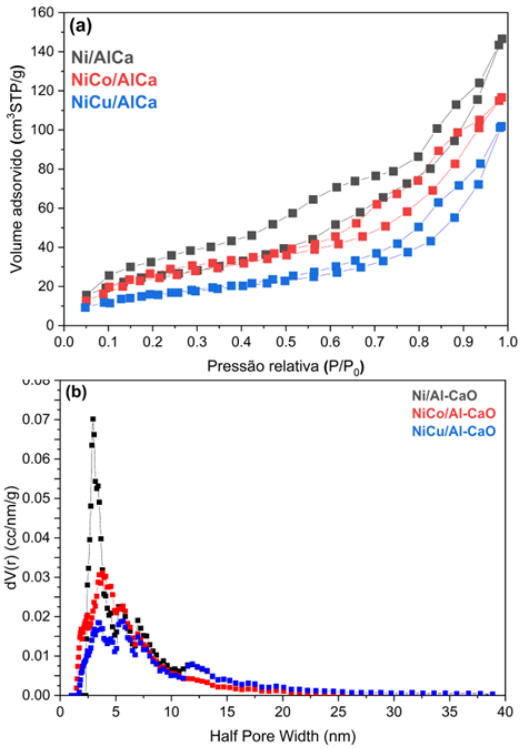
Em geral, esses gráficos podem ser divididos em três regiões que relacionam a temperatura de redução ao tamanho de partícula da fase metálica e à interação metal-suporte (Jing *et al.* 2022). Na primeira região (T<350 °C) apenas um pequeno pico foi observado no catalisador NiCo/AlCa, o que pode estar relacionado à redução de Co^{3+} para Co^{2+} e ao maior tamanho de partícula de óxidos de Ni e Co isolados sob o suporte (Shao *et al.* 2022). Para o catalisador NiCu/AlCa, o maior consumo de hidrogênio é encontrado nesta região. O pico a 187 °C pode ser relacionado à redução de CuO (Jin *et al.* 2015). O pico a 332 °C pode ser atribuído à redução de NiO

em massa com grande tamanho de partícula e fraca interação metal-suporte, indicando que a presença de Cu promove a redução do catalisador (Zhu *et al.* 2021).

Na segunda região (entre 350-500 °C), um ombro é observado a 500 °C nos catalisadores Ni/AlCa e NiCo/AlCa, o que pode ser atribuído à redução de partículas com interação moderada com o suporte. Na terceira região (T>500 °C), o pico principal de consumo de H_2 foi observado a 711 e 753 °C para os catalisadores NiCo/Al-CaO e Ni/Al-CaO, respectivamente. O deslocamento do pico de redução para temperaturas mais baixas com a adição de Co pode ser devido ao aumento no tamanho do cristalito da fase metálica e promoção da redução do Ni pelo Co.

As propriedades texturais de materiais foram analisadas por adsorção-dessorção de N_2 e o perfil de isotermas, bem como a distribuição do diâmetro dos poros são ilustrados na Figura 5. As isotermas de catalisadores frescos foram identificadas como tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC, característica de material mesoporoso acompanhado por loops de histerese do tipo H3 (Thommes *et al.* 2015).

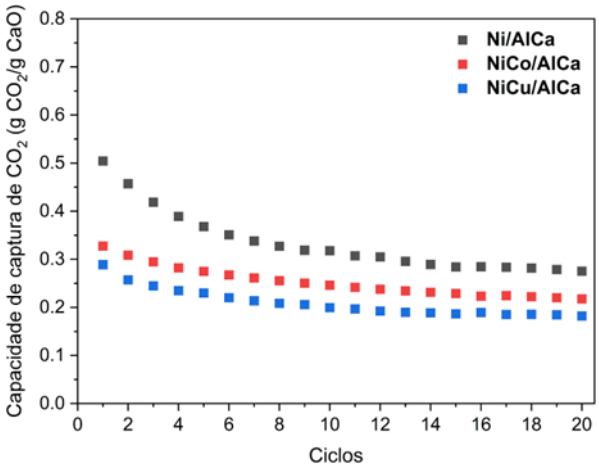
Figura 5 - Isotermas de sorção-dessorção de N_2 (a) e (b) distribuição do tamanho dos poros de catalisadores reduzidos e passivados.



Os catalisadores frescos apresentaram isotermas comparáveis com áreas superficiais de 90,9, 95,1 e 57,6 m_2/g para os catalisadores Ni/AlCa, NiCo/AlCa e NiCu/AlCa, respectivamente, e mesoporos com diâmetros na faixa de 2-15 nm. O catalisador NiCu/AlCa presentou uma área superficial menor em comparação aos outros materiais, possivelmente devido à formação de fases densas de Ca e Cu e ao aumento de cristais de CaO, conforme visto na análise de DRX.

A avaliação da capacidade de captura e estabilidade de CO_2 foi realizada isotermicamente a 500 °C sob ciclos sucessivos de carbonatação e regeneração, conforme mostrado na Figura 6. Todos os catalisadores apresentaram perda de capacidade de captura a partir do primeiro ciclo de carbonatação, mas permaneceram estáveis após o 15º ciclo.

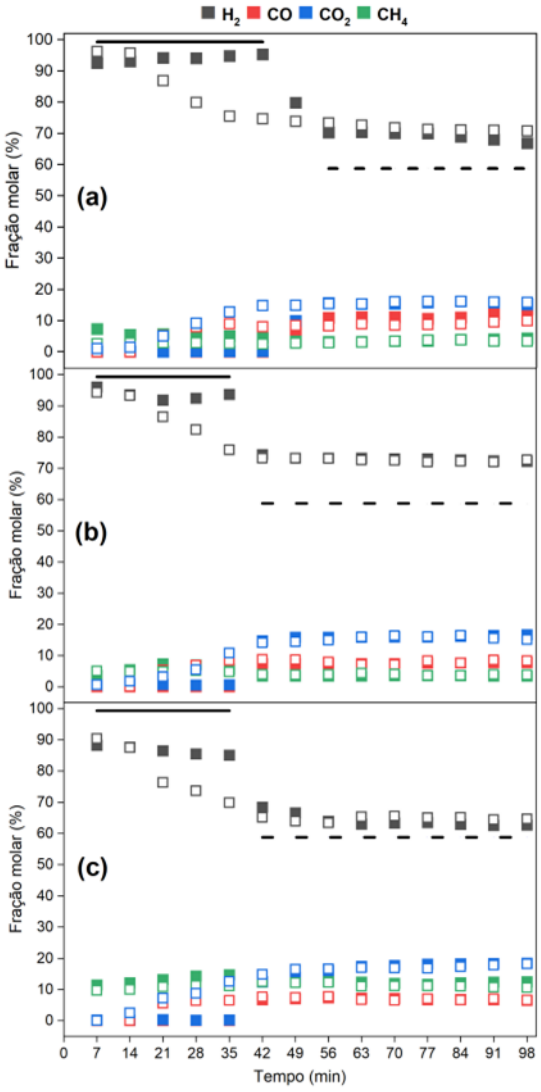
Figura 6 - Análise da capacidade de captura de CO_2 durante 20 ciclos de carbonatação a 500 °C e regeneração a 800 °C com 15% de CO_2 em He.



O principal fator responsável pela perda da capacidade de captura de CO_2 é a sinterização do CaO, que leva à diminuição das propriedades texturais, como volume de poros e área de superfície, e ao aumento do tamanho das partículas (Dunstan *et al.* 2021). A carbonatação do CaO ocorre em dois estágios: (i) o estágio cinético, onde a carbonatação ocorre rapidamente na superfície do adsorvente, formando uma camada de produto de até 50 nm de espessura, e (ii) o estágio difusivo, quando o CO_2 precisa permear uma camada de $CaCO_3$ para reagir com o núcleo da partícula de CaO (Krödel *et al.* 2020; Armutlulu *et al.* 2017). Com o aumento do tamanho das partículas, as limitações de transferência de massa tornam-se mais significativas e, em resposta, há uma diminuição na capacidade de captura e uma redução no tempo de pré-ruptura das reações de reforma.

Para avaliar o desempenho dos materiais na captura de CO_2 durante a produção de H_2 e conversão *in situ* deste CO_2 em gás de síntese, os materiais foram submetidos a reforma a vapor com captura do etanol e rWGS durante a regeneração do adsorvente. A Figura 7 mostra a fração molar

Figura 7 - Fração molar dos produtos da reforma a vapor com captura de CO_2 (em base seca e livre de inertes) para catalisadores (a) Ni/AlCa, (b) NiCo/AlCa e (c) NiCu/AlCa; (quadrados fechados do 1º ciclo e quadrados abertos do 10º ciclo).



dos produtos da reforma com captura apresentando um perfil típico para esse processo sendo divido em três períodos distintos. O primeiro estágio (pré-ruptura) é marcado pela fração molar máxima de H_2 na saída do reator, quando o adsorvente consegue capturar todo o CO_2 produzido durante a reforma, e o equilíbrio da reação é deslocado para uma maior produção de H_2. À medida que a reação avança, no segundo estágio (ruptura), o adsorvente começa a saturar, e a taxa de captura é menor que a taxa de formação de CO_2. Durante esse período, a carbonatação do CaO passa do regime cinético e inicia o regime de difusão, que é mais lento. Assim, há um aumento na fração molar de CO e CO_2 no sistema enquanto a de H_2 diminui. No terceiro estágio (pós-ruptura) o adsorvente está totalmente saturado e a reforma ocorre de forma convencional (Teixeira *et al.* 2022).

As linhas pretas sólidas representam a fração molar de H_2 (em uma base seca e livre de inertes) no equilíbrio durante o período de pré-ruptura, ou seja, considerando o processo com captura de CO_2 por CaO. As linhas tracejadas pretas são referes à fração molar de H_2 (em uma base seca e livre de inertes) em equilíbrio em um sistema convencional sem captura de CO_2 (pós-ruptura).

Para o catalisador Ni/AlCa, o período de pré-ruptura durou 42 min com fração molar média de H_2 de 94,0%. À medida que a reação progredia, o adsorvente começou a saturar e, consequentemente, houve diminuição da composição de H_2 e aumento das frações de CO e CO_2. Após 56 min, com saturação completa de CaO, o sistema entrou no período de pós-ruptura, onde o processo de reforma prosseguiu de forma convencional. Após 10 ciclos, o período de pré-ruptura foi reduzido para 14 min, provavelmente devido à sinterização e perda da capacidade de captura de CO_2, mas a composição de H_2, CO, CH_4 e CO_2 permaneceu próxima às do 1º ciclo, mantendo a estabilidade catalítica. O catalisador NiCo/AlCa mostrou um desempenho semelhante durante SESR, com um período de pré-ruptura de 35 min no 1º ciclo e uma fração molar média de H_2 = 93,50%. No 10º ciclo, o catalisador permaneceu estável com um período de captura de 14 min.

Em comparação com os outros catalisadores, NiCu/AlCa mostrou desempenho inferior na reforma com uma fração molar média de H_2 ~ 88% na pré-ruptura tanto no 1º quanto no 10º ciclo. Os resultados de tempo pré-ruptura são semelhantes aos de NiCo/AlCa, 35 min no 1º ciclo com uma redução para 14 min no 10º ciclo. A menor fração de H_2 pode ser atribuída à maior fração de CH_4 ~ 12,60% presente durante todo o período de reação do catalisador NiCu/AlCa como resultado da menor capacidade de ativação da ligação C-H por Cu e, consequentemente, da menor extensão da reação de reforma a vapor de metano a 500 °C (Liu *et al.* 2017; Carrero *et al.* 2007).

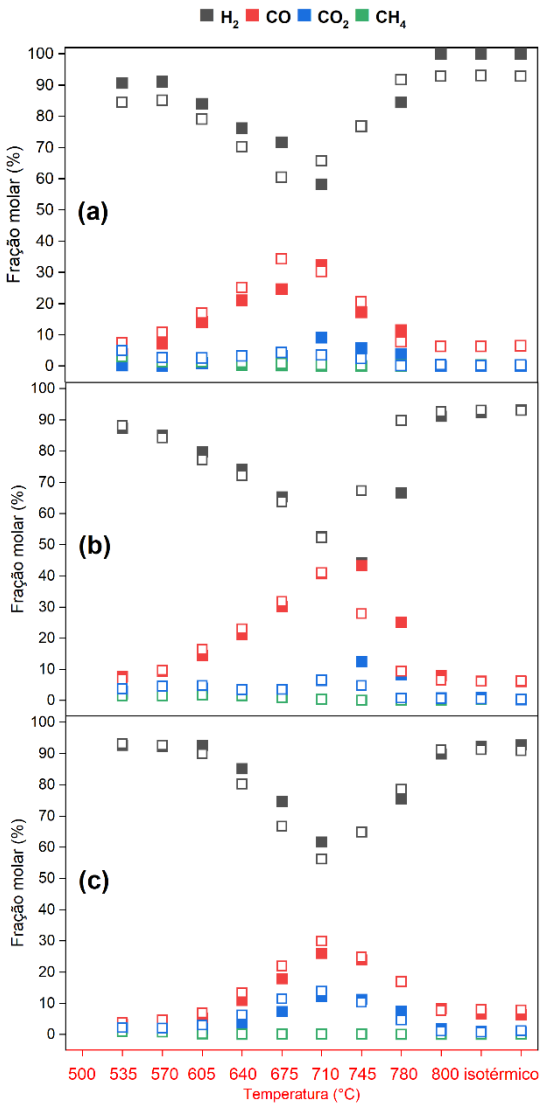
De forma geral, a redução do tempo de pré-ruptura ao longo dos ciclos é um fenômeno atribuído à sinterização das partículas adsorventes, o que leva a uma menor capacidade de captura de CO_2 (Dang *et al.* 2020). Essa redução foi perceptível tanto nos ensaios catalíticos quanto nos ciclos de carbonatação/regeneração.

Embora o catalisador contendo cobre tenha apresentado uma menor produção de H_2, e o catalisador contendo cobalto não tenha desempenhado um papel significativo nos processos de reforma, seus efeitos foram

observados no desempenho do catalisador na promoção da reação rWGS. Durante a regeneração do catalisador, Figura 8, a temperatura do reator foi elevada para 800 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, com fluxo de Ar a 100 mL/min e de H_2 a 10 mL/min.

Nos primeiros minutos da reação, a fração de H_2 foi maior que 90%, enquanto a de CH_4, CO e CO_2 foram muito baixas, devido à lenta cinética de decomposição do carbonato em temperaturas abaixo de 600 °C (Yang *et al.* 2021). A hidrogenação de CO_2 para CH_4 foi observada entre 500-650 °C com fração molar de CH_4 < 3,25%, e com valores desprezíveis a partir desta temperatura.

Figura 8 - Fração molar de produtos (base seca e livre de inertes) da rWGS (a) Ni/AlCa, (b) NiCo/AlCa e (c) NiCu/AlCa; (quadrados fechados do 1º ciclo e quadrados abertos do 10º ciclo).



À medida que a temperatura aumenta, a conversão de CO_2 em CO também aumenta, uma vez que a reação rWGS é endotérmica e favorecida em temperaturas mais altas.

A maior produção de CO foi obtida a 710 °C para todos os experimentos. Em temperaturas acima de 600 °C, além da maior liberação de CO_2 devido à decomposição do $CaCO_3$, a seletividade para CO é maior em comparação ao CH_4. Essa maior seletividade pode ser explicada pela inversão das constantes de equilíbrio, uma vez que o K_{eq} da reação rWGS é maior que o K_{eq} da reação de metanação nessa temperatura (Shao *et al.* 2021).

A conversão de CO_2 foi maior que 80% em todos os ciclos, exceto para o catalisador NiCu/AlCa (75,4%), com seletividade maior que 95% mostrando a atividade e estabilidade do catalisador. Embora a conversão de CO_2 tenha sido menor para o catalisador NiCu, a seletividade de CO foi maior (98,6%) em relação ao catalisador Ni e NiCo. Isso está relacionado à configuração eletrônica do Cu, apresenta menor interação com H_2 e conversão de CO_2, mas adicionando seletividade para formação de CO (Choi *et al.* 2024). Em geral, os catalisadores contendo Co apresentaram menores razões molares H_2/CO quando comparados aos catalisadores Ni e NiCu. Essa menor razão H_2/CO é possivelmente devido ao maior consumo de H2 pelos catalisadores Co, que apresentam maior estado de oxidação por serem mais oxofílicos ($Co^{3+} \rightleftharpoons Co^{2+} \rightleftharpoons Co^0$) (Wittich *et al.* 2020).

CONCLUSÃO

Aqui, relatamos catalisadores de Ni/AlCa modificados com Co e Cu para a reforma a vapor do etanol com captura de CO_2 para produção de H2 e conversão de CO_2 em gás de síntese. Todos os catalisadores apresentaram conversão de etanol maior que 99% e um tempo de pré-ruptura de 14 min após 10 ciclos mostrando a estabilidade do material. A fração molar de H_2 foi maior que 93% para catalisadores de Ni/AlCa e NiCo/AlCa e ~ 87% para NiCu/AlCa. Embora o catalisador contendo cobre apresentou baixa performance para produção de H_2 e na conversão do CO_2, o catalisador apresentou melhor seletividade em CO de aproximadamente 98%. Dessa forma, os materiais propostos são catalisadores em potencial tanto para a produção de H_2 quanto para a conversão de CO_2 em gás de síntese, sendo capazes de tornar a tecnologia de reforma com captura mais atrativa e economicamente viável.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam sua gratidão à CAPES, CNPq, FAPEMIG e FEQUI/UFU pelos apoios financeiro, estrutural e de bolsas.

REFERÊNCIAS

Aba MM, Sauer IL, Amado NB. International Journal of Hydrogen Energy 2024;57:660–78.

Armutlulu A, Naeem MA, Liu H, Kim SM, Kierzkowska A, Fedorov A. Performance. Advanced Materials 2017;29:1702896.

Carrero A, Calles JA, Vizcaíno AJ. Applied Catalysis A: General 2007;327:82–94.

Chen C-H, Yu C-T. International Journal of Hydrogen Energy 2022;47:2412–22.

Choi Y, Sim GD, Jung U, Park Y, Youn MH, Chun DH. Chemical Engineering Journal 2024;492:152283.

Dang C, Long J, Li H, Cai W, Yu H. Chemical Engineering Science 2021;230:116226.

Dunstan MT, Donat F, Bork AH, Grey CP, Müller CR. Chem Rev 2021;121:12681–745.

El-Shafie M, Kambara S, Hayakawa Y. JPEE 2019;07:107–54.

Gac W, Zawadzki W, Kuśmierz M, Słowik G, Grudziński W. Applied Surface Science 2023;631:157542.

Jin X, Shen J, Yan W, Zhao M, Thapa PS, Subramaniam B. ACS Catal 2015;5:6545–58.

Jing J-Y, Liu L, Xu K, Li W-Y. International Journal of Hydrogen Energy 2023;48:2558–70.

Krödel M, Landuyt A, Abdala PM, Müller CR. ChemSusChem 2020;13:6259–72.

Lin J-H, Biswas P, Guliants VV, Misture S. Applied Catalysis A: General 2010;387:87–94.

Liu L, Hong D, Wang N, Guo X. International Journal of Hydrogen Energy 2020;45:34449–60.

Liu Z, Lustemberg P, Gutiérrez RA, Carey JJ, Palomino RM, Vorokhta M. Angew Chem Int Ed 2017;56:13041–6.

Ma X, Li Y, Huang X, Feng T, Mu M. Process Safety and Environmental Protection 2021;155:325–42.
Ranjekar AM, Yadav GD. Ind Eng Chem Res 2023;62:1806–18.

Rosha P, Ali FM, Ibrahim H. Can J Chem Eng 2023;101:5498–518.

Shao B, Hu G, Alkebsi KAM, Ye G, Lin X, Du W. Energy Environ Sci 2021;14:2291–301.

Shao B, Zhang Y, Sun Z, Li J, Gao Z, Xie Z. Green Chemical Engineering 2022;3:189–98.

Shokrollahi Yancheshmeh M, Radfarnia HR, Iliuta MC. Chemical Engineering Journal 2016;283:420–44.
Teixeira P, Bacariza C, Correia P, Pinheiro CIC, Cabrita I. Energies 2022;15:4039.

Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J. Pure and Applied Chemistry 2015;87:1051–69.

Wang Y, Zhou H, Yao D, Olguin G, Ding H, Qu B. Journal of Cleaner Production 2024;446:141397.
Wittich K, Krämer M, Bottke N, Schunk SA. ChemCatChem 2020;12:2130–47.

Yang Y, Li Y, Yan X, Zhao J, Zhang C. Energies 2021;14:6847.

Zainal BS, Ker PJ, Mohamed H, Ong HC, Fattah IMR, Rahman SMA. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2024;189:11394.

Zhu T, Song H, Li F, Chen Y. Catal Lett 2021;151:1670–82.

ANÁLISE DO PRÉ-TRATAMENTO ORGANOSSOLVE COM GLICERINA BRUTA

[1] Gustavo S. Teixeira, [2] Fernanda C. Monteiro e [3] Ricardo de Reis Soares

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Dotoranda do curso de pós-graduação em Engenharia Química
[3] Professor dos cursos de Graduação e Pós-graduação em Engenharia Química

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: gustavo.teixeira@ufu.br

RESUMO. O mundo está cada vez mais preocupado com os impactos que as tecnologias atuais têm causado ao meio ambiente, o que culminou na colaboração global para a criação de tecnologias sustentáveis e a tão famosa transição energética. Dito isso, a busca por fontes renováveis de energia tem dado espaço à biomassa ligninocelulósica, pois esta possui propriedades de interesse para geração de energia elétrica, fabricação de alimentos e produtos de cuidado pessoal e por sua abundância no território brasileiro. Com isso em mente, este estudo visa o pré-tratamento da biomassa residual de macaúba com o objetivo de promover a sua deslignificação para formação de produtos de valor agregado. Em primeira instância, a biomassa foi submetida a testes de extração para a remoção de impurezas que prejudicam o pré-tratamento organossolve, asim como testes de cinzas e umidade. Em seguida, foi estabelecido um procedimento experimental levando em consideração as variáveis relevantes no processo de pré-tratamento (temperatura, volume e tempo) e as fases líquida e sólida foram armazenadas para posterior análise. Diante disso, este trabalho proporcionou resultados sobre composição da biomassa de macaúba quanto aos teores de umidade, cinzas, extrativos, lignina solúvel e insolúvel, além de oferecer resultados quanto a sua caracterização após o pré-tratamento organossolve, visando indentificar sua eficiência com a utilização de glicerina bruta. O trabalho também nos permitie concluir que a glicerina não se mostra um ótimo canditado para o processo oganossolve devido às porcentagens de rendimento relativamente baixas obtidas nos experimentos. Outrossim, a lignina extraída por extração ácida, também revelou uma pequena quantidade em peso de lignina remanescente no licor negro obtido na filtração da biomassa pré-tratada, o que pode indicar uma deslignificação eficiente da biomassa.

Palavras-Chave: macaúba, tratamento, organossolve, deslignificação, licor negro.

INTRODUÇÃO

Desde o advento da eletricidade, a vida se tornou praticamente inviável sem ela, e com o aumento populacional, o consumo de energia tem se intensificado cada vez mais. Neste cenário, com o objetivo de minimizar os impactos ambientais provocados por fontes de energia não renováveis, cria-se um movimento global de transição energética.

De acordo com o porta-voz do Greenpeace Brasil, Marcelo Laterman afirma que 87% das emissões de gases poluentes que provocaram o aquecimento da temperatura global são oriundas da queima de combustíveis fósseis (Jornal Metrópoles, Letícia Cotta, 2023)

Diante disso, a biomassa de macaúba se destaca devido a sua abundância em território Brasileiro e a sua aplicabilidade tanto para produtos de interesse industrial quanto para usos mais refinados. Além disso, o óleo da palmeira de macaúba apresenta vantagens sobre outras oleaginosas, pois pode produzir até 5 toneladas por hectare de óleo e apresenta alta rentabilidade (Barros, 2021).

Entretanto, a biomassa lignocelulósica não pode ser utilizada in natura, devido uma série de problemas que inviabilizam seu uso. Para solucionar esses problemas, é necessário aplicar tratamentos com a finalidade de melhorar o aproveitamento dessa matéria-prima (Araújo, *et al.* 2021). Processos térmicos e químicos têm sido utilizados dependendo da natureza da biomassa.

Sendo assim, o objeito principal deste trabalho é avaliar diferentes parâmetros, como temperatura, concentração e tempo no pré-tratamento organossolve, utilizando a glicerina bruta como solvente, visando a deslignificação da biomassa lignocelulósica.

METODOLOGIA

Caracterização da biomassa *in natura* quanto à

sua composição.

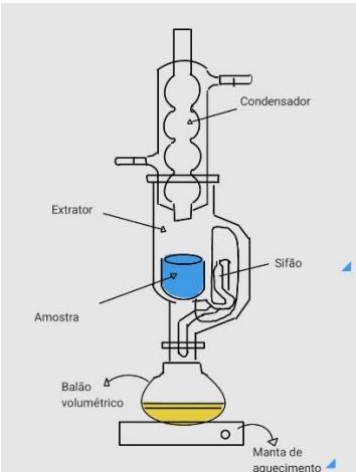
Os procedimentos adotados para a caracterização da biomassa *in natura* quanto à sua composição foram a determinação do teor de umidade, seguindo a norma T264 om-88 adaptada (TAPPI, 19996), determinação do teor de cinzas conforme a norma T211 om-02 adaptada (TAPPI, 2002), determinação dos teores de celulose e hemicelulose, determinação do teor de extrativos e por fim a determinação dos teores de lignina solúvel e insolúvel conforme as normas TAPPI T13m-54 e TAPPI UM-250 (para lignina solúvel), e a norma T222 om-98 (TAPPI, 1999) adaptada (para lignina insolúvel.

Determinação do teor de extrativos

Os extrativos representam compostos solúveis presentes na biomassa que podem interferir em sua conversão em produtos de interesse industrial, tais como açúcares, resinas, ceras e outros compostos.

Para a realização desta etapa, utilizou-se a norma T204 cm-97 adaptada (tappi, 2007). Como solvente, utilizou-se 200 mL de acetona grau P.A (99% de pureza), extrator Soxhlet, sendo este acoplado a um balão volumétrico de fundo redondo com capacidade 500 mL e papel filtro qualitativo. O sistema foi montado junto a uma manta de aquecimento conforme explicita a Fɨgura 1:

Figura 1: sistema de remoção de extrativos



Fonte: Gustavo Spini Teixeira

Primeiramente, criou-se pequenos cartuchos com grampo e papel filtro qualitativo. Em seguida, preencheu-se os cartuchos com o máximo de biomassa livre de umidade possível, com o papel filtro previamente tarado. As massas foram pesadas em balança analítica e anotadas para posteriores cálculos.

Uma vez prontas as amostras, foram adicionadas esferas de vidro ao balão volumétrico até cobrir seu fundo, e em seguida preencheu-se com 200 mL de acetona pura. Então, montou-se o sistema conforme a figura numéro 1, com os cartuchos inseridos no inerior do extrator respeitando a altura do sifão sem ultrapassá-la. O processo de extração foi mantido por 4 horas a temperatura constante afim de que os ciclos fossem concluídos devidamente.

Após isso, as amostras foram removidas do extrator e colocadas para secagem na estufa a 100°C, e posteriormente realocadas a um dessecador até atingir temperatura ambiente. Em seguida, a massa de biomassa livre de extrativos foi pesada e o teor de extrativos fo calculado a partir da Equação1:

$$Extrativos\ (\%) = \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} x100 \qquad (1)$$

Pré-tratemento Organossolve

O pré-tratamento organossolve se trata de um tratamento químico da biomassa responsável por promover sua deslignificação, afim de que a mesma possa ser utilizada para geração de novos produtos (Lima, 2019). Para tal, foi estabelecido um planejamento experimental que visa a verificação das variáveis significativas no processo de pré-tratamento, como o tempo de reação (em minutos), a temperatura (em graus celsius) e a concentração de solvente/água (em porcentagem).

O planejamento experimental foi organizado conforme demonstrado na Tabela 1:

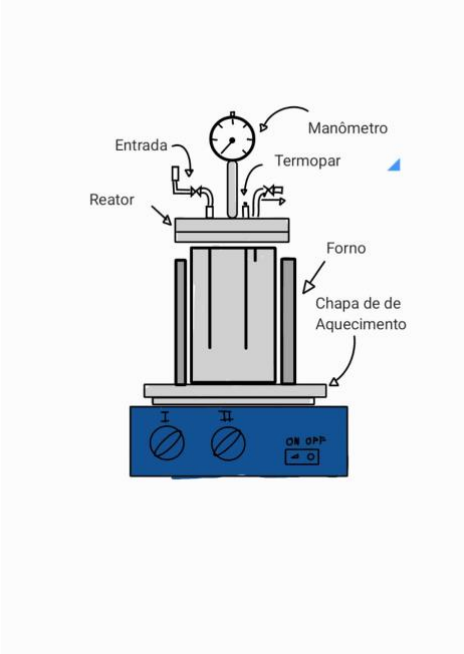
Tabela 1: Planejamento experimental do Pré-tratamento Organossolve

Experimento	Temperatura	Tempo	Concentração
1	180 (-1)	60 (-1)	40 (-1)
2	220 (1)	60 (-1)	40 (-1)
3	180 (-1)	240 (1)	40 (-1)
4	220 (1)	240 (1)	40 (-1)
5	180 (-1)	60 (-1)	80 (1)
6	220 (1)	60 (-1)	80 (1)
7	180 (-1)	240 (1)	80 (1)
8	220 (1)	240 (1)	80 (1)
9	200 (0)	150 (0)	60 (0)
10	200 (0)	150 (0)	60 (0)
11	200 (0)	150 (0)	60 (0)

Fonte : Gustavo Spini Teixeira

Para cada um dos experimentos, foram pesadas 5 gramas de biomassa livre de umidade. Em seguida, a biomassa foi depositada dentro de um reator do tipo batelada junto a um agitador magnético para que a reação fosse agitada durante todo o seu processo. Após isso, adicionou-se solução de água e glicerina com as concentrações referentes a cada experimento conforme mostrado na Tabela 1 . Logo em seguida, um anel de vedação foi colocado no reator para manter a pressão, e parafusou-se em movimentos cruzados até que o reator ficasse devidamente preso. Feito isso, o sistema foi montado conforme a Ffigura 2:

Figura 2- Reator Batelada



Fonte: Gustavo Spini Teixeira

Após a realização do pré-tratamento, a amostra foi filtrada e a fração líquida obtida (licor negro) foi armazenada em frascos envoltos em paple alumínio para evitar fotodegradação. Após isso a fase sólida foi lavada com 50 mL de solução de NaOH (1% p/p) visando a remoção da glicerina remanescente e resíduos de lignina.

A fase sólida foi armazenada em estufa a 100 °C e posteriormente pesada para o cálculo do rendimento do pré-tratemento.

Caracterização do Pré-tratamento Organossolve

Para a etapa de caracterização, foram analisadas individualmente ambas as fases obtidas do pré-tratamento (líquida e sólida).

Em primeira instância, efetuou-se a análise do licor negro. O procedimento adotado envolveu a pesagem de aproximadamente 5 gramas de licor negro em tubos de plástico devidamente numerados de 1 a 4. Após a adição da massa de licor negro, foi adicionado 10 mL de uma solução de HCl 0,3 mols. Após isso, os frascos foram devidamente tampados e colocados em uma centrígua, onde foram agitados pr 40 minutos a uma rotação de 4000 rpm (rotações por minuto). Feito isso, as amostras foram deixadas em resfriador por 12 horas, e dpois levadas a mufla por 4 horas a 50 °C.

Após o término do experimento, as amostras tiveram sua massas pesadas e anotadas para determinar a lignina exraída de cada pré-tratamento, conforme o procedimento utilizado por Romani et al. (2016).

Em seguida, foi feita a análise do rendimento do pré-tramento organossolve através dos dado obtidos da massa inicial de biomassa inserida no reator batelada e a massa final pós organossolve.

O rendimento foi calculado através da Eequação (2):

$$Rendimento\ (\%) = \frac{M_f}{M_i} * 100 \qquad (2)$$

AVANÇOS

Os resultados obtidos dos teores de umidade, cinzas, lignina, celulose e hemicelulose foram dispostos na tabela 2 (Monteiro, 2024):

Tabela 2: Caracterização da biomassa *in natura* qaunto aos teores de cinzas extrativos, lignina, celulose e hemicelulose.

Componentes	Cinzas (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Extrativos (%)
Mesocarpo (torta)	2,66	6,91	13,83	2,62	71,96
Mesocarpo (torta) Sem óleo	6,9	15,54	33,42	9,37	34,15

Fonte: Monteiro, 2024

Por conseguinte, para a realização dos pré-tratemtnos organossolve, fez-se necessário a ralização de mais extraçãoes de óleo de biomassa *in natura* para que ela estivesse livre de umidade e outros compostos que atrapalhassem o tratamento.

Sendo assim, os dados das massas de macaúba *in natura*, dos papéis filtro e das massas finais foram anotados e uitilizados para efutuar-se o cálculo da porcentagem de extrativos encontradas

em cada processo conforme demonstrado na tabela 3:

Tabela 3: Dados dos processos de extração de óleo da biomassa de macaúba.

	Biomassa (g)	Biomassa + papel filtro (g)	Biomassa + papel filtro seco (g)	Biomassa livre de óleo	Extrativos (%)
1	7,0616	8,1396	3,6970	2,6190	0,6291
	7,0141	8,1549	3,8351	2,6906	0,6164
	7,0211	8,1619	3,8859	2,7451	0,6168
2	5,2219	6,3336	3,1216	2,0099	0,6151
	5,6480	6,7597	3,3139	2,2013	0,6103
3	5,3896	6,5557	3,4963	2,3302	0,5676
	5,0677	6,3128	3,1768	1,9317	0,6189
4	5,4640	6,6657	3,6009	2,3992	0,5609
	5,2968	6,5316	3,4944	2,2596	0,5734
5	5,1648	6,0720	2,9793	3,0927	0,4012
	4,6387	5,4504	2,6674	1,8274	0,6061
6	5,6428	6,4121	3,1712	2,4019	0,5743
	4,5720	5,3837	2,6117	1,8000	0,6063
7	5,2345	6,5678	4,4235	3,3298	0,6125
	5,1234	6,4567	4,3123	3,2124	0,6019
8	5,0678	6,3945	4,2437	3,1564	0,6073
9	8,8089	9,8990	5,1566	4,0658	0,5384
	7,7201	8,8174	4,5604	3,4631	0,5514
	4,1897	5,0418	2,6405	1,7884	0,5731
10	5,6428	6,4121	3,1712	2,4019	0,5743
	4,5720	5,3837	2,6117	1,8000	0,6063
11	5,1648	6,0720	2,9793	2,0721	0,5988
	4,6387	5,4787	2,6674	1,8274	0,6060

Fonte: Gustavo Spini Teixeira

A partir da Tabela 3, foi possível analisar de forma geral a porcentagem de extrativos presentes na biomassa de macaúba, assim como a eficiência da acetona como solvente para sua extração. Igualmente, a partir de um panorama geral, foi possível efetuar o cálculo da média de porcentagem de extrativos obtidos ao longo do tempo. Sendo assim, a média encontrada foi de aproximadamente 63,75% de teor de extrativos.

Por conseguinte, obteve-se os resultados do rendimento dos pré-tratamento organossolve, seguindo o planejamento experimental evidenciado na Tabela 1. O cálculo do rendimento foi feito conforme a equação 1, entretanto vale observar que o cálculo realizado para as corridas de 1 a 6 foram aproximados, visto que as massas iniciais não foram anotadas. Os resultados foram dispostos na tabela 4:

Tabela 4: Resultados dos rendimentos do pré-tratamento Organossolve

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo de Reação (min)	Concentração Glicerina/água (%)	Rendimento (%)
1	180 (-1)	60 (-1)	40 (-1)	52,324
2	220 (1)	60 (-1)	40 (-1)	53,316
3	180 (-1)	240 (1)	40 (-1)	48,966
4	220 (1)	240 (1)	40 (-1)	46,346
5	180 (-1)	60 (-1)	80 (1)	56,4
6	220 (1)	60 (-1)	80 (1)	40,844
7	180 (-1)	240 (1)	80 (1)	48,645
8	220 (1)	240 (1)	80 (1)	40,606
9	200 (0)	150 (0)	60 (0)	43,768
10	200 (0)	150 (0)	60 (0)	49,726

Fonte: Gustavo Spini Teixeira

Conforme demonstrado na Tabela 4, as porcentagens de rendimento do pré-tratamento organossolve, apontam para uma provável ienficiência da glicerina bruta como solvente, ao demonstrar valores entre 40% e 56% de rendimento.

Em seguida, após a análise do rendimento do pré-tratamento, deu-se início a etapa de caracterização da biomassa pré-tratada.

Confrome a metodologia, durante a filtração da biomassa pós organossolve, obteve-se tanto a fase sólida, quanto a fase líquida. A fase líquida, por sua vez, foi armazenada em frascos envoltos em alumínio e armazenadas em freezer para posteiores análises.

Estas amostras de licor negro, foram submetidas a um processo de extração ácida, utilizando-se 5 gramas de licor negro e 10 mL de uma solução de HCl 0,3M, e submetidos a centrígua por 40 minutos a 4000 rpm.

Após a realizaçãos dos experimentos, as massa finais de lignina rsidual forama anotadas na tabela 5:

Tabela 5: Resultados da análise do licor negro (massas obtidas da extração ácida)

Pré-tratamentos	Massa encontrada (g)
1	0,1103
2	0,1435
3	0,7293
4	0,2574
5	0,2682
6	0,4067
7	0,5379
8	0,4192
9	0,9592

Fonte: O Autor

PRÓXIMOS PASSOS

Como próximas etapas a serem realizadas para a análise completa da eficiência da glicerina bruta no pré-tratamento organossolve da macaúba, tem-se a realização da extração ácida do licor negro das amostras 10 e 11, e o pré-tratamento organossolve número 11.

Por conseguinte, faz-se necessária realização dos cálculos de deslignificação promovida pelo pré-tratamento, análise de teores de celulose e hemicelulose via cromatografia líquida de alta performance (HPLC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Epectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e por fim, a análise de difração de raio-X (DRX) visando a identificação das fases cristalinas da fase sólida.

CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos até o momento, foi possível concluir que a biomassa de macaúba estudada apresenta teores significativos de extrativos, conforme a Tbela 3, o que pode vir a ser um problema para o apoveitamento da biomassa, mas pode ser amenizado pelo processo de remoção de extrativos uilizando acetona pura.

Outrossim, o método de tratamento químico

denominado organossolve não se mostrou muito eficiente, pois conforme os dados obtidos na Tabela 4, os rendimentos são relativamente baixos o que indica que a utilização de glicerina bruta como solvente não é a melhor alternativa, fazendo-se necessária a busca por outro solvente orgânico.

Além disso, pôde-se observar que a quantidade de lignina extraída em cada experimento realizado até o momento, não foi muito significativa, o que pode implicar em uma deslignificação bem sucedida da biomassa durante o pré-tratamento, conrome evidencia a tabela 5.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CAPES, FAPEMIG, INOCAS, a Unversidade Federal de Uberlândia.

NOMENCLATURA

E : teor de extrativos [%]

M_f: Massa final [g]

M_i: Massa inicial [g]

R : rendimento do pré-tratamento [%]

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A; BATISTA, A; FERREIRA, I; GONDIM, A. Pré-tratamentos de Biomassa Ligninocelulósica para obtenção de biocombustíveis: Revisão Bibliográfica, 2021.

ASTM D1105-84. Method for Preparation of Extractive-Free Wood. In 1993 Annual Book of ASTM Standards, Volume 04.09. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

ASTM E1755-01. Standard Method for the Determination of Ash in Biomass In 2003 Annual Book of ASTM Standards, Volume 11.05. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, International.

BARROS, T; JARDINE, J. Macaúba. 2021. https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/biodiesel/materias-primas/macauba.

COTTA, L. 2023. Afinal, o que são combustíveis fósseis e como afetam o meio ambniente? Metrópoles.https://www.metropoles.com/brasil/afinal-o-que-sao-combustiveis-fosseis-e-como-afetam-o-meio-ambiente.

CELENTE, V; PERERIRA, T; ROCHA, G; SILVA, A; SILVA, E; VICENTE, V. Caracterização Química De Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar, 2019.

GOUVEIA, E.R. et al., 2009. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. Química Nova. 32, pp. 1500-1503.

HYMAN, D., et al., 2007. Determination of Acid Soluble Lignin Concentration Curve by UV-Vis Spectroscopy. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-13.

LIMA, I. Pré-tratamento Organossolve da Biomassa de Eucalipto Utilizando Glicerina Bruta, 2019.

MONTEIRO, F., et al., 2024. Brazilian Bioenergy Science and Technology Conference (BBEST). High delignification yield of Macauba for EtOH-2G production by solvolysis process.

SLUITER, A., et al., 2005a. Determination of Ash in Biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-8.

SLUITER, A., et al., 2005b. Determination of Extractives in Biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-12.

SLUITER, A., et al., 2005c. Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-12.

SLUITER, A., et al., 2005d. Determination of Total Solids in Biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-6.

SLUITER, A., et al., 2005. Preparation of Samples for Compositional Analysis. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-12.

SLUITER, A., et al., 2008. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 1-16, 2008.

SLUITER, J.B. et al., 2016. Evaluation of Brazilian Sugarcane Bagasse Characterization: An Inter-laboratory Comparison Study. Journal of AOAC International, 99(1):7.

IMPREGNAÇÃO DE TIO_2 NOS FILAMENTOS DE SUPORTE POROSO DE ALUMINA

Sara Adrissa B. Simões[1*], Antônio Otávio T. Patrocínio[2], Miria H. M. Reis[3]

[1] Discente do curso de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ)
[2] Professor do Instituto de Química (IQUFU)
[3] Professor do Departamento de Engenharia Química (PPGEQ)

[1,2] Endereço dos autores (ex: Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: sara.simoes@ufu.br

RESUMO. A qualidade do ar vem decaindo devido às atividades antropogênicas. Compostos orgânicos voláteis (COVs), em altas concentrações, causam efeitos nocivos à saúde. A fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2) é um método promissor para redução desses compostos. Este trabalho avaliou a eficiência fotocatalítica do TiO_2 comercial (P25) imobilizado em fibras ocas de alumina na degradação do acetaldeído gasoso (CH_3CHO). As fibras foram fabricadas por inversão de fase/sinterização, e o TiO_2 foi depositado por imersão assistida a vácuo. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS) mostraram que as partículas de TiO_2 ficaram majoritariamente retidas na superfície externa das fibras, sem adentrar significativamente nos poros. Estudos futuros utilizarão partículas menores de TiO_2 para melhorar o aproveitamento da área superficial do suporte.

Palavras-Chave: fibras, degadação, acetaldeído, fotocatálise.

INTRODUÇÃO

A qualidade do ar tem sido um desafio na sociedade moderna, especialmente em razão do avanço da industrialização e do uso de fontes de energia não renováveis. Diante desse cenário, uma medida eficaz seria a remoção de compostos orgânicos voláteis (COVs), devido aos seus efeitos negativos à saúde humana em casos de exposição prolongada, como, por exemplo, a síndrome do edifício doente (Demeestere *et al*., 2007).

Embora exista uma ampla variedade de tecnologias tradicionais para a redução desses compostos, como métodos fisico-químicos e biotecnológicos, todos apresentam desvantagens e limitações como foi relatado por Moulis e Krýsa (2013).

Um método alternativo que tem promovido à sustentabilidade ao longo prazo e eficiência na remoção dos poluentes, são os Processos Oxidativos Avançados (POA) que formam espécies reativas, como os radicais hidroxila (•OH), que são agentes altamente oxidantes, capazes de degradar e mineralizar compostos orgânicos prejudiciais ao meio ambiente (VIEIRA *et al*., 2021; COSTA, 2018).

Conforme Vieira *et al*. (2021), a aplicação do POA que tem gerado interesse na comunidade científicas é a fotocatálise heterogênea, especialmente utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) que possui estabilidade química, fácil obtenção, baixo custo, atoxicidade, alto fotossensibilidade, dispensa o uso de reagentes coadjuvantes, valor de "band-gap" ideal para faixa ultravioleta do espectro solar, bem como, empregabilidade à temperatura e pressão ambiente (SCHNEIDER, 2014; COSTA, 2023).

A aplicação prática desse método requer a imobilização do catalisador em um suporte, pois isso reduz a deterioração física do catalisador devido às condições ambientais (fluxo de ar, pressão mecânica, etc.), além de garantir um bom desempenho a longo prazo (WOOD *et al*., 2020). Deve-se considerar um método de imobilização e um suporte que não alterem a capacidade fotocatalítica do sistema, que proporcionem boa adesão das partículas ao material de suporte, que utilizem a área de superfície desejada por completo e que sejam compatíveis com a aplicação ambiental pretendida (ÂNGELO *et al*., 2013).
Materiais porosos podem ser utlizados como suporte/imobilizador, como por exemplo, as membranas. A classificação desse material pode ser avaliada com base na morfologia, no tipo de material e na geometria. Dentre as classificações existentes, as fibras ocas de cerâmica se destacam por apresentarem elevada estabilidade química e térmica, resistência a altas pressões, facilidade de limpeza e, devido a sua geometria, possui uma extensa área superficial (Ferreira *et al*., 2021; Terra *et al*., 2018).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a deposição do TiO_2 comercial P25 (fotocatalisador) em filamentos de suporte porosos de alumina para posteriormente realizar testes de de degradação de COVs, como o acetaldeído

gasoso (CH_3COH).

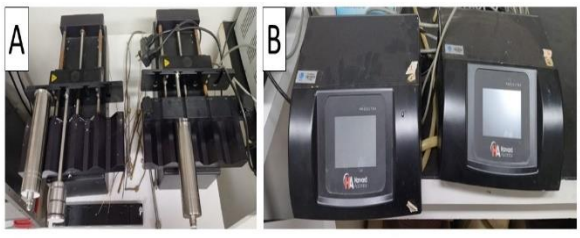
METODOLOGIA

Fabricação das fibras ocas

Os substratos de fibra oca de cerâmica foram fabricados utilizando a técnica de inversão de fases/sinterização descrita por Terra *et al*. (2016), com algumas modificações. Tipicamente, a suspensão cerâmica foi composta por 58% de alumina, 36,1% de solvente Dimetilsulfóxido (DMSO), 0,4% de Arlacel P135 e 5,5% de polímero Poli(étersulfona) (PES) (COSTA *et al.,* 2023). Inicialmente o polímero foi dissolvido no DMSO, seguido da adição de alumina à mistura. A solução foi agitada em um moinho de bolas por 48 h e após a adição do aditivo o processo de homogeneização foi mantido pelo mesmo período. Em seguida, a solução foi desgaseificada sob uma bomba de vácuo (-700 mmHg) para remover as bolhas de ar, antes de prosseguir para a etapa de extrusão (TERRA *et al*., 2018). Outros materiais cerâmicos poderão ser utilizados para fabricação das fibras em substituição à alumina, tais como caulim, bauxita, dolomita, entre outros.

A extrusora possui dois orifícios concêntricos, sendo: o orifício interno, com diâmetro de 1,2 mm, por onde flui o coagulante (DMSO) que mantém o lúmen interno da fibra, enquanto, simultaneamente, a suspensão cerâmica foi extrudada pelo orifício externo de 3 mm. Durante o processo, as vazões da suspensão cerâmica e do coagulante interno foram controladas por meio de duas bombas (Harvard Apparatus, modelo XHF), com valores correspondentes de 10 mL min^{-1} e 15 mL min^{-1}, respectivamente (TERRA *et al*., 2018) conforme ilustrado na Figura 1. Após a etapa de extrusão, as fibras foram depositadas em um banho de coagulação contendo água da rede pública, por um período de 24 horas, com o objetivo de assegurar a inversão de fase do polímero (Figura 2).

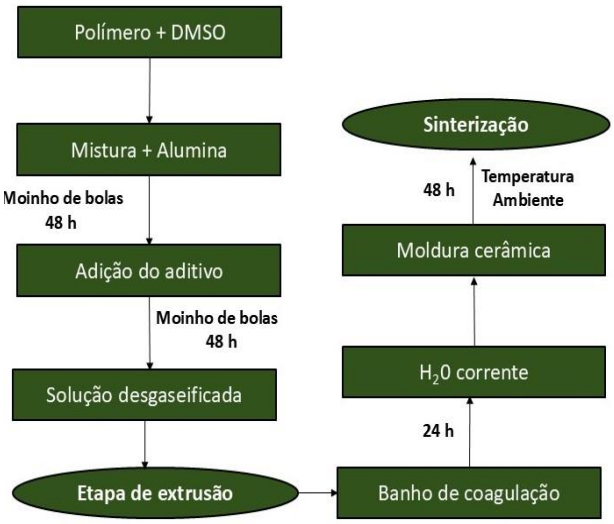
Figura 1 - Processo de extrusão para a produção das fibras: (a) bomba de seringa (b) bombas dosadoras.



.

Previamente à sinterização, as fibras foram retiradas do banho e lavadas com água corrente para remover quaisquer resíduos do coagulante interno. Em seguida, utilizando uma moldura de cerâmica, as fibras foram expostas a temperatura ambiente por 48 h, permitindo que sequem naturalmente (TERRA *et al*., 2018). Por fim, os precursores de fibras foram sinterizados a 1350 °C em um forno tubular (Carbolite, modelo TZF 15). No forno, a rampa de temperatura foi a seguinte: da temperatura ambiente para 300 °C a 1 °C/min, de 300- 600 °C a 2 °C/min, mantendo a 600 °C por 1 h, de 600-1350 °C a 5 °C/min, mantendo a 1350 °C por 5 h, e, finalmente, reduzindo para a temperatura ambiente a 5 °C/min (COSTA *et al*., 2023). A Figura 3 apresenta o processo completo de fabricação das membranas de alumina, conforme foi relatado.

Figura 2 - Etapas de fabricação das membranas de alumina.



Deposição de TiO_2

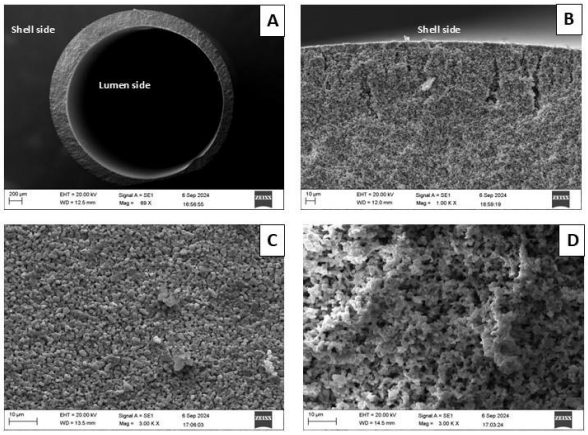
Antes da deposição de dióxido de titânio nas fibras, uma das extremidades foi vedada com fita de Poli(tetra flúor etileno) (PTFE). As partículas de TiO_2 foram depositadas nas fibras a partir de uma dispersão que foi previamente sonicada por 30 min (COSTA *et al*., 2023). O revestimento de TiO_2 na superfície externa da fibra foi aplicado pelo método de imersão assistida a vácuo, conforme sugerido por Aba *et al*. (2015) e Moura Silva *et al*. (2020).

A próxima etapa do projeto consistiu na definição das condições operacionais para os testes fotocatalíticos, incluindo a concentração do acetaldeído (ACE) e do fotocatalisador, a intensidade da luz UV, o tempo necessário para adsorção no escuro e a degradação do ACE, além dos parâmetros para a coleta de dados no cromatógrafo a gás.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

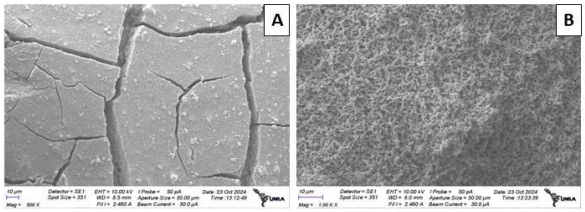
De acordo com a análise MEV, nota-se que a fibra oca de alumina apresenta uma distribuição assimétrica de poros com microvazios em toda a seção transversal (Figura 3), bem como uma rede de poros compactada e uma camada densa semelhante a uma esponja (Figura 3C).

Figura 3 – Morfologia da fibra oca de alumina sem TiO_2, com as escalas: 200 µm para a Membrana inteira (A) e 10 µm para a região transversal (B), parte externa (C) e interna (D).



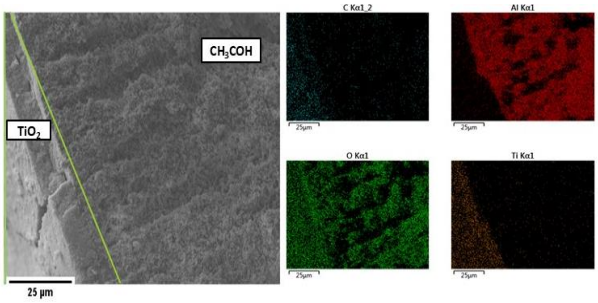
A configuração da membrana proporciona resistência mecânica e uma superfície externa favorável à deposição de nanopartículas, devido à estrutura porosa. Após a deposição das partículas de TiO_2 na fibra (Figura 4), observa-se na casca da membrana (Figura 4-A) uma camada lisa com rachaduras intergranulares entre os grãos de TiO_2. Essas rachaduras apresentam uma propagação descontínua, possivelmente associada ao processo de secagem da membrana com o TiO_2, realizado a 80 °C por 12 horas (COSTA *et al.*, 2023). Na região do lúmen, não foram observadas alterações morfológicas significativas após a aplicação do fotocatalisador (Figura 4-B), mantendo-se os poros com microvazios e sem deposição aparente de TiO_2. A espessura da camada de TiO_2 depositada foi de 9,0 ± 0,5 µm.

Figura 4 – Morfologia da fibra oca de alumina com TiO_2, com escala de 10 µm para as regiões externa (A) e interna (B).



As análises de EDS (Figura 5) mostraram que as fibras são compostas por Al e O. Após a impregnação das partículas de TiO_2 na região externa, observou-se que o catalisador permaneceu predominantemente retido nos invólucros da membrana, embora algumas partículas também tenham sido detectadas ao longo da seção transversal da fibra.

Figura 5 – Imagens EDS da região transversal do suporte de fibra oca de alumina com TiO_2, com escala de 25 µm.



CONCLUSÃO

As análises com TiO_2 (P25) mostraram que as partículas ficaram majoritariamente retidas na parte externa da fibra. Estudos posteriores serão realizados com partículas menores de TiO_2 para verificar se há melhor aproveitamento da área superficial do suporte, bem como para avaliar se a presença das partículas na parte interna das fibras altera o processo fotocatalítico. Após essa etapa do projeto, serão avaliadas as condições operacionais para os testes de degradação do acetaldeído.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPq e CAPES

REFERÊNCIAS

ABA, N. F. D.; CHONG, J. Y.; WANG, B.; MATTEVI, C.; LI, K. Graphene oxide membranes on ceramic hollow fibers–Microstructural stability and nanofiltration performance. Journal of Membrane Science, v. 484, p. 87-94, 2015.

ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NOx abatement. Journal of environmental management, *129*, 522-539, 2013.

COSTA, I. G. F. Desenvolvimento de sistema híbrido de dióxido de titânio e alga chlorella vulgaris

imobilizados em fibra oca de alumina para a redução de cromo(vi) por fotocatálise. 2018. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

COSTA, I. G. F.; RIBEIRO, S. R.; NASCIMENTO, L. L.; PATROCINIO, A. O. T.; CARDOSO, V. L.; BATISTA, F. R.; REIS, M. H. Well-dispersed titanium dioxide and silver nanoparticles on external and internal surfaces of asymmetric alumina hollow fibers for enhanced chromium (VI) photoreductions. Environmental Science and Pollution Research, v. 30, n. 22, p. 62508-62521, 2023.

DEMEESTERE, K.; DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H. Heterogeneous photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: state of the art. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 37, n. 6, p. 489-538, 2007.

DE MOURA SILVA, C. L.; RIBEIRO, S. R. F. L.; TERRA, N. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Improved hydrogen permeation through thin Pd/Al2O3 composite membranes with graphene oxide as intermediate layer. International Journal of Hydrogen Energy, v. 45, n. 43, p. 22990-23005, 2020.

FERREIRA, R. D. S. B.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; DE LUCENA LIRA, H. Membranas de fibra oca de diversos materiais e suas aplicações, Research, Society and Development, v. 10, n. 1, p. e55910111206, 2021.

MOULIS, F.; KRÝSA, J. Photocatalytic degradation of several VOCs (n-hexane, n-butyl acetate and toluene) on TiO2 layer in a closed-loop reactor. Catalysis today, v. 209, p. 153-158, 2013.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHi, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M., BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials. Chemical reviews, v. 114, n. 19, p. 9919-9986, 2014.

TERRA, N. M.; MADRONA, G. S.; FERREIRA, F. B.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. High Performance of Asymmetric Alumina Hollow Fiber Membranes for the Clarification of Genipap (Genipa americana L.) Fruit Extract. Food And Bioprocess Technology, v. 12, n. 1, p. 27-38, 2018.

TERRA, N. M; LEMOS, COT SILVA, F. D; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Characterisation of asymmetric alumina hollow fibres: Application for hydrogen permeation in composite membranes. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 33, n. 3, p. 567-576, 2016.

TRYBA, B.; RYCHTOWSKI, P.; MARKOWSKA-SZCZUPAK, A.; PRZEPIÓRSKI, J. Photocatalytic decomposition of acetaldehyde on different TiO2-based materials: A review. Catalysts, v. 10, n. 12, p. 1464, 2020.

VIEIRA, W. T.; DE FARIAS, M. B.; SPAOLONZI, M. P.; DA SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media–A critical report. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 4, p. 105748, 2021.

WOOD, D.; SHAW, S.; CAWTE, T.; SHANEN, E.; VAN HEYST, B. An overview of photocatalyst immobilization methods for air pollution remediation. Chemical Engineering Journal, *391*, 123490, 2020.

UM ESTUDO DE CASO SOBRE A PRODUÇÃO DE ACETONA A PARTIR DE CASCAS DO OVOS

[1] Víctor Mitleton Herrera e [2] Marcos Antônio de Souza Barrozo

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: victor.herrera@ufu.br

RESUMO. Atualmente com o aquecimento global, a busca por rotas alternativas ao petróleo de produção de combustíveis, solventes e polímeros se tornou necessária. Um solvente que é altamente usado em laboratórios, indústrias e até mesmo no dia a dia é a acetona, que atualmente é produzida pela oxidação do cumeno. A principal desvantagem dessa rota é que para produzir o cumeno são necessários dois reagentes oriundos do petróleo, que são o benzeno e o propeno. Uma forma de produção de acetona que não é dependente do petróleo é através da descarboxilização cetônica do acetato de cálcio, que pode ser obtido através da reação entre o carbonato de cálcio e o ácido acético. O ácido acético pode ser produzido através de fontes renováveis como a fermentação acética do etanol utilizando bactérias do gênero *Acetobacter*. E o carbonato de cálcio é o principal componente de cascas de ovos. Essa reação produz além da acetona óxido de cálcio que pode ser utilizado para sintetizar novamente o acetato de cálcio. Este trabalho terá como objetivo efetuar um estudo de revisão sobre a análise de parâmetros que interferem na eficiência do processo de produção de acetona usando partículas de cascas de ovos

Palavras-Chave: ácido acético, ovos, acetona, cumeno, carbonato de cálcio.

INTRODUÇÃO

Atualmente a diminuição da dependência de produtos de origem petroquímica faz-se necessária, devido principalmente ao aquecimento global, por esse motivo diversas reuniões sobre o tema foram realizadas, sendo a primeira delas a conferência de Estocolmo de 1972 realizada pela ONU (UNITED NATIONS, 2025).

Outras reuniões que também valem a pena ser mencionadas são a Cúpula da Terra também realizada pela ONU em 1992 na cidade do Rio de Janeiro (UNITED NATIONS, 2025). E o Acordo de Paris, realizado em 2015, que estabeleceu como meta manter o aumento da temperatura média global para bem abaixo de 2 °C e buscar esforços para limitar o aumento da temperatura a 1,5 °C acima dos níveis pré-industriais (UNFCCC, 2015).

Ainda assim, hoje em dia diversos produtos são produzidos a partir do petróleo como por exemplo combustíveis, polímeros, solventes, dentre outros produtos têm como origem o petróleo (IRION; NEUWIRTH, 2000). Por essa razão faz-se necessário a busca por outras formas que sejam renováveis e alternativas ao petróleo de produtos como solventes, polímeros e combustíveis.

Um solvente que é amplamente usado tanto em indústrias, laboratórios e até mesmo no dia a dia é a acetona. Dentre seus usos pode-se citar: a fabricação de diversos produtos como por exemplo MMA (metil metacrilato) (monômero do PMMA ou poli metil metacrilato), halofórmios (clorofórmio, bromofórmio e iodofórmio), álcool diacetona, óxido de mesitilo, metil isobutil cetona. A acetona também é usada para limpar vidrarias em laboratórios, como removedores de esmalte a base de acetona, além de servir como solvente em algumas análises, como por exemplo a determinação da concentração de metais pesados como cromo hexavalente, mercúrio e molibdênio em resíduos industriais. Além disso a acetona serve como solvente em algumas sínteses como por exemplo a oxidação de Jones (BOWDEN et al., 1946; JEFFERY; HUTCHISON, 1981; PUBCHEM, 2021; ROOS C; ROOS G, 2015; SIGMA-ALDRISH, 2024).

Existem vários métodos de se produzir acetona, como por exemplo a partir da oxidação do álcool isopropílico na presença de dicromato de potássio e ácido sulfúrico. Entretanto, a forma mais utilizada para produzir acetona é a partir da oxidação do cumeno, ou processo Hock. Esse processo além de produzir a acetona produz o fenol, e é responsável por 95% da produção global de acetona. Anualmente essa rota é responsável pela produção de 6 milhões de toneladas de acetona (FANGER; AMBROZIN, 2017; GUIMARÃES, 2022). O principal problema dessa rota de produção de acetona é que ela é fortemente

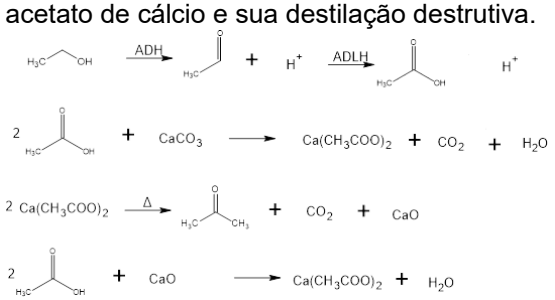
dependente do petróleo, visto que para produzir o cumeno via alquilação de Friedel–Crafts são usados benzeno e propileno, que são dois reagentes que são oriundos do petróleo (VORA et al., 2003). Uma forma alternativa de produção de acetona que não é dependente do petróleo é pela descarboxilização cetônica do acetato de cálcio (RENZ, 2005).

Para produzir acetona utilizando esse método primeiramente é sintetizado o acetato de cálcio através da reação entre o ácido acético e o carbonato de cálcio. Para realizar essa síntese são necessários vinagre, que é uma solução de ácido acético e cascas de ovos, cujo principal componente é o carbonato de cálcio. Após a obtenção do acetato de cálcio é necessário aquecê-lo a temperaturas entre 300 °C e 400 °C, nessa faixa de temperatura ocorre a reação de descarboxilação cetônica do acetato de cálcio. Essa reação tem como produtos a acetona, o óxido de cálcio e o dióxido de carbono (ABBAS et al., 2022; GOODWIN; STERNE, 1920; RENZ, 2005).

Como a acetona apresenta um alto consumo em várias áreas como indústrias, e em laboratórios e produtos do dia a dia, é necessária a busca por produtos de origem renovável para sua produção, visando diminuir a dependência por produtos de origem petroquímica. Esse método mostra-se efetivo nesse quesito pois o óxido de cálcio formado nesse processo pode ser utilizado novamente para se obter acetato de cálcio. Além do fato de que o ácido acético pode ser produzido utilizando fontes renováveis como por exemplo a fermentação acética utilizando bactérias como as bactérias do gênero *Acetobacter*, que têm o poder de transformar o etanol em ácido acético (GOMES et al., 2018).

A reação de descarboxilização cetônica do acetato de cálcio, assim como sua síntese estão representados na Figura 1

Figura 1 - Processo de produção de acetona via oxidação do etanol seguida da síntese do acetato de cálcio e sua destilação destrutiva.



Fonte: GOMES et al., 2018; RENZ, 2005

Este trabalho tem como objetivo efetuar um estudo de revisão sobre a análise de parâmetros que interferem na eficiência do processo de produção de acetona usando partículas de cascas de ovos.

METODOLOGIA

Levantamento de dados

O estudo foi iniciado primeiramente pelo levantamento de dados em artigos, livros e trabalhos já existentes, com o intuito de avaliar a produção de acetona pela descarboxilização cetônica do acetato de cálcio.

Os trabalhos podem ser tanto de revisão bibliográfica quanto experimentais.

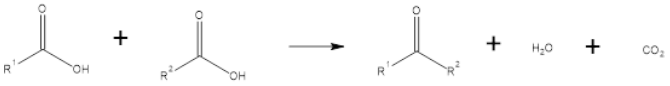
Análise dos dados

A partir dos dados levantados foram analisados parâmetros que interferem no rendimento da produção de acetona por este método como temperatura, granulometria das partículas de cascas de ovos, excesso de ácido acético em relação à base (carbonato de cálcio) ou excesso de base em relação ao ácido acético na síntese do acetato de cálcio.

ESTADO DA ARTE

A descarboxilização cetônica é um tipo de reação química em que ocorre a conversão de duas moléculas de ácido carboxílico com mais de dois átomos de carbono em uma molécula de uma cetona, uma molécula de água e uma molécula de dióxido de carbono. Quando existe no meio reacional apenas um ácido carboxílico haverá a produção de uma cetona simétrica, como por exemplo acetona, pentan-3-ona, ciclopentanona e cetonas de ácidos graxos, porém quando são misturados dois ácidos carboxílicos pode ser gerada uma mistura de três cetonas diferentes. Se houver a mistura de um ácido carboxílico com uma cadeia com dois ou mais carbonos com o ácido fórmico haverá a formação de um aldeído e de CO_2 e água (RENZ, 2005). A descarboxilização cetônica está representada na Figura 2.

Figura 2 - Equação geral da descarboxilização cetônica:



Fonte: RENZ, 2005

A descarboxilização cetônica é um dos tipos de reação química mais antigos que se conhece, visto que a acetona foi sintetizada pela primeira vez em 1606 pelo alquimista alemão Andreas Libavius, e o método para sintetizá-la foi a destilação destrutiva do acetato de chumbo

(LIBAVIUS, 1606; RENZ, 2005).

ABBAS et al. (2022), fizeram experimentos de destilação destrutiva do acetato de cálcio obtido a partir de cascas de ovos e ácido acético glacial e analisou três parâmetros que interferiam no rendimento do processo, que foram a temperatura da destilação destrutiva, o excesso de ácido acético em relação ao carbonato de cálcio e a granulometria das partículas de cascas de ovos utilizadas para sintetizar o acetato de cálcio.

Para avaliar o rendimento da obtenção da acetona em relação à temperatura a granulometria das cascas de ovos foi fixada em 16 mesh e o excesso molar de ácido acético foi fixado em 20%. Temperaturas entre 250 °C e 400 °C foram analisadas e a temperatura de 380 °C foi a que obteve o melhor rendimento pois foram obtidos 71,3653 mL de acetona a partir de 158,17 g de acetato de cálcio, enquanto a temperatura de 250 °C foi a que obteve o pior rendimento, pois foram obtidos foram obtidos 48.4613 mL de acetona a partir de 158,17 g de acetato de cálcio anidro (ABBAS et al. 2022).

Para avaliar o rendimento da obtenção de acetona em relação à granulometria, a temperatura foi fixada em 400 °C e o excesso molar de ácido acético foi fixado em 25%. Foram feitos experimentos analisando granulometrias que variavam de 3 a 18 mesh. O acetato de cálcio obtido a partir de partículas de cascas de ovos com granulometria de 3 mesh foram as que tiveram o pior rendimento, pois foram obtidos apenas 49,2509 mL a partir de 158,17 g de acetato de cálcio anidro, enquanto o acetato de cálcio obtido a partir de partículas de cascas de ovos com granulometria de 16 mesh foram as que tiveram o melhor rendimento, pois foram obtidos 71.3653 mL a partir de 158,17 g de acetato de cálcio (ABBAS et al. 2022).

Para avaliar o rendimento em relação ao excesso de ácido acético, a temperatura foi fixada em 400 °C e a granulometria das cascas de ovos foi fixada em 16 mesh. O intervalo analisado foi de 1% de excesso de ácido acético até 25% de excesso de ácido acético. O melhor rendimento foi também de 71.3653 mL de acetona obtidos a partir de 158,17 g de acetato de cálcio. Esse valor foi atingido com um acetato de cálcio obtido a partir de um excesso molar de 20% de ácido acético. A partir desse valor o rendimento não aumenta com o excesso de ácido acético, ele entra em um platô (ABBAS et al. 2022).

Renz (2005) avaliou o excesso de base e o excesso de ácido em outros processos de produção cetonas. Algo semelhante ocorre na síntese da ciclopentanona a partir do ácido adípico, pois o rendimento da obtenção da ciclopentanona foi diminuindo conforme a porcentagem molar de hidróxido de bário em relação à quantidade estequiométrica de ácido adípico foi aumentando. Sendo que, com 42 % de hidróxido de bário em relação à quantidade estequiométrica de ácido adípico foi obtido um rendimento de 24%. Enquanto que com 21% de hidróxido de bário em relação à quantidade estequiométrica de ácido adípico foi obtido um rendimento de 64%. E com 8,5% de hidróxido de bário em relação à quantidade estequiométrica de ácido adípico foi obtido um rendimento de 75%. Esses experimentos foram realizados a uma temperatura de 350 °C.

RENZ e CORMA, (2004) realizaram experimentos de obtenção da ciclopentanona utilizando carbonato de sódio e ácido adípico. Os experimentos foram realizados utilizando a uma temperatura de 350 °C por um tempo de 3,5 horas. Sendo utilizadas relações molares de carbonato de sódio em relação ao ácido adípico que variavam de 0 até 21%. Sendo que a relação molar de 1,8% foi a que obteve melhor rendimento na obtenção da ciclopentanona, que foi de 83% aproximadamente. Observou-se também que a partir de 3,3% de relação estequiométrica de carbonato de sódio em relação ao ácido adípico o rendimento começou a diminuir abruptamente.

NEUNHOEFFER e PASCHKE, (1939) fizeram um experimento em que foi feita a destilação destrutiva a 430 °C do adipato de bário sem hidróxido de bário presente e obtiveram um rendimento de 84,5%. E foi feito também outro experimento em que foi feita a destilação destrutiva a 325 °C de 10 g de adipato de bário juntamente com 20 g de óxido de bário. Nesse segundo experimento foram obtidos coque com um rendimento de 47% e ciclopenteno com um rendimento de 41%.

LANDOLL e HOLTZAPPLE, (2011) analisaram a decomposição térmica de uma mistura de sais de cálcio de ácidos carboxílicos. Observou-se que como excesso de hidróxido de cálcio houve uma interferência no rendimento da reação para a obtenção de cetonas esperadas. Essa mistura de ácidos carboxílicos foi feita a partir da fermentação da lignocelulose. Foram feitas as análises utilizando as seguintes relações de hidróxido de cálcio e sais de cálcio de ácidos carboxílicos: 0 g de $Ca(OH)_2$/g de sais, 0,000672 g de $Ca(OH)_2$/g de sais, 0,00134 g de $Ca(OH)_2$/g de sais, 0,00461 g de $Ca(OH)_2$/g de sais, 0,0190 g de $Ca(OH)_2$/g de sais, 0,272 g de $Ca(OH)_2$/g de sais e 0,000672 g de $Ca(OH)_2$/g de sais, porém com o $Ca(OH)_2$ fornecido pela Terrabon, Inc.. Os rendimentos para a obtenção de cetonas obtidos foram respectivamente: 91,77%, 94,25%, 89,32%, 87,94%, 86,76%, 81,83% e 88,97%. Ocorreu um aumento de rendimento da amostra com relação 0,00461 g de $Ca(OH)_2$/g de sais em relação a amostra com 0 g de $Ca(OH)_2$/g de sais, pois não

Anais da XXVI JORNEQ | ISSN 2965-095X | 211

tinha hidróxido de cálcio o suficiente para que a reação de formação do hidrocarboneto ocorresse. A partir da amostra com relação 0,00134 g de $Ca(OH)_2$/g de sais houve uma diminuição no rendimento da obtenção de cetonas.

A partir dos dados analisados é possível concluir que há um aumento de produção de cetonas em relação ao aumento do excesso de ácido. Isso ocorre pois o excesso de ácido garante que toda base seja convertida no sal do ácido carboxílico (ABBAS et al., 2022).

Já o excesso de base diminui o rendimento de reações de descarboxilização cetônica, pois podem ocorrer reações paralelas. Dentre os produtos formados dessas reações paralelas estão hidrocarbonetos, cetonas, aldeídos, coque, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, dentre outros. Isso demonstra que o excesso de base pode favorecer o aparecimento de produtos secundários, levando a uma diminuição do rendimento da destilação destrutiva para a obtenção de cetonas. (LANDOLL; HOLTZAPPLE, 2011).

O que pode explicar a presença de alguns dos compostos não esperados por LANDOLL; HOLTZAPPLE, (2011), está o meio básico que pode favorecer reações paralelas como a condensação aldólica seguida da desidratação do aldol. Este fato também pode explicar a formação de algumas cetonas inesperadas. Além disso pode ocorrer formação de hidrocarbonetos que ocorre quando há uma destilação destrutiva de uma mistura de uma base forte com um sal de ácido carboxílico (LANDOLL; HOLTZAPPLE, 2011; MOLDOVEANU, 2019; TROST; FLEMING; HEATHCOCK, 1991; WADE, 2013).

Com relação à temperatura, a queda de rendimento na produção de acetona de 380 °C para 400 °C, observada por ABBAS et al., (2022), pode ser explicada pela possibilidade de a acetona formar radicais livres e aleno ou em radicais de hidrocarbonetos (ADANEZ; DE DIEGO; GARCÍA-LABIANO, 1998; ASMI; LOW, 2014).

Já o aumento da produção de acetona com a diminuição do diâmetro médio das partículas pode ser explicado pelo aumento da área de reação, pois há mais contato entre o carbonato de cálcio e o ácido acético (ABBAS et al., 2022).

CONCLUSÃO

A partir da revisão bibliográfica foi possível concluir que é possível produzir acetona e outros produtos como outras cetonas e seus derivados de forma mais sustentável, diminuindo a dependência do petróleo, que é um recurso não renovável e que na sua extração podem ocorrer vazamentos de óleo, prejudicando o meio ambiente, além de seus derivados contribuírem para o efeito estufa quando são queimados.

O processo de produção de cetonas a partir da descarboxilização cetônica de ácidos carboxílicos mostra-se vantajoso, pois não geram resíduos que são prejudiciais ao meio ambiente, pois o óxido de cálcio que foi gerado no final do processo de destilação destrutiva pode ser usado novamente.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais André Luis Herrera e Ana Cristina Mitleton Herrera.

Aos meus amigos Rodrigo Carrilho da Cunha, Roberto Vargas Chaul, Luiz Felipe de Souza dos Santos, Ruan Arthur de Carvalho, Hugo Astun Lopes e Ana Luísa Gabriel Santos.

Ao meu professor e orientador Marcos Antônio de Souza Barrozo.

REFERÊNCIAS

ABBAS, M. N. et al. Eggshells as a sustainable source for acetone production. Journal of King Saud University - Engineering Sciences, v. 34, n. 6, p. 381–387, 1 set. 2022.

ADANEZ, J.; DE DIEGO, L. F.; GARCÍA-LABIANO, F. Calcination of calcium acetate and calcium magnesium acetate: effect of the reacting atmosphere. 1998.

ASMI, D.; LOW, I. M. Manufacture of graded ceramic matrix composites using infiltration techniques. Em: Advances in Ceramic Matrix Composites. Elsevier Ltd., 2014. p. 109–140.

BOWDEN, K. et al. Researches on acetylenic compounds. Part I. The preparation of acetylenic ketones by oxidation of acetylenic carbinols and glycols. Journal of the Chemical Society (Resumed), p. 39–45, 1946.

FANGER, A.; AMBROZIN, A. Eixo temático: Educação Ambiental Forma de apresentação: Resultado de pesquisa SÍNTESE DA ACETONA COM OXIDANTE AMBIENTALMENTE MENOS AGRESSIVO, 2017.

IRION, W. W.; NEUWIRTH, O. S. Oil Refining. 2000.

GOMES, R. J. et al. Acetic acid bacteria in the food industry: Systematics, characteristics and applications. Food Technology and Biotechnology

University of Zagreb, 1 abr. 2018.

GOODWIN, L. F.; STERNE, E. T. LOSSES INCURRED IN THE PREPARATION OF ACETONE BY THE DISTILLATION OF ACETATE OF LIME, 1920.

GUIMARÃES, G. GUILHERME GUIMARÃES MOREIRA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ACETONA E FENOL, 2022.

JEFFERY, P. G.; HUTCHISON, D. Chromium. Em: Chemical Methods of Rock Analysis. Elsevier, 1981. p. 145–154.

LANDOLL, M. P.; HOLTZAPPLE, M. T. Thermal decomposition of mixed calcium carboxylate salts: Effects of lime on ketone yield. Biomass and Bioenergy, v. 35, n. 8, p. 3592–3603, ago. 2011.

LIBAVIUS, A. Alchymiae. 1606.

MOLDOVEANU, S. C. Pyrolysis of Carboxylic Acids. Em: Pyrolysis of Organic Molecules. Elsevier, 2019. p. 483–553.

NEUNHOEFFER, O.; PASCHKE, P. Uber den Mechanismus der Ketonbildung aus Carbonsauren. 1939.

Methyl isobutyl ketone. PUBCHEM. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-isobutyl-ketone. Acesso em 27 de fev de 2025.

RENZ, M. Ketonization of carboxylic acids by decarboxylation: Mechanism and scope. European Journal of Organic Chemistry, 11 mar. 2005.

RENZ, M.; CORMA, A. Ketonic decarboxylation catalysed by weak bases and its application to an optically pure substrate. European Journal of Organic Chemistry, n. 9, p. 2036–2039, 26 abr. 2004.

ROOS, G.; ROOS, C. Functional Classes II, Reactions. Em: Organic Chemistry Concepts. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 103–149.

Disponível em https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/protocol/chemistry-and-synthesis/reaction-design-and-optimization/cleaning-glassware?srsltid=AfmBOopfmjXzLoo1m6w9PSYQe3LO5Ik56qyacdBjCEejA59vBpGiELzx. Acesso em 27 de fev de 2025.

TROST, B. M.; FLEMING, I.; HEATHCOCK, C. H. COMPREHENSIVE ORGANIC SYNTHESIS Selectivity, Strategy & Efficiency in Modern Organic Chemistry Editor-in-Chief Deputy Editor-in-Chief PERGAMON PRESS OXFORD NEW YORK SEOUL 'TOKYO. 1991.

Disponível em https://www.un.org/en/conferences/environment/stockholm1972. Acesso em 27 de fev de 2025.

Disponível em https://www.un.org/en/conferences/environment/rio1992. Acesso em 27 de fev de 2025.

Disponível em https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement. Acesso em 27 de fev de 2025.

USCG. On Scene Coordinator Report Deepwater Horizon Oil Spill. 2011.

VORA, B. V et al. The alkylations of nitrogen. 2003.

WADE, L. G.. Organic chemistry. [s.l.] Pearson, 2013.

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE CASCAS DE OVO: UMA REVISÃO NARRATIVA

[1] Gabriel H. C. Barthasson, [2] Ana Laura M. Fidelis, [3] Danylo O. Silva e [3] Luiz Gustavo M. Vieira

[1] Discente do curso de Mestrado Acadêmico em Engenharia Química
[2] Discente do curso de Graduação em Engenharia Química
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: barthasson@ufu.br

RESUMO. A produção de ovos no Brasil atingiu um recorde em 2023, gerando um grande volume de resíduos na forma de cascas, cujo descarte pode causar impactos ambientais. Como alternativa sustentável, esses resíduos podem ser reaproveitados devido ao alto teor de carbonato de cálcio, podendo substituir o calcário mineral. Este estudo revisa as aplicações das cascas de ovos, como na correção da acidez do solo e na construção civil. Pesquisas indicam que seu uso na calagem melhora a produtividade agrícola. Na construção, pode estabilizar solos expansivos e reforçar concreto e cerâmicas, reduzindo absorção de água. Embora a produção mundial de ovos não seja suficiente para suprir toda a demanda por compostos de cálcio, a reutilização das cascas representa uma alternativa sustentável, agregando valor à cadeia produtiva e reduzindo resíduos.

Palavras-Chave: resíduos agroindustriais, calcário, aplicação, sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) no ano de 2023 a produção de ovos teve aumento em todo país, somando 5,0 bilhões de dúzias, um novo recorde para a série histórica (IBGE, 2023).

A maior parte da produção, cerca de 99,0%, é destinada ao mercado interno, seja para consumo *in natura* ou para a confecção de produtos industrializados (ABPA, 2024). Esse consumo gera uma grande quantidade de resíduos na forma de cascas, cujo descarte gera impactos negativos para o ambiente, principalmente por causa da película rica em proteínas e outros nutrientes que favorecem atividade microbiana (Vieira *et al.*, 2017).

As cascas representam por volta de 12% da massa total do ovo e são compostas por carbonato de cálcio ($CaCO_3$ – 94%), carbonato de magnésio ($MgCO_3$ – 1%), fosfato de cálcio ($Ca_3(PO_4)_2$ – 1%) e matéria orgânica (4%) (Faridi; Arabhosseini, 2018). O alto teor de $CaCO_3$ indica que, devidamente tratadas e processadas, possam servir como uma alternativa sustentável ao calcário mineral, diminuindo impactos ambientais tanto no âmbito da extração quanto no do descarte de resíduos.

Algumas aplicações do resíduo de cascas de ovo são: correção de acidez de solos, ingrediente em ração animal, catalisador em produção de biodiesel, cerâmica, cimento e tratamento de água (Cree e Rutter, 2015; Rodrigues e Ávila, 2017).

Diante do exposto, este trabalho possui o objetivo de reunir e expor estudos sobre diferentes utilizações desse resíduo, fazendo uma revisão da atual posição dessa área de pesquisa.

METODOLOGIA

O levantamento de artigos e trabalhos foi feito através de agregadores de resultado, como o Google Acadêmico, e diretamente nos sites de editoras, como Elsevier, SciELO Brasil e ACS Publications. Focou-se em publicações da última década, entre 2015 e 2025, buscando trazer informações mais recentes para este trabalho de revisão.

Inicialmente utilizou-se a palavra-chave *"*resíduos de casca de ovo*"* para o início do levantamento dos estudos, depois foram adicionadas palavras-chave específicas para a obtenção de resultados na área de pesquisa desejada, como "calagem" e "correção de acidez" para os trabalhos no uso agrícola; "concreto", "cerâmica" e "estabilização" para os trabalhos na construção civil; além de "biodiesel", "catalisador" e "poluentes".

Os trabalhos encontrados foram agrupados de acordo com a aplicação dos resíduos de casca de ovo. Dentre os artigos levantados durante a busca, dez foram selecionados devido a sua

pertinência ao tema da revisão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A preocupação com desenvolvimento sustentável e reaproveitamento de resíduos é crescente nos últimos anos, com agravamento de crises ambientais acontecendo de forma cada vez mais acelerada. As cascas de ovo podem ser um produto rentável se tratadas, além de contribuir para a diminuição de rejeitos em aterros e complementar a demanda por compostos de cálcio, já que o calcário mineral, principal fonte de $CaCO_3$ na indústria, é um recurso finito extraído por processos de mineração que causam grandes impactos ambientais (Cree; Rutter, 2015). Corroborando as asserções apresentadas, as buscas por estudos na última década indicaram aproximadamente 16.000 resultados relacionados a cascas de ovos e suas aplicações.

Dentre os estudos avaliados, a maioria era do Brasil, com outros trabalhos citados sendo de Canadá, Portugal, Índia, Malásia Oriente Médio. Verificou-se que os temas de estudo mais abundantes em cada região varia de acordo com problemas existentes nesses lugares, como correção de acidez de solo no Brasil.

Observou-se também que, em regiões litorâneas, alguns trabalhos envolvendo o uso de resíduos para produção de $CaCO_3$ sustentável também consideravam os rejeitos da malacocultura: conchas de ostras, mexilhões e mariscos (Lee; Tsai; Chen, 2020; Leite *et al.*, 2023; Lo Monaco *et al.*, 2016).

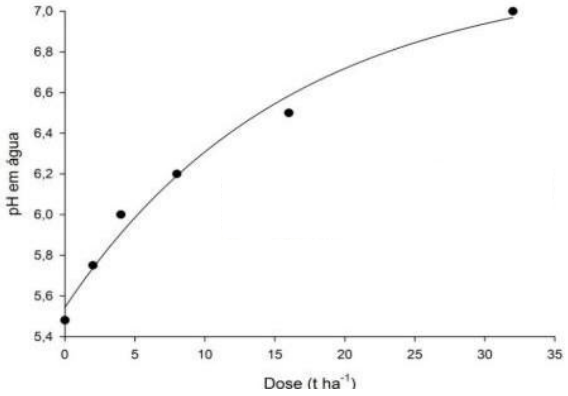
Alguns tópicos de pesquisa envolvendo o beneficiamento e reaproveitamento das cascas de ovo são mostrados a seguir.

Correção da Acidez em solos

Um solo ácido é aquele que possui pH inferior a 7,0, geralmente associado à baixa decomposição de matéria orgânica e ao acúmulo de íons de hidrogênio, manganês e alumínio, o que leva a problemas de absorção de nutrientes nas plantas (Silva *et al.*, 2021). Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), solos brasileiros possuem diversas classificações, sendo bastante comuns solos ácidos que não são propícios para cultivo sem antes passar por correção (Santos *et al.*, 2018).

Lo Monaco *et al.* (2016) propuseram o uso de cascas de ovos como alternativa ao calcário na calagem de um Latossolo Vermelho Amarelo argiloso coletado na cidade de Santa Teresa – ES. Utilizando amostras de solo com dosagens variando entre 0 e 32 $t \cdot ha^{-1}$ de pó de cascas de ovos misturadas e medindo o pH até a estabilização, fizeram a regressão dos dados e chegaram à conclusão de que as cascas de ovos podem ser utilizadas como substituintes ao calcário comercial, e que uma dose de 5,2 $t \cdot ha^{-1}$ é suficiente para elevar o pH desse solo até 6,0, como mostrado na Figura 1. O modelo matemático utilizado no ajuste explica 98,58% da variabilidade dos resultados experimentais.

Figura 1 – Valores de pH do solo em função da dose de pó de cascas de ovos (Lo Monaco *et al.*, 2016).



Para um estudo realizado com Latossolo Amarelo distrófico da região de Belém – PA, com dosagens de casca de ovo variando entre 1,5 e 4,0 $t \cdot ha^{-1}$, verificou-se que, comparando com calcário dolomítico aplicado com a mesma dosagem, pode-se utilizar como substituto confiável para a calagem, e que os melhores resultados foram apresentados para a dosagem de 3,5 t ha^{-1} (Galvão *et al.*, 2020).

Magalhães *et al.* (2018) realizaram um estudo em dois tipos de solo coletados na região central de Portugal. Verificaram que em ambos os casos o tratamento com calcário comercial foi mais eficiente e atribuíram tal diferença na granulometria, já que o calcário utilizado possui diâmetro médio de 0,16 mm enquanto o ovo foi moído até passar em peneira com abertura de 2 mm.

Esses trabalhos permitem inferir que as cascas de ovos podem ser eficientes na complementação e substituição do calcário comercial na correção de solos. Entretanto, uma ressalva foi feita por Lee, Tsai e Chen, (2020), que mostra que os impactos ambientais gerados pelo tratamento dado ao resíduo, como calcinação em altas temperaturas para transformação de $CaCO_3$ em CaO, podem ser maiores que os gerados pela disposição em aterros.

Construção Civil

A utilização de cascas de ovos na construção civil pode abranger diferentes pontos, desde estabilização do solo até confecção de azulejos cerâmicos para acabamento.

Solos expansivos são aqueles que apresentam grade variação de volume de acordo com a quantidade de água presente, o que pode causar danos às estruturas construídas se não forem devidamente estabilizados. Como o calcário já é utilizado como estabilizante, Tonini de Araújo *et al.* (2021) fizeram um estudo comparando o poder estabilizante do calcário comercial e do calcário obtido de cascas de ovo, mostrando que a efetividade dos dois componentes é parecida, mas que a utilização de resíduos gera menor impacto ambiental. Concluíram, porém, que a produção de ovos é baixa para suprir toda a demanda por calcário no mundo, mas que a reutilização de cascas de ovos pode substituir parte desse consumo.

Paruthi *et al.* (2023), conduziram um estudo sobre a substituição parcial de cimento por pó de cascas de ovos na confecção de concreto. O concreto contendo o pó de cascas de ovos em proporção até 20% apresentou maior resistência à compressão, flexão e cisalhamento, mas quantidades maiores reduziram a força do concreto. O cimento contendo casca de ovo também apresentou menor janela para ser manuseado, pois absorve água mais rapidamente, e menor tempo de "pega", por volta de 40% a 60% mais rápido que cimento comum. O estudo também mostra que o pó de cascas de ovos pode reduzir absorção de água em tijolos de argila.

Alimentação

Devido ao seu alto teor de cálcio, pesquisas são feitas para verificar a possibilidade do uso de cascas de ovos como complementação alimentar para humanos e animais.

Milbradt *et al.*, (2015), compararam a concentração de cálcio em ovos de granja e ovos coloniais adquiridos na região central do Rio Grande do Sul e verificaram que é praticamente a mesma, cerca de 366 mg g^{-1}, no entanto os ovos de granja apresentaram maior concentração de magnésio e menor concentração de estrôncio que os ovos coloniais. O pó cascas de ovos mostrou-se bem rico em cálcio, com 2,7 g suprindo toda a necessidade diária de um adulto e sua utilização como complemento alimentar pode ser feita, desde que haja tratamento correto dos resíduos para evitar contaminação por microrganismos.

Estudos verificaram também que a substituição parcial ou total de calcário por farinha de cascas de ovo na dieta de codornas japonesas em Minas Gerais (Moura *et al.*, 2020) e de galinhas poedeiras em Bangladesh (Islam; Nishibori, 2021) pode ser feita sem prejudicar a qualidade dos ovos postos, trazendo vantagens comerciais devido ao menor custo do resíduo de cascas de ovos em relação ao calcário comercial. Quina; Soares; Quinta-Ferreira, (2017), citam que a AAFCO – *Association of American Feed Control Officers* aceita que cascas de ovos sejam utilizadas na alimentação de animais domésticos e de criação.

Outras aplicações

Habeeb, Yasin e Danhassan (2014) conduziram um estudo sobre uso de cascas de ovos como absorventes sustentáveis para remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) de águas residuais, que prejudica a vida aquática pois diminui a quantidade de oxigênio dissolvido no ambiente. Concluíram que o resíduo tratado de casca de ovos, através de calcinação ou utilizados na produção de carbono ativado, se mostraram eficientes na absorção de H_2S, enquanto as cascas de ovo sem tratamento mostraram resultados inferiores.

O biodiesel, que surgiu como alternativa sustentável ao diesel de petróleo, geralmente é produzido através da transesterificação de gordura animal ou óleo vegetal com um álcool na presença de um catalisador ácido ou básico forte (Demirbaş, 2002). Um estudo realizado por Tan, Abdullah e Nolasco-Hipolito (2015) mostra que CaO obtido através da calcinação de resíduos de cascas de ovos pode ser utilizado como catalisador na produção de biodiesel, com potencial de diminuir os custos do processo.

CONCLUSÃO

A produção de ovos, tanto para consumo quanto em viveiros, gera grande quantidade de resíduos no mundo todo, que muitas vezes são descartadas em aterros, gerando impactos ambientais negativos.

O beneficiamento desses resíduos pode transformar em produtos e insumos que agregam valor à cadeia produtiva e diminuem a quantidade de rejeitos descartados.

A utilização de cascas de ovos como corretivo para acidez de solos se mostra tão eficiente quanto o uso de calcário mineral, podendo ser aplicado até por pequenos produtores, com poucas aves poedeiras e pequena área cultivada.

A substituição de parte do cimento por pó de cascas de ovos na confecção de cimento torna o produto mais forte e sustentável, e a adição em cerâmicas, tijolos e outros produtos à base de argila criam produtos que absorvem menos água e,

portanto, precisa de menos tempo no forno, diminuindo o consumo de energia.

Outras aplicações, como catalisador para produção de biodiesel e absorção de poluentes em águas residuais, também mostram resultados promissores.

Mesmo levando em conta toda a produção mundial de ovos, os rejeitos não são suficientes para suprir toda a demanda de compostos à base de cálcio, mas se mostram promissores para substituir parte desse consumo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (408872/2023-3) pelo apoio fornecido ao longo deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL. **Relatório Anual 2024**. [*S. l.: s. n.*], 2024. Disponível em: https://abpa-br.org/wp-content/uploads/2024/04/ABPA-Relatorio-Anual-2024_capa_frango.pdf. Acesso em: 24 fev. 2025.

CREE, D.; RUTTER, A. Sustainable Bio-Inspired Limestone Eggshell Powder for Potential Industrialized Applications. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [*s. l.*], v. 3, n. 5, p. 941–949, 2015. Disponível em: https://pubs.acs.org/sharingguidelines. Acesso em: 24 fev. 2025.

DEMIRBAŞ, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, [*s. l.*], v. 43, n. 17, p. 2349–2356, 2002. Disponível em: Acesso em: 27 fev. 2025.

FARIDI, H.; ARABHOSSEINI, A. Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: A review. **Research in Agricultural Engineering**, [*s. l.*], v. 64, n. 2, p. 104–114, 2018.

GALVÃO, J. R. *et al.* Utilização da casca de ovo como fonte de correção da acidez do solo. **Nature and Conservation**, [*s. l.*], v. 13, n. 2, p. 77–81, 2020. Disponível em: http://www.sustenere.co/index.php/nature/article/view/CBPC2318-2881.2020.002.0008.

HABEEB, O. A.; YASIN, F. M.; DANHASSAN, U. A. Characterization and application of chicken eggshell as green adsorbents for removal of H 2 S from wastewaters. **IOSR Journal of Environmental Science**, [*s. l.*], v. 8, n. 11, p. 7–12, 2014. Disponível em: www.iosrjournals.org. Acesso em: 27 fev. 2025.

IBGE. Produção da Pecuária Municipal 2023. [*s. l.*], v. 51, p. 1–12, 2023. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/84/ppm_2023_v51_br_informativo.pdf. Acesso em: 23 fev. 2025.

ISLAM, M. A.; NISHIBORI, M. Use of extruded eggshell as a calcium source substituting limestone or oyster shell in the diet of laying hens. **Veterinary Medicine and Science**, [*s. l.*], v. 7, n. 5, p. 1948–1958, 2021.

LEE, M.; TSAI, W.-S.; CHEN, S.-T. Reusing shell waste as a soil conditioner alternative? A comparative study of eggshell and oyster shell using a life cycle assessment approach. **Journal of Cleaner Production**, [*s. l.*], v. 265, p. 121845, 2020.

LEITE, N. S. *et al.* Estudo químico e físico de resíduos da maricultura e avicultura como potencial uso para corretivo de acidez em solos. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, [*s. l.*], v. 6, n. 1, p. 302–312, 2023.

LO MONACO, P. A. V. *et al.* Conchas de Ostras e Cascas de Ovos Moídas como Corretivos da Acidez do Solo. **REVISTA ENGENHARIA NA AGRICULTURA - REVENG**, [*s. l.*], v. 23, n. 6, p. 584–590, 2016.

MAGALHÃES, M. do C. *et al.* Tratamento e valorização agrícola da casca de ovo. **Revista de Ciências Agrárias**, [*s. l.*], v. 34, n. 2, p. 191–204, 2018. Disponível em: https://revistas.rcaap.pt/rca/article/view/15962. Acesso em: 25 fev. 2025.

MILBRADT, B. G. *et al.* Casca de ovo como

fonte de cálcio para humanos: composição mineral e análise microbiológica. **Ciência Rural**, [*s. l.*], v. 45, n. 3, p. 560–566, 2015.

MOURA, G. R. S. *et al.* Substitution of limestone for eggshell powder in the diet of Japanese laying quails. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, [*s. l.*], v. 21, 2020.

PARUTHI, S. *et al.* Sustainable cement replacement using waste eggshells: A review on mechanical properties of eggshell concrete and strength prediction using artificial neural network. **Case Studies in Construction Materials**, [*s. l.*], v. 18, p. e02160, 2023. Disponível em: Acesso em: 25 fev. 2025.

QUINA, M. J.; SOARES, M. A. R.; QUINTA-FERREIRA, R. Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. **Resources, Conservation and Recycling**, [*s. l.*], v. 123, p. 176–186, 2017.

RODRIGUES, A. S.; ÁVILA, S. G. de. Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção de Compostos de Cálcio. **Revista Virtual de Química**, [*s. l.*], p. 596–607, 2017.

SANTOS, H. G. dos *et al.* **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos**. 5. ed. Brasilia: Embrapa, 2018. Disponível em: http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/181677/1/SiBCS-2018-ISBN-9788570358172.epub. Acesso em: 25 fev. 2025.

SILVA, M. A. S. *et al.* **Correção da acidez do solo**. [*S. l.*], 2021. Disponível em: https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/arroz/producao/sistema-de-cultivo/arroz-irrigado-na-regiao-tropical/correcao-do-solo-e-adubacao/correcao-da-acidez-do-solo. Acesso em: 27 fev. 2025.

TAN, Y. H.; ABDULLAH, M. O.; NOLASCO-HIPOLITO, C. The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [*s. l.*], v. 47, p. 589–603, 2015. Disponível em: Acesso em: 27 fev. 2025.

TONINI DE ARAÚJO, M. *et al.* Mechanical and Environmental Performance of Eggshell Lime for Expansive Soils Improvement. **Transportation Geotechnics**, [*s. l.*], v. 31, p. 100681, 2021.

VIEIRA, L. A. F. *et al.* OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA CASCA DE OVO DE GALINHA. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, [*s. l.*], v. 3, n. 8, p. 1159–1166, 2017.

ALTA PERFORMANCE E CINÉTICA DO CO-RU SUPORTADO EM NB_2O_5 MESOPOROSO NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

[1] Guilherme S. Vizzotto, [1] Júlia G. Milani, [2] Hídila S. T. da Silva, [3] Gisele C. R. Silva e [4] Ricardo R. Soares

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de doutorado em Engenharia Química
[3] Professora da Universidade Federal de São João del Rei
[4] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,4] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.
[3] Permanent address: Universidade Federal de São João del Rei – Rua Sebastião Gonçalves Coelho, 400 – Chanadour, Divinópolis – MG, CEP 35501-296.

e-mail: guilherme.s.vizzotto@ufu.br

RESUMO. O crescente esforço para mitigar o impacto ambiental das emissões de gases do efeito estufa na aviação tem impulsionado o interesse na produção de SAF. Esse combustível pode ser obtido via síntese de Fischer-Tropsch a partir de gás de síntese gerado pela gaseificação de resíduos lignocelulósicos e biogás. Catalisadores de cobalto suportados e promovidos na FTS são amplamente estudados devido à sua alta eficácia. Em particular, catalisadores de Co suportados em Nb_2O_5 apresentam alta seletividade para alcanos de cadeia longa, apesar da baixa área de superfície. Este estudo avalia o desempenho de 30%Co e 30%Co-1%Ru suportados em Nb_2O_5 mesoporoso sob diferentes condições de reação. Os resultados indicam que os catalisadores Co-Ru apresentam desempenho superior em relação aos de Co no mesmo suporte, conforme evidenciado pelo crescimento da cadeia de carbono, com menor formação de CH_4 e CO_2, maior seletividade para C_{5+} e maior atividade catalítica.

Palavras-Chave: Nb_2O_5 mesoporoso, síntese de Fischer-Tropsch, catalisador de Co-Ru, cinética.

INTRODUÇÃO

O setor de aviação enfrenta uma pressão cada vez maior para mitigar seu impacto ambiental e reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Essa urgência alimentou uma onda de interesse em combustíveis de aviação sustentáveis (SAF), que oferecem um caminho promissor para descarbonizar as viagens aéreas, o que os torna uma alternativa mais limpa em comparação com o combustível de aviação convencional. O querosene parafínico sintético (SPK), um tipo de SAF, pode ser produzido por meio da síntese de Fischer-Tropsch (FTS) usando gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. O gás de síntese pode ser derivado de fontes renováveis, como resíduos lignocelulósicos e biogás, o que torna o processo ainda mais atraente do ponto de vista ambiental. Essa abordagem não apenas reduz a dependência de combustíveis fósseis, mas também contribui para uma economia circular de carbono, utilizando biomassa residual e potencialmente capturando CO_2 (Khodakov *et al.*, 2007).

O catalisador de cobalto tem as suas vantagens em relação aos outros catalisadores, entre elas temos a alta atividade e seletividade para produção de cadeias carbônicas longas, possui uma estabilidade satisfatória para produção de cadeias lineares, apresenta baixa seletividade para a produção de oxigenados (subprodutos) e proporciona rendimentos mais altos e vida útil mais longa em comparação com os catalisadores de ferro (Méndez e Ancheyta, 2020).

Em alguns estudos, a nióbia (Nb_2O_5) demonstrou ser uma alternativa promissora para apoiar os catalisadores da síntese de Fischer-Tropsch, devido à sua estabilidade térmica e química. Foi descoberto que os suportes mesoporosos à base de nióbia também se mostraram uma opção competitiva para a preparação de suportes catalíticos comerciais para a FTS, devido à sua alta área de superfície (Prado *et al.*, 2008).

Em um estudo anterior realizado por alguns dos autores, foram comparados três catalisadores distintos. Dois deles apresentavam a mesma composição, diferindo apenas na área superficial do suporte, ambos à base de Nb_2O_5, sendo um deles mesoporoso. O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito do suporte mesoporoso, concluindo-se que a seletividade não sofreu grandes

alterações, enquanto a conversão de CO foi mais significativamente impactada. O terceiro catalisador foi incluído para comparar os dois catalisadores já mencionados com um catalisador comercial de composição $CoRu/Al_2O_3$, analisando-se a seletividade e a conversão de CO.

A partir dessa comparação, surgiu a motivação para o presente estudo, que busca otimizar ainda mais a composição do catalisador, tornando-o mais competitivo em relação aos catalisadores comerciais.

Assim, este trabalho relata a síntese de Fischer-Tropsch e a investigação de aspectos cinéticos utilizando uma nióbia mesoporosa como suporte para os catalisadores de cobalto. O catalisador com promotor apresentou excelente atividade catalítica e boa seletividade, tornando-o uma opção competitiva para suportes catalíticos comerciais.

O objetivo deste estudo é analisar o efeito do promotor de rutênio no catalisador de $30Co/Nb_2O_{5m}$.

METODOLOGIA

O catalisador bimetálico foi preparado por impregnações sucessivas. Utilizou-se a impregnação úmida para o cobalto e a seca para o rutênio. Partindo de soluções aquosas de nitrato e de nitrosil nitrato, respectivamente. Entre as duas impregnações, o catalisador foi seco (110 ºC) e calcinado a 400 ºC em mufla. Procedimento repetido após a 2ª impregnação. Os catalisadores monometálicos seguiram o mesmo procedimento; naturalmente, sem ter a etapa posterior ou anterior.

As reações de Fischer-Tropsch foram realizadas em um reator de leito fixo sob fluxo contínuo. Em cada teste catalítico foram adicionados uma quantidade de catalisador diluídos em mesma quantidade de areia de quartzo (50 - 70 mesh, SigmaAldrich). Antes da reação de Fischer-Tropsch, o catalisador foi reduzido in situ sob fluxo de hidrogênio ultra puro (White Martins, 99,99%) a 30 $mL \cdot min^{-1}$, em pressão atmosférica e aquecido da temperatura ambiente até 400 °C a uma taxa de 2 $°C \cdot min^{-1}$, após atingir a temperatura ficou nela por 12 h.

Após redução, o reator foi resfriado sob fluxo de hidrogênio a uma taxa de 5 $°C \cdot min^{-1}$ até 220 °C e pressurizado a 10 bar. Para iniciar a reação, foi alterada a entrada de hidrogênio para gás de síntese e ajustada a vazão de entrada. As alterações feitas durante a reação foram a pressão, que foi utilizada em 10, 20 e 30 bar, a temperatura, que foi usada em 220, 250, 280 e 300 °C, a proporção entre H_2/CO foi utilizada em 2/1 e 1/1, e a vazão de entrada foi alterada para obter baixas conversões no estudo cinético e para obter maiores conversões no estudo catalítico.

Os gases CO, He (gás de balanço do gás de síntese), CO_2, CH_4, alcanos e alcenos entre C_{2-4} foram diretamente para o cromatógrafo de gás on-line (GC-17A Shimadzu) equipado com uma coluna empacotada Hayesep D, detectores FID e TCD e foram analisados. Os hidrocarbonetos condensáveis (C_{5+}) foram coletados, diluídos em dissulfeto de carbono (CS_2, Sigma-Aldrich, 99%) e água destilada, e separados por centrifugação em tubos falcon de 50 mL por 30 minutos a 4000 rpm. Por fim, foram analisados em um GC-2010 da Shimadzu com injetor automático acoplado a uma coluna Zebron Inferno ZB-5 HT.

Com os resultados obtidos, foi possível determinar a taxa cinética para cada catalisador, utilizando como base a equação geral power-law representada pela Equação 1.

$$-r_{CO} = kP_{H_2}^{\propto} P_{CO}^{\beta} \quad (1)$$

A partir da Equação 1 foi possível obter as Equações 2 e 3, para o catalisador com o promotor de rutênio foi utilizada a Equação 2 para obter os resultados de energia de ativação e os coeficientes da Equação 1. Já a Equação 3 foi utilizada para determinar a energia de ativação do catalisador sem o promotor de rutênio.

$$\ln(-r_{CO}) = lnA'_0 + \beta * \ln\left(\frac{y_{H2}}{y_{CO}}\right) + (\alpha + \beta) * \ln(y_{CO} * P_{T0}) - \frac{(E_A)ap}{R} * \frac{1}{T} \quad (2)$$

$$\ln(-r_{CO}) = \frac{-E_A}{R} * \frac{1}{T} + b \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aproveitando estudos anteriores realizados por alguns dos autores, torna-se mais clara a escolha do catalisador com 30% de Co em vez de outro catalisador. Esse catalisador foi selecionado por apresentar maior seletividade para metano e menor seletividade para C_{13-19}, tornando-se, portanto, mais adequado para evidenciar a ação do promotor de rutênio. Os resultados da seletividade dos hidrocarbonetos produzidos na FTS em diferentes temperaturas são apresentados nas Figuras 1 e 2. Observa-se uma grande diferença causada pelo promotor (Ru) no catalisador. O catalisador com 30% de cobalto apresentou inicialmente maior formação de metano e cadeias carbônicas de C_2 a C_4, no entanto, com a adição do promotor, passou a apresentar menor formação desses compostos. O promotor aumentou a seletividade para cadeias longas, que possuem maior valor agregado.

A Figura 1 possui a distribuição dos

hidrocarbonetos em 250 ºC e 20 bar, GHSV entre 600 e 900 h^{-1}, Xco entre 23% e 42% com um aumento da conversão da esquerda para a direita. Já a Figura 2 possui a distribuição dos hidrocarbonetos em 300 ºC e 20 bar, GHSV entre 400 e 900 h^{-1}, Xco entre 58% e 70%, o último com 70% e os outros com valores entre 58% e 63%.

Figura 1 – Comparação da seletividade para catalisadores com diferentes quantidades de Co e para o último catalisador a ação do Ru na temperatura de 250 ºC.

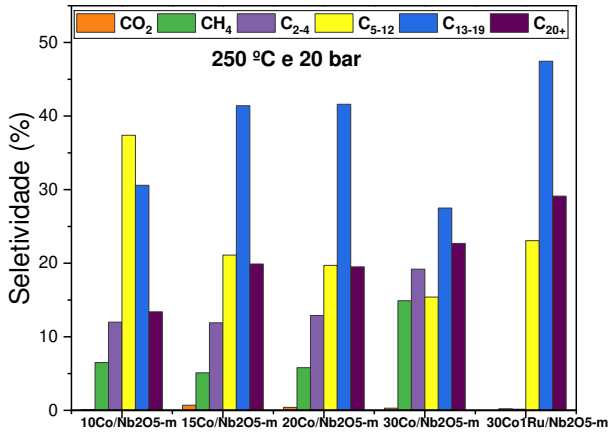
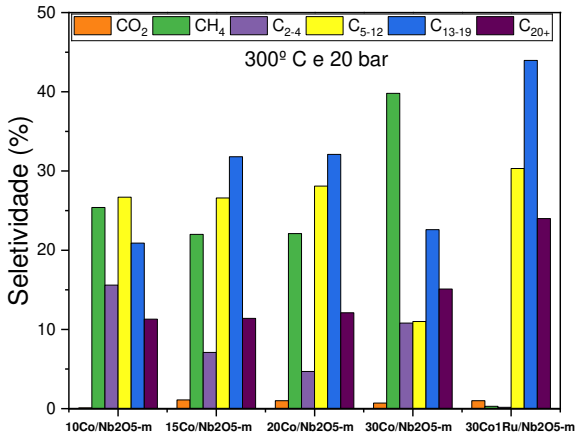


Figura 2 – Comparação da seletividade para catalisadores com diferentes quantidades de Co e para o último catalisador a ação do Ru na temperatura de 300 ºC.



Nas Figuras 3 e 4, foram comparadas a conversão de CO e a seletividade do catalisador com o promotor em relação ao catalisador comercial ($CoRu/Al_2O_3$), sendo possível observar a diferença entre as seletividades de CO_2, metano, C_{2-4} e C_{5+}. O catalisador $30Co1Ru/Nb_2O_{5m}$ apresentou uma conversão de CO mais elevada do que o catalisador comercial, além de uma seletividade significativamente maior para C_{5+}.

Nas Figuras 3 e 4, foram utilizadas uma temperatura de 280 ºC, uma pressão de 20 bar, uma razão H_2/CO de 2, GHSV = 600 h^{-1} para o comercial e de 1500h^{-1} para o $30\%Co1Ru/Nb_2O_{5m}$.

Figura 3 – Comparação da conversão de CO para o catalisador comercial e o catalisador $30\%Co1Ru/Nb_2O_{5m}$.

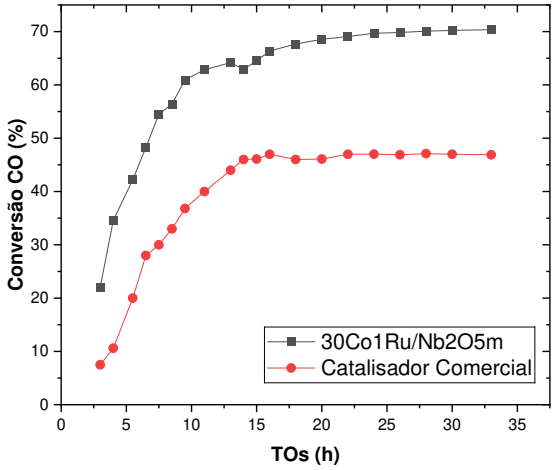
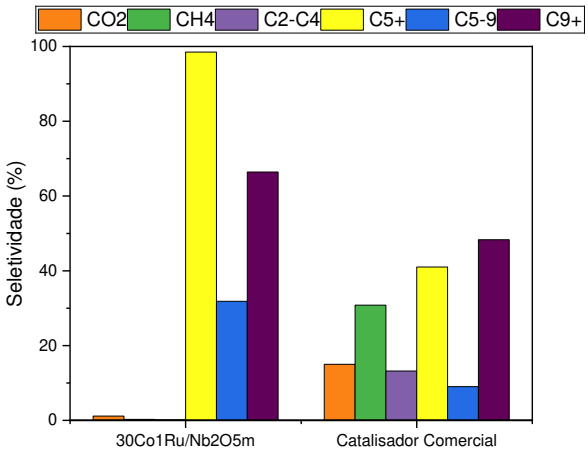


Figura 4 – Comparação da seletividade para o catalisador comercial e o catalisador $30\%Co1Ru/Nb_2O_{5m}$.



Conversões baixas de CO, inferiores a 15%, foram utilizadas para calcular as taxas da reação. Na Figura 5, foram comparadas três pressões diferentes, mantendo-se a temperatura constante (250 ºC), enquanto na Figura 6 ocorreu o contrário, a pressão foi mantida constante (10 bar) e a temperatura foi variada. Pode-se concluir que, para qualquer pressão ou temperatura, o catalisador com promotor de rutênio apresenta uma taxa mais alta do que o catalisador sem o promotor.

Figura 5 – Comparação da taxa da reação mantendo a temperatura constante (250 ºC) entre o catalisador 30Co/Nb_2O_{5m} e o catalisador 30Co1Ru/Nb_2O_{5m}.

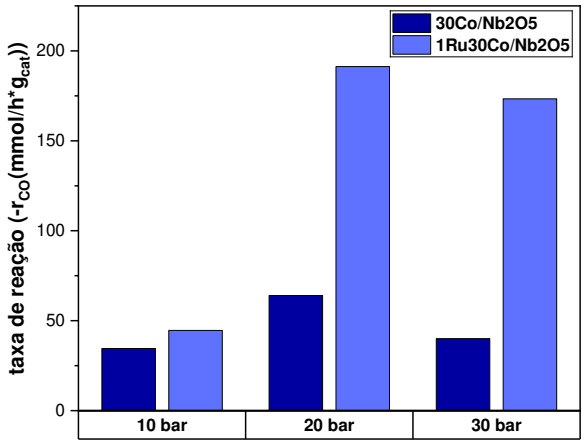
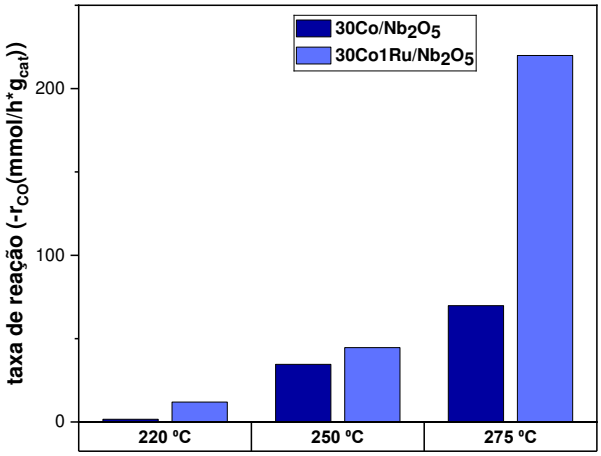


Figura 6 – Comparação da taxa da reação mantendo a pressão constante (10 bar) entre o catalisador 30Co/Nb_2O_{5m} e o catalisador 30Co1Ru/Nb_2O_{5m}.



Com os dados obtidos da reação do catalisador 30Co1Ru/Nb_2O_{5m} foi possível obter através da Equação 2 o resultado expresso na Equação 4 e uma energia de ativação de 103 kJ/mol o que é condizente com os resultados estudados pela literatura (Yates e Satterfield, 1990) para um catalisador de cobalto, também foi condizente o expoente negativo da pressão parcial do CO, sugerindo a inibição por CO adsorvido.

$$(-r_{CO}) = k * P_{CO}^{-0,8} * P_{H2}^{1,7} \quad (4)$$

Já para o catalisador 30Co/Nb_2O_{5m} foi utilizada a Equação 3 para determinação da sua energia de ativação, na qual foi possível encontrar uma energia de ativação de 116 kJ/mol, sendo maior do que a energia de ativação do catalisador com promotor, podendo ser uma diferença causada pelo promotor ou uma diferença por causa da equação utilizada.

CONCLUSÃO

A adição do promotor de rutênio ao catalisador foi crucial para diminuir consideravelmente a seletividade para CO_2, CH_4 e C_{2-4}, aumentando a seletividade para produtos com cadeias de carbono mais longas e de maior valor agregado. Isso mostra a eficiência desse promotor.

Também é possível observar a eficiência do promotor na taxa de reação, evidenciando a diferença entre os catalisadores, tanto pela alteração da temperatura quanto pela alteração da pressão.

Foi possível identificar uma diferença entre as energias de ativação dos catalisadores, que pode estar relacionada ao efeito do catalisador ou ao efeito da equação, sendo necessários estudos posteriores para esclarecer essa diferença.

Além do estudo cinético, os resultados mostram o alto desempenho do catalisador, atingindo uma conversão de CO de 70% com uma seletividade de C_{5+} de 98%. Essas descobertas demonstram o potencial dos catalisadores com promotor de rutênio e suporte de Nb_2O_5 mesoporoso para melhorar a eficiência da produção de SAF.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos patrocinadores: PETROBRAS, EMBRAER, SUZANO, KLABIN, FAPEMIG e CAPES.

NOMENCLATURA

SAF:	combustível de aviação sustentável	[-]
k:	constante de velocidade	$[\frac{mol}{s*kg_{cat}*atm^{\alpha+\beta}}]$
R:	constante universal dos gases	[J/(mol*K)]
X_{co}:	conversão de CO	[-]
$(E_A)_{ap}$:	energia de ativação aparente	[kJ/mol]
A'_0:	fator pré-exponencial	[mol/(s*kg_{cat})]
y_{CO}:	fração molar de CO	[-]
y_{H2}:	fração molar de H_2	[-]
α:	índice de potência	[-]
β:	índice de potência	[-]
P_{CO}:	pressão parcial de CO	[atm]
P_{H2}:	pressão parcial de H_2	[atm]
P_{T0}:	pressão total inicial	[atm]
FTS:	síntese de Fischer-Tropsch	[-]

r_{CO}:	taxa de reação de CO	[mol/(s*kg_{cat})]
T:	temperatura	[K]

REFERÊNCIAS

KHODAKOV, A. Y.; CHU, W.; FONGARLAND, P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer−Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. Chem. Rev., 2007, 107(5), 1692–1744.

MÉNDEZ, C. I.; ANCHEYTA, J. Kinetic models for Fischer-Tropsch synthesis for the production of clean fuels. Catalysis Today, 2020, 353, 3-16.

Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, L. L. Nb_2O_5 as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 82(3–4), 219–224.

YATES, I. C.; SATTERFIELD, C, N, Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst. Energy & Fuels, 1991, 5, 168-173.

EIXO TEMÁTICO

Processos Biotecnológicos

8 trabalhos publicados

AVALIAÇÃO DA SÍNTESE DE SIDERÓFOROS CATECOLATOS POR *Bacillus Aryabhattai*

[1] José Vaz Pinheiro Neto e [2] Miriam Maria Resende

[1] Discente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
[2] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: jose.pinheiro@ufu.br

RESUMO. O ferro é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre e desempenha um papel essencial nos processos metabólicos das plantas. No entanto, grande parte do ferro presente no solo encontra-se na forma insolúvel [Fe^{3+}], tornando-se indisponível para absorção. Alguns microrganismos produzem sideróforos, moléculas capazes de quelar o ferro e torná-lo acessível na rizosfera. Este estudo avaliou a produção de sideróforos catecolatos por *Bacillus aryabhattai* em meio Luria-Bertani (LB) e LB suplementado com melaço de soja. Foram realizadas fermentações por 72 h, a 120 rpm, a 32 °C e pH inicial 7, utilizando o método do frasco de sacrifício para a quantificação da biomassa e o método de Arnow para a determinação de sideróforos. O meio suplementado resultou em maior biomassa (2,551 g/L) e produção de sideróforos (9,84 mg/L) em comparação ao meio LB (1,253 g/L e 7,82 mg/L, respectivamente). Conclui-se que *B. aryabhattai* produz sideróforos catecolatos, sendo recomendados estudos adicionais para avaliar a produção de outros tipos, como hidroxamatos e carboxilatos.

Palavras-Chave: crescimento celular, melaço de soja, Luria-Bertani e fermentação

INTRODUÇÃO

O ferro é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre e desempenha um papel essencial nos processos metabólicos celulares. Os íons Fe(II) e Fe(III) são fundamentais para diversas reações bioquímicas que envolvem transferência de elétrons, catálises e processos de redução. Devido à sua versatilidade química, esse metal está presente na estrutura de mais de uma centena de enzimas metabólicas, sendo indispensável para o funcionamento celular adequado (Sorlin *et al*., 2024).

Na biologia, o ferro é crucial para diversos processos relacionados ao crescimento das plantas, destacando-se seu papel na fotossíntese. Esse elemento está presente tanto no fotossistema I quanto no fotossistema II, desempenhando funções essenciais na cadeia de transporte de elétrons e na conversão de energia luminosa em energia química. Além disso, o ferro é indispensável para a síntese da clorofila, pigmento essencial para o aparato fotossintético, cuja deficiência pode comprometer significativamente a eficiência do processo fotossintético e o desenvolvimento vegetal (Timofeeva *et al*., 2022).

Apesar de sua ampla aplicabilidade e essencialidade no desenvolvimento de diversos processos enzimáticos e não enzimáticos, além de sua abundância na natureza, nem todo íon de ferro presente no solo está disponível para a absorção por microrganismos e plantas. Isso ocorre devido à tendência do ferro de se encontrar na forma insolúvel [Fe^{3+}], especialmente em solos com pH neutro ou alcalino, tornando-se indisponível para a maioria dos organismos (Sultana *et al*., 2021).

No entanto, algumas plantas e microrganismos presentes no solo são capazes de reduzir o íon Fe^{3+} por meio da produção de sideróforos. Esses compostos orgânicos, de baixo peso molecular, atuam como agentes quelantes, ligando-se aos íons férricos presentes no solo e formando complexos solúveis. Dessa forma, os complexos se tornam mais acessíveis, permitindo seu transporte para dentro das células microbianas ou vegetais e uma vez dentro da célula, o ferro é liberado do complexo de sideróforo, e o metal pode ser utilizado nos processos metabólicos essenciais (Bhat *et al.,* 2022).

Atualmente, mais de 500 biomoléculas são classificadas como sideróforos, e uma grande parte desses compostos é produzida por microrganismos. Além de desempenharem um papel crucial no fornecimento de ferro, um nutriente essencial para o crescimento vegetal, os sideróforos produzidos por bactérias também

funcionam como agentes limitadores de fungos e bactérias prejudiciais às plantas. Dessa forma, esses compostos não apenas auxiliam na absorção de ferro, mas também promovem a proteção das plantas contra patógenos, contribuindo para a sua saúde e desenvolvimento (Singh *et al.*, 2021).

Dessa forma, o presente estudo tem como objetivo avaliar a produção de sideróforos por *Bacillus aryabattai* em processo fermentativo. Além disso, será investigada a relação entre o crescimento bacteriano e a produção desses compostos orgânicos.

METODOLOGIA

Fermentação Para produzir os extratos optou-se pela utilização de dois meios de cultivo líquido: o primeiro, Luria-Bertani (LB) padrão, utilizando sacarose como principal fonte de carbono, e o segundo, um meio LB modificado (LBM), no qual o melaço de soja foi empregado como fonte de carbono. Na Tabela 1, são apresentadas as composições dos meio de cultivo (Madoromae *et al.,* 2025).

O processo fermentativo teve duração de 72 horas, sendo conduzido a uma temperatura constante de 32 °C, com agitação de 120 rpm e pH inicial de 7. Para garantir esses parâmetros, utilizou-se um shaker incubador (Chuljerm *et al.,* 2020).

Tabela 1 – Composição dos meios

LB	
Composto	**Concentração (g/L)**
Peptona	10
Extrato de Levedura	5
Cloreto de Sódio	5
Sacarose	10
LBM	
Composto	**Concentração (g/L)**
Peptona	10
Extrato de Levedura	5
Cloreto de Sódio	5
Melaço de Soja	70

Massa Seca Para determinar o crescimento bacteriano, optou-se pela metodologia de frascos de sacrifício. Amostras foram coletadas nos tempos 0, 12, 24, 48 e 72 horas. O conteúdo de cada frasco foi centrifugado a 5000 RPM por 20 minutos, e o sedimento resultante foi ressuspendido em água destilada. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 80 °C por 24 horas para a determinação da massa seca.

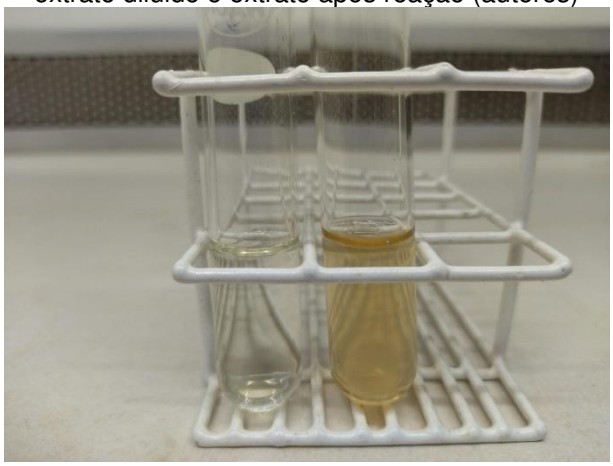
Determinação de Sideróforos A metodologia escolhida é uma adaptação do método de Arnow (1937), que utiliza ácido clorídrico (HCl) em combinação com molibdato de sódio (Na_2MoO_4), nitrito de sódio (NaNO2) e hidróxido de sódio (NaOH). A presença de sideróforos do tipo catecolato resulta na formação de uma coloração amarronzada, como pode ser observado na Figura 1. Essa técnica pode ser apenas qualitativa, mas, em combinação com um espectrofotômetro, é possível realizar uma quantificação (Dimpka, 2016).

Além disso, para quantificar os resultados, utilizou-se o espectrofotômetro com comprimento de onda de 510 nm, e a curva de calibração foi construída utilizando cloreto de ferro(III) hexaidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (Dimpka,2016).

Tabela 2 – Reagentes utilizados no método de Arnow

LB		
Reagente	**Volume**	**Concentração**
Extrato fermentado	1 mL	-
HCl	1 mL	0,5 mol
Na_2MoO_4	0,5 mL	0,1 g/mL
$NaNO_2$	0,5 mL	0,1g/mL
NaOH	1 mL	1 mol

Figura 1 – Reação de Sideroforos catecolatos, extrato diluido e extrato após reação (autores)



RESULTADOS E DISCUSSÃO

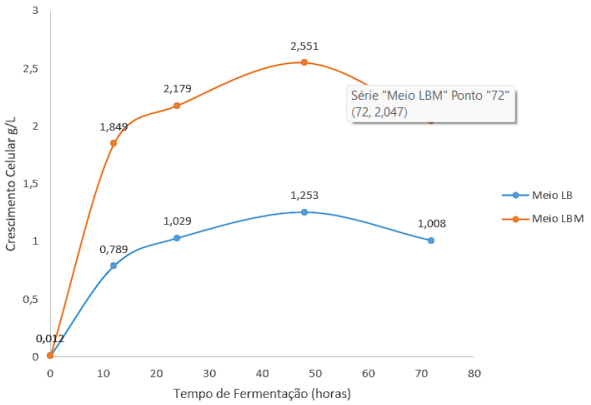
Crescimento Celular O padrão de crescimento celular foi semelhante nos dois meios. A fase log se encerrou por volta de 24 horas, seguida pela fase estacionária, que ocorreu entre 24 e 48 horas, apresentando um leve aumento na quantidade de microrganismos. Por fim, próximo às 72 horas, observou-se o início da fase de declínio. Esse padrão de crescimento pode ser visualizado na Figura 2.

Em ambos os meios, foi possível observar o crescimento do *Bacillus aryabhattai*, sendo o meio LBM mais eficiente para a produção de biomassa celular. O pico de crescimento ocorreu às 48 horas, atingindo 2,551 g/L, enquanto, no meio LB, o

Anais da XXVI JORNEQ | ISSN 2965-095X | 226

crescimento foi menor, alcançando 1,25 g/L. Essa diferença pode estar relacionada à maior disponibilidade de nutrientes no meio LBM, especialmente à maior concentração de carbono, que favorece a multiplicação bacteriana. De acordo com análises de carbono total realizadas por TOC (Hossain *et al.*, 2024), o meio LB contém 11,752 g/L de carbono total, enquanto o meio LBM apresenta uma concentração significativamente maior, de 22,085 g/L .

Figura 2 – Crescimento celular meio LB e LBM (autores)



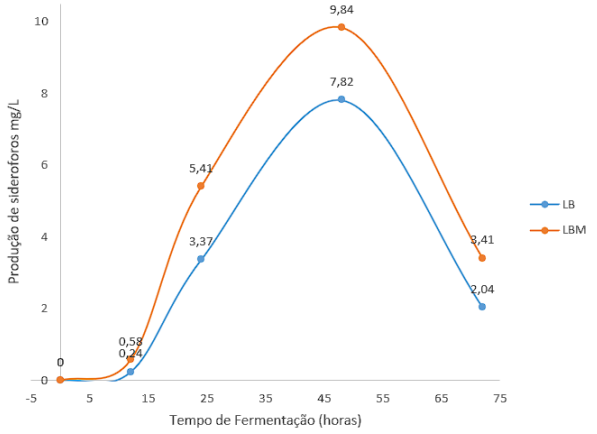
Os resultados obtidos neste estudo são satisfatórios quando comparados aos reportados por Oliveira (2021), que, ao trabalhar com bactérias do gênero *Bacillus* em condições semelhantes, observou picos de crescimento de 1,94 g/L. A superioridade do meio LBM em relação ao LB sugere que a formulação do meio desempenha um papel determinante na biomassa final obtida, reforçando a importância da disponibilidade de carbono e outros nutrientes essenciais.

Produção de Sideroforos catecolatos A produção de sideróforos foi semelhante nos dois meios, apresentando baixa produção nas primeiras 12 horas, seguida de um aumento exponencial a partir das 24 horas, alcançando o valor máximo próximo às 48 horas. A partir desse momento, observa-se uma redução na produção, conforme ilustrado na Figura 3.

A produção de sideróforos foi proporcional ao crescimento celular, sendo que o meio LBM apresentou uma produção significativamente superior à do meio LB.

Adicionalmente, o pico de produção ocorreu às 48 horas, coincidindo com o pico de crescimento celular. Esse resultado diverge, em certa medida, dos encontrados por Sultana et al. (2021), que observaram o pico de produção às 24 horas. Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que o método empregado no presente estudo se concentra na quantificação de um tipo específico de sideróforo, enquanto o método adotado por Sultana avalia a produção total da classe.

Figura 3 – Produção de Sideroforos catecolatos



Os resultados obtidos podem parecer baixos quando comparados aos de Ribeiro et al. (2015), que, ao trabalharem com rizobactérias do gênero *Bacillus*, observaram uma produção superior a 60 mg/L de sideróforos. No entanto, é essencial considerar que, nesse estudo, foram quantificados sideróforos totais, enquanto, no presente trabalho, foram analisados exclusivamente os do tipo catecolato. Esse fator justifica a diferença nos valores obtidos, uma vez que a metodologia empregada restringe a análise a uma única classe de sideróforos, sem levar em conta a contribuição de outros compostos siderofóricos que podem estar presentes.

Dessa forma, a concentração de 9,84 mg/L pode ser considerada expressiva, visto que ainda existem outros dois tipos de sideróforos, os hidroxamatos e os carboxilatos, que não foram incluídos nesta análise (Miao et al., 2025). A inclusão dessas outras classes em estudos futuros permitiria uma compreensão mais ampla da capacidade siderofórica do *Bacillus aryabhattai*, possibilitando uma avaliação mais precisa do seu potencial na mobilização de ferro e sua aplicação em contextos ambientais e biotecnológicos. Além disso, investigações futuras poderiam explorar diferentes condições de cultivo e suplementação do meio para otimizar ainda mais a produção desses compostos.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o meio Luria-Bertani é eficiente para o desenvolvimento do *Bacillus aryabhattai* e que a suplementação com melaço de soja contribui significativamente para a otimização do crescimento celular e da produção de sideróforos. O aumento da biomassa celular e a maior concentração de sideróforos no meio suplementado indica que a disponibilidade de carbono é um fator

determinante para o metabolismo bacteriano, influenciando diretamente a síntese desses compostos.

Além disso, as análises realizadas demonstram que *Bacillus aryabhattai* é capaz de produzir sideróforos do tipo catecolato em quantidades suficiente, evidenciando seu potencial na mobilização de ferro no ambiente. Dessa forma, uma abordagem complementar seria a investigação da produção de outros tipos de sideróforos, como hidroxamatos e carboxilatos, visando ampliar a compreensão sobre o potencial siderofórico dessa bactéria. Estudos futuros podem explorar diferentes condições de cultivo e fontes alternativas de carbono para maximizar ainda mais a produção desses compostos.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Empresa Satis Indústria e Comércio LTDA pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

Arnow E. Colorimetric determination of the components of 3,4-dihydroxyphenylalanine-tyrosine mixtures. J Biol Chem. 118:531-537. 1937.

Bhat BA, *et al.* The role of plant-associated rhizobacteria in plant growth, biocontrol and abiotic stress manage ment. J Appl Microbiol, 2717 p., 2022.

CHULJERM, Hataichanok *et al*. Characterization of two siderophores produced by Bacillus megaterium: a preliminary investigation into their potential as therapeutic agents: Biochimica Et Biophysica Acta (Bba) - General Subjects, 1864 p., 2020.

DIMPKPA, Christian. Microbial siderophores: Production, detection and application in agriculture and environment: Endocytobiosis And Cell Research, 16p., 2016.

HOSSAIN, Anwar *et al*. Effects of water matrices on the removal of oxytetracycline antibiotic and total organic carbon (TOC) using four different oxidation processes: Results In Engineering, 1031p., 2024.

MIAO, Zhi-Ying *et al.* Natural sideromycins and siderophore-conjugated natural products as inspiration for novel antimicrobial agents: European Journal Of Medicinal Chemistry, 117p., 2025.

MADOROMAE, Husna *et al*. Investigating the production and synergistic antibacterial activity of bacteriocin-like substance from Brevibacillus laterosporus SA-14 (TISTR 2453) for enhanced wound healing: Heliyon, 16p., 2025.

OLIVEIRA, Carolina Zanini. PRODUÇÃO DE BIOSSURFACTANTES POR Bacillus EM MEIO COM CALDO DE CANA-DE-AÇÚCAR. Centro de tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. Dissertação (Mestrado), 91p., 2021.

Singh, P *et al.* Diazotrophic Bacteria Pantoea Dispersa and Enterobacter Asburiae Promote Sugarcane Growth by Inducing Nitrogen Uptake and Defense-Related Gene Expression: Front. Microbiol, 3272p., 2021.

SORLIN, P. *et al*. Prevalence and variability of siderophore production in the *Achromobacter genus*. Rotterdam: American Society Microbiology, 17p., 2024.

SULTANA, Shahnaz *et al*. Screening of siderophore-producing salt-tolerant rhizobacteria suitable for supporting plant growth in saline soils with iron limitation. Bangladesh: Journal Of Agriculture And Food Research, 150p., abr. 2021.

RIBEIRO, Vitória Palhares. Potencial Biotecnológico de Bactérias Endofíticas de Milho. 132. ed. Sete Lagoas: Embrapa, 28p., 2015.

Timofeeva, A.M.; Galyamova, M.R.; Sedykh, S.E. Bacterial Siderophores: Classification, Biosynthesis, Perspectives of Use in Agriculture. Plants, 104p., 2022.

EFEITO DA SUPLEMENTAÇÃO DE CARBONO COM COPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS NO CRESCIMENTO DE *Spirulina platensis*

[1] Jezzyne F. de Lima, [1] Reginaldo M. de M. Filho, [2] Warlen A. Dias, [3] Erika O. Watanabe e [3] Juliana de S. Ferreira

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de pós-graduação em Engenharia Química
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

e-mail: jezzyne.lima@ufu.br

RESUMO. A biomassa da cianobactéria *Spirulina platensis* é um recurso versátil e promissor, podendo ser utilizada como matéria-prima em diversos setores, como nutrição, saúde, biotecnologia e indústria. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da suplementação do meio Zarrouk com fontes de carbono provenientes de coprodutos agroindustriais no cultivo de *Spirulina platensis*, com o intuito de aumentar a produtividade de biomassa. Esta suplementação foi realizada com permeado de soro de leite, melaço de cana-de-açúcar e glicerol e, dentre os meios testados, o que apresentou melhor desempenho foi o modificado com permeado de soro de leite, alcançando uma produtividade máxima de células de 0,138 ± 0,005 g L^{-1} dia^{-1}, um aumento de 30,19% em relação ao meio Zarrouk original. Os resultados obtidos validam o uso do permeado de soro de leite como um suplemento eficiente para o cultivo de *Spirulina platensis*, destacando seu potencial na otimização do processo produtivo.

Palavras-Chave: biomassa, crescimento celular, economia circular, microalgas, resíduos agroindustriais, sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

As cianobactérias são microrganismos fotossintetizantes de rápido crescimento e grande potencial biotecnológico, destacando-se como uma fonte promissora de biomoléculas de alto valor agregado, como carotenoides, clorofila e ficobiliproteínas, essenciais para a economia sustentável (Bounnit *et al*., 2022). Por este motivo, a pesquisa voltada ao cultivo e à valorização desses microrganismos tem recebido crescente atenção, uma vez que seu potencial já foi comprovado em diversas indústrias, incluindo a farmacêutica, cosmética, alimentícia e têxtil (Bellver *et al*., 2023). Nesse sentido, o interesse científico pelas cianobactérias tem aumentado, com ênfase em sua estrutura, mecanismos fotossintéticos, capacidade de fixação de nitrogênio e absorção de nutrientes, além da relação desses processos com a síntese de compostos bioativos de alto valor agregado (Guedes *et al*., 2013).

Spirulina platensis é uma das cianobactérias mais estudadas devido ao seu impacto econômico, ecológico e nutricional (Nabti *et al*., 2023). A biomassa de *Spirulina platensis* oferece uma série de benefícios em diversas aplicações, tanto na área de saúde quanto na industrial. Rica em proteínas de alta qualidade, vitaminas, minerais e antioxidantes, a *Spirulina* é altamente valorizada como suplemento alimentar, promovendo a melhoria do sistema imunológico, aumento da energia e a saúde cardiovascular (Li *et al*., 2025; Ahmed *et al*., 2025). Além disso, por possuir alta concentração de ficobiliproteínas, ela possui propriedades anti-inflamatórias e desintoxicantes, sendo utilizada em tratamentos de doenças crônicas (Thevarajah *et al*., 2024). No campo industrial, a biomassa de *Spirulina platensis* tem sido aplicada na produção de biocombustíveis devido ao seu alto conteúdo de lipídios, contribuindo para a sustentabilidade ambiental (Shahbaz *et al*., 2025). Seu uso também é explorado na indústria cosmética, dada a sua capacidade de produção de bioativos usados na regeneração da pele e combate dos efeitos do envelhecimento, além disso, essa cianobactéria é uma alternativa promissora em processos de biorremediação, pelo seu potencial de absorver metais pesados e poluentes da água (Kazakis, 2025; Mapoung *et al*., 2020). Esses múltiplos benefícios tornam a *Spirulina platensis* uma fonte de biomassa versátil e valiosa para diversas indústrias.

Nesse sentido, o cultivo de cianobactérias tem como principal finalidade a obtenção de alta concentração de biomassa e a produção de compostos com valor comercial. Substâncias bioativas de origem natural têm ganhado cada vez mais reconhecimento na indústria, no mercado e na pesquisa. O crescimento da biomassa e a produção de metabólitos pelas cianobactérias são influenciados por fatores como temperatura, luminosidade, pH, salinidade e a composição do meio de cultura, impactando diretamente o metabolismo do microrganismo (Gutu & Kehoe, 2012). O alto custo dos meios de cultivo nutricionais representa um dos principais desafios econômicos na produção de biomassa de cianobactérias. Por isso, busca-se alternativas para otimizar esses meios, de forma a obter uma maior produtividade de células por fontes suplementares de menor custo (Gonvidan et al., 2020.), como coprodutos ou resíduos agroindustriais. Neste contexto, este estudo investiga o crescimento de *Spirulina platensis* em meios suplementados com coprodutos agroindustriais, avaliando sua influência na produtividade celular e seu potencial para reduzir custos na produção de biomassa. O uso de coprodutos na produção de compostos de alto valor agregado promove a economia circular, reduzindo o impacto ambiental e os custos do processo ao diminuir o valor da matéria-prima, aliando inovação e sustentabilidade.

METODOLOGIA

Materiais

Os seguintes reagentes foram utilizados no trabalho: Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), fosfato de potássio bibásico (K_2HPO_4), nitrato de sódio ($NaNO_3$), sulfato de potássio (K_2SO_4), cloreto de sódio (NaCl), sulfato de magnésio heptahidratado ($MgSO_4{\cdot}7H_2O$), cloreto de cálcio di-hidratado ($CaCl_2{\cdot}2H_2O$), sulfato de ferro heptahidratado ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$), ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA), ácido bórico (H_3BO_3), cloreto de manganês tetrahidratado ($MnCl_2.4H_2O$), sulfato de zinco heptahidratado ($ZnSO_4.7H_2O$), sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4.5H_2O$), molibdato de sódio (Na_2MoO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e glicerol ($C_3H_5(OH)_3$). O permeado de soro de leite foi fornecido pela empresa Sooro Renner Nutrição S.A., com um teor de lactose de 88,6%, e o melaço de cana-de-açúcar é oriundo da usina Alcoeste Bioenergia Fernandópolis S.A., com um teor de açúcares totais de, aproximadamente, 62%. Todos os reagentes utilizados no trabalho são de origem nacional.

Manutenção da cianobactéria *Spirulina platensis* e ensaios de fermentação

A *Spirulina platensis* (BMAK159) é oriunda do banco de microrganismos Aidar & Kutner, do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (USP) e foi cultivada em meio Zarrouk (Zarrouk, 1966), mantida em erlenmeyers de 250, 500 e 1000 mL, em estufa incubadora a 25 ºC, fotoperíodo de 12 h, luminosidade média de 1770 lux e repiques periódicos de 15 dias. Na Tabela 1 é apresentada a composição do meio Zarrouk:

Tabela 1 - Composição do meio Zarrouk para cultivo de *Spirulina platensis*

Componente	Quantidade adicionada a 1L de água
$NaHCO_3$	16,80 g
K_2HPO_4	0,50 g
$NaNO_3$	2,50 g
K_2SO_4	1,00 g
NaCl	1,00 g
$MgSO_4{\cdot}7H_2O$	0,20 g
$CaCl_2{\cdot}2H_2O$	0,04 g
$FeSO_4{\cdot}7H_2O$	0,01 g
EDTA	0,08 g
*Solução A5	1,00 mL

*Solução A5 (g L^{-1}): H_3BO_3: 2,86; $MnCl_2.4H_2O$: 1,81; $ZnSO_4.7H_2O$: 0,222; $CuSO_4.5H_2O$: 0,079; Na_2MoO_4:0,015.

Para avaliar o efeito da composição do meio de cultivo no crescimento de biomassa, realizou-se uma suplementação de coprodutos de processos agroindustriais ao meio basal Zarrouk como fontes de carbono adicionais. Os coprodutos foram suplementados no meio a uma concentração de 1 g L^{-1}, com base no teor de açúcares de cada fonte. A determinação da concentração dos coprodutos foi feita com base no estudo de Cottas *et al.*, (2021). As fontes de carbono avaliadas foram: (i) a lactose proveniente do permeado de soro de leite; (i) a sacarose e demais açúcares do melaço de cana-de-açúcar; e (iii) glicerol.

Em todos os ensaios, o manuseio, preparo dos biorreatores e manutenção da cepa *Spirulina platensis* foram conduzidos em câmara de fluxo laminar, com os devidos cuidados de assepsia usando álcool 70% e luz UV. As vidrarias utilizadas e o meio de cultivo foram previamente esterilizados em autoclave a 121 °C durante 20 minutos, a fim de eliminar qualquer contaminante. Para avaliação do efeito da suplementação do meio sobre o crescimento da biomassa, os biorreatores foram mantidos sob as mesmas condições da

manutenção da cianobactéria, ou seja, em estufa incubadora a 25 ºC, fotoperíodo de 12 h, luminosidade média de 1770 lux, e amostras foram retiradas periodicamente durante 15 dias para acompanhamento do consumo de substrato, pH e do crescimento celular.

Métodos analíticos

Concentração celular: O crescimento celular foi quantificado por espectrofotometria. Assim, foi realizada a leitura da absorbância da amostra em espectrofotômetro (Shimadzu UV mini-1240), no comprimento de onda de 570 cm^{-1}, e, na sequência, a leitura foi correlacionada com a concentração em termos de sólidos voláteis (g_{SV} L^{-1}) através de uma curva de calibração, previamente estimada por gravimetria.

Produtividade máxima de células: A produtividade máxima de células foi estimada por meio da Equação (1), proposta por Schmidell *et al.*, (2001):

$$P_{máx} = \frac{X_{máx} - X_0}{t_{máx} - t_0} \quad (1)$$

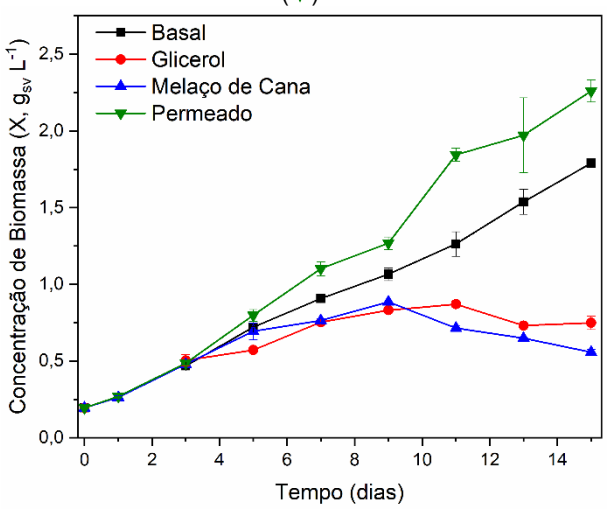
Em que $X_{máx}$ é a concentração máxima de biomassa (g_{SV} L^{-1}) no tempo $t_{máx}$ (dia), e X_0 é a concentração de biomassa (g_{SV} L^{-1}) no tempo t_0 (dia).

Concentração de açúcares: A quantificação do consumo de açúcares foi realizada por meio da técnica de cromatografia líquida de alto desempenho HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*). Assim, as amostras foram filtradas em filtros de 0,22 µm e injetadas no cromatógrafo (Shimadzu LC-20A Pronience), equipado com uma coluna SUPELCOGEL C-610H. As medidas foram aferidas pelo detector de índice de refração e convertidas em concentrações (g/L) por meio de curvas de calibração previamente determinadas. Além disso, as leituras foram realizadas utilizando ácido fosfórico (0,1%) como fase móvel, vazão da bomba de 0,5 mL min^{-1}, temperatura do forno de 32 ºC e volume de injeção de 20 µL.

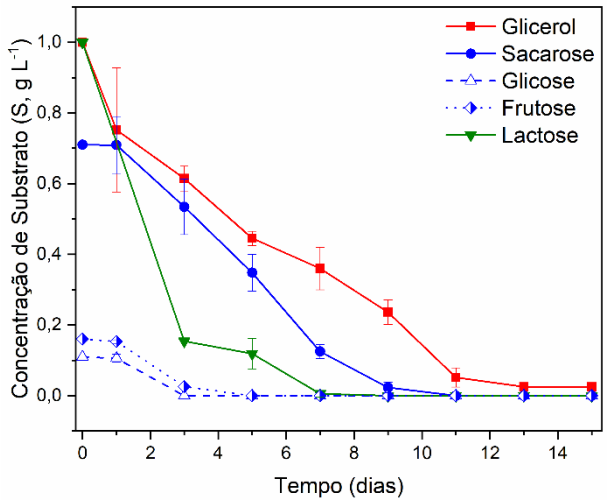
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, são apresentadas as curvas de (a) crescimento microbiano e (b) consumo de substratos em função do tempo de cultivo, para cada meio, ou seja, o meio basal Zarrouk e os meios modificados pela suplementação de glicerol, melaço de cana-de-açúcar e permeado de soro de leite.

Figura 1- (a) Crescimento celular do meio Zarrouk basal (■), e dos meios suplementados com glicerol (●), melaço de cana (▲) e permeado (▼). (b) Consumo de substratos ao longo dos dias de cultivo de *Spirulina platensis*: glicerol (■), sacarose (●), glicose (△), frutose (◆) e lactose (▼).



(a)



(b)

Conforme a Figura 1(a), apenas o meio suplementado com permeado de soro de leite superou o desempenho do meio Zarrouk, atingindo um $X_{máx}$ de 2,261 ± 0,072 g_{sv} L^{-1}. Este resíduo é composto por, aproximadamente, 88,6% de lactose e, de fato, ao analisar a Figura 1 (b), percebe-se que a lactose foi rapidamente consumida, esgotando-se no sétimo dia de cultivo.

Já os meios suplementados com glicerol e melaço de cana não demonstraram melhoria significativa no crescimento celular. Analisando a Figura 1 (b), percebe-se que o glicerol não se esgotou e a taxa de consumo foi relativamente menor do que a dos outros substratos. Esse baixo

consumo impactou o crescimento celular, que atingiu seu $X_{máx}$ em 0,871 ± 0,019 g_{sv} L^{-1} no 11° dia.

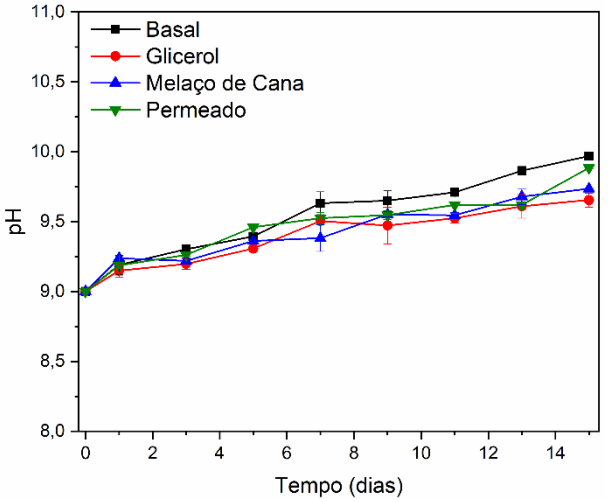
Nesse sentido, o melaço de cana-de-açúcar apresentou um comportamento similar ao glicerol, com $X_{máx}$ de 0,885 ± 0,000 g_{sv} L^{-1} no 9° dia, conforme pode ser visualizado na Figura 1 (a). Em relação ao consumo de açúcares, verifica-se que a glicose e a frutose foram consumidas até o 5° dia, enquanto a sacarose esgotou-se no 11° dia. Nesse contexto, pode-se afirmar que o crescimento celular de *Spirulina platensis* nos meios modificados com glicerol e melaço de cana-de-açúcar foi inferior ao observado no meio padrão Zarrouk.

Mirhosseini *et al.* (2022) estudaram o cultivo mixotrófico de *Spirulina maxima* utilizando diferentes concentrações de melaço de cana-de-açúcar e intensidades de luz. Neste trabalho, a partir de uma concentração de 1 g L^{-1} de açúcares do melaço suplementado ao meio original, observou-se que, após o quarto dia de cultivo, ocorre uma inibição da atividade fotossintética da cianobactéria. Isso se deve ao fato de que concentrações mais altas de melaço provavelmente aumentam a turbidez do meio, o que reduz a penetração de luz necessária para o crescimento fotossintético. Além disso, apesar de ser uma fonte rica em açúcares, o melaço de cana-de-açúcar pode conter compostos inibitórios da atividade celular. Freitas *et al.* (2014) estudaram a produção de carotenóides a partir do fungo *Rhodosporidium toruloides* e observaram que, em altas concentrações, o melaço apresentou efeito inibitório sobre o crescimento celular. Os autores atribuíram essa inibição à presença de fenóis no resíduo, que pode afetar a viabilidade celular de microrganismos.

Em relação ao glicerol, observou-se que sua suplementação alterou a viscosidade do meio, o que pode ter dificultado a transferência de nutrientes para o microrganismo, além de torná-lo mais opaco e promover a formação de agregados celulares. Narayan *et al.* (2005) também adicionaram glicerol ao cultivo de *Spirulina platensis* e observaram este mesmo fenômeno. Essa mudança pode estar relacionada à liberação de substâncias extracelulares em resposta ao estresse. Isso porque a presença do glicerol pode ter induzido a secreção de polissacarídeos extracelulares (EPS), que tendem a aumentar a viscosidade do meio e favorecer a formação de agregados celulares. Além disso, a morte celular nos últimos dias de fermentação pode ter levado à liberação de proteínas e outros compostos intracelulares, contribuindo para a opacidade observada. Outra possibilidade é que o glicerol tenha alterado as propriedades óticas do meio, aumentando a dispersão da luz e, dessa forma, prejudicando a capacidade fotossintética da cianobactéria. Como os agregados celulares permaneceram verdes, a *Spirulina* manteve parte de sua atividade fotossintética, mas foi afetada negativamente pelo ambiente alterado, resultando na perda da homogeneidade do cultivo (Corrêa *et al*, 2020; Markou *et al*, 2019; Morais *et al*., 2019).

Na Figura 2 é apresentada a variação do pH ao longo dos dias de cultivo. Pelos resultados da Figura 2, observa-se que houve um leve aumento nos valores de pH ao longo do processo.

Figura 2 - Variação do pH do meio Zarrouk basal (■) e dos meios suplementados com glicerol (●), melaço de cana (▲) e permeado (▼).



O aumento do pH de 9 para até 10, dependendo da composição do meio, está diretamente relacionado ao consumo de carbono inorgânico e às interações entre bicarbonato, carbonato e CO_2 no meio Zarrouk. Inicialmente, o meio possui uma alta concentração de bicarbonato, que atua como principal fonte de carbono para a cianobactéria. Durante a fotossíntese, a *Spirulina* utiliza o CO_2 dissolvido na solução, reduzindo sua concentração.

$$CO_2 + H_2O \rightarrow (CH_2O) + O_2 \quad (2)$$

Para compensar essa perda, ocorre a conversão de bicarbonato em CO_2 disponível, o que consome íons H^+ do meio.

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_2 + H_2O \quad (3)$$

Esse processo reduz a acidez e faz com que o pH aumente progressivamente. Além disso, com o consumo contínuo de bicarbonato, o carbonato presente no meio começa a se converter em bicarbonato, o que também remove íons H^+ da solução e contribui para a elevação do pH.

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \quad (4)$$

A liberação de íons OH^- pela célula durante a assimilação do carbono inorgânico também reforça esse efeito alcalinizante.

$$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^- \quad (5)$$

Como resultado, a combinação desses processos leva ao aumento gradual do pH, estabilizando-se em torno de 10 à medida que a disponibilidade de carbono inorgânico diminui (Batac *et al.*, 2020; Vonshak, 1997; Zhang *et al.*, 2023).

Na Tabela 2 são apresentados os dados de produtividade máxima de células para cada tipo de fermentação avaliada.

Tabela 2 – Produtividade máxima de células (g_{sv} L^{-1} dia^{-1}) para cada tipo de cultivo.

Meio	$P_{máx}$ (g_{sv} L^{-1} dia^{-1})
Basal	0,106 ± 0,001
Glicerol	0,061 ± 0,002
Melaço de Cana-de-Açúcar	0,077 ± 0,000
Permeado de Soro de Leite	0,138 ± 0,005

Conforme pode ser verificado na Tabela 2, os meios que apresentaram menores $P_{máx}$ foram os modificados por melaço de cana-de-açúcar e glicerol. O meio modificado com permeado de soro de leite apresentou uma $P_{máx}$ cerca de 30,19% maior do que na condição sem suplementação (meio basal Zarrouk).

Salla *et al.* (2016) avaliaram os efeitos do permeado de ultrafiltração e retentado de nanofiltração do processo de separação do soro de leite como fontes de carbono para culturas mixotróficas de *Spirulina platensis*. Neste trabalho, eles testaram várias condições de suplementação dos resíduos e a maior produtividade alcançada foi de 0,06 g L^{-1} dia^{-1}, inferior a deste estudo que foi de 0,138 ± 0,005 g L^{-1} dia^{-1}. Nhan *et al.* (2023) também usaram permeado de soro de leite no cultivo de mono e policulturas de algas verdes oriundas de águas doce e salobras. Os autores mostraram que a adição de permeado em níveis de diluição maiores que 0,5% v/v pode fornecer não apenas C, mas também P orgânico significativo para o crescimento de microalgas mixotróficas. Zimermann *et al.* (2020) cultivaram a alga *Galdieria sulphuraria* com permeado de soro de leite em frascos de agitação e biorreator de tanque agitado e, em ambas as configurações, o meio modificado por permeado intensificou a produção de células.

Sendo assim, verifica-se que a suplementação do permeado de soro de leite ao meio Zarrouk é uma alternativa promissora para a reciclagem desse material, promovendo a economia circular sustentável, uma vez que seu consumo pela cianobactéria *Spirulina platensis* intensificou a produtividade celular, resultando em uma biomassa de alto valor agregado.

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstram que a suplementação do meio Zarrouk com permeado de soro de leite é uma estratégia eficaz para estimular o crescimento celular de *Spirulina platensis*, resultando em um aumento de 30,19% na produtividade de células em comparação ao meio basal. Além de ser uma alternativa economicamente viável, essa abordagem contribui para a valorização de um subproduto da indústria láctea, reduzindo seu impacto ambiental quando descartado de forma incorreta no ambiente. Considerando o amplo potencial dessa biomassa em diversas aplicações biotecnológicas, novos estudos de otimização do meio de cultivo são essenciais para maximizar tanto o crescimento celular quanto a produção de bioprodutos de alto valor agregado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), e FAU (Fundação de Apoio Universitário) pelo apoio financeiro; e a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo suporte e infraestrutura necessária para a realização do trabalho.

NOMENCLATURA

H_2O	Água	[-]
HCO_3^-	Bicarbonato	[-]
CO_3^{2-}	Carbonato	[-]
CH_2O	Carboidrato	[-]
X	Concentração de Célula	g_{sv} L^{-1}
S	Concentração de Substrato/Açúcares	g L^{-1}
CO_2	Dióxido de Carbono	[-]
H^+	Íon Hidrogênio	[-]
OH^-	Íon Hidroxila	[-]

REFERÊNCIAS

AHMED, R. A.; JASTANIAH, S. D.; ALAIDAROOS, B. A.; SHAFI, M. E.; EL-HAROUN, E.; EL-AZIZ, Y. M. A.; MEGEED, O. H. A. E.; AL-QURASHI, M. M.; BAHSHWAN, S. M. A.; MUNIR, M. B. Effects of dietary *Spirulina platensis* supplementation on growth performance, whole body composition, antioxidant activity, histological alterations, and resistance to *Vibrio parahaemolyticus* in Pacific white shrimp, *Litopenaeus vannamei*. Aquaculture Reports, [S.L.], v. 40, 2025.

BATAC, C. P. C.; GATHERCOLE, N. S. J.; MARAVILLA, A. K. F.; BELTRAN, A. B. Evaluation of *Spirulina platensis* in Bicarbonate - Based Integrated Carbon Capture and Algae Production System utilizing different culture media. Asean Journal of Chemical Engineering, [S.L.], v. 20, n. 1, p. 77, 2020.

BELLVER, M., DÍEZ-MONTERO, R., ESCOLÀ CASAS, M., MATAMOROS, V., FERRER, I. Phycobiliprotein recovery coupled to the tertiary treatment of wastewater in semi-continuous photobioreactors. Tracking contaminants of emerging concern. Bioresource Technology, 384, 2023.

BOUNNIT, T., SAADAOUI, I., GHASAL, G. AL, RASHEED, R., DALGAMOUNI, T., JABRI, H. AL, LEROY, E., LEGRAND, J. Assessment of novel halo- and thermotolerant desert cyanobacteria for phycobiliprotein production. Process Biochemistry, 118, 425–437, 2022.

CORRÊA, Priscila Santos; TEIXEIRA, Cláudia Maria Luz Lapa. Polyhydroxyalkanoates and pigments coproduction by *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* cultivated in crude glycerol. Journal Of Applied Phycology, [S.L.], v. 33, n. 3, p. 1487-1500, 2021.

COTTAS, ARTHUR GODOY; TEIXEIRA, THALES AZEVEDO; CUNHA, WARLLEY ROSA; RIBEIRO, ELOÍZIO JÚLIO; FERREIRA, JULIANA DE SOUZA. Effect of glucose and sodium nitrate on the cultivation of *Nostoc sp*. PCC 7423 and production of phycobiliproteins. Brazilian Journal Of Chemical Engineering, [S.L.], v. 39, n. 1, p. 1-9, 2021.

FREITAS, C.; PARREIRA, T. M.; ROSEIRO, J.; REIS, A.; SILVA, T. L. Selecting low-cost carbon sources for carotenoid and lipid production by the pink yeast *Rhodosporidium toruloides* NCYC 921 using flow cytometry. Bioresource Technology, [S.L.], v. 158, p. 355-359, 2014.

GONVIDAN, N., MANIAM, G.P., YUSOFF, M.M. et al. Statistical optimization of lipid production by the diatom Gyrosigma sp. grown in industrial wastewater. J Appl Phycol 32, 375–387, 2020.

GUEDES, A. C.; KATKAM, N. G.; VARELA, J.; MALCATA, F. X. Photobioreactors for cyanobacterial culturing. Cyanobacteria, [S.L.], p. 270-292, 2013.

GUTU, ANDRIAN; KEHOE, DAVID M. Emerging Perspectives on the Mechanisms, Regulation, and Distribution of Light Color Acclimation in Cyanobacteria. Molecular Plant, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 1-13, 2012.

KAZAKIS, N. A. Green approaches to heavy metal removal from wastewater: microalgae solutions in a circular economy framework. Societal Impacts, [S.L.], v. 5, 2025.

LI, B.; AN, Y.; NAN, F.; LIU, X.; FENG, J.; XIE, S. Optimizing ultrasonic extraction of polysaccharides from Spirulina platensis and evaluating their antioxidant and antibacterial activities in acidic environments. International Journal Of Biological Macromolecules, [S.L.], v. 302, p. 140478, 2025.

MAPOUNG, S.; ARJSRI, P.; THIPPRAPHAN, P.; SEMMARATH, W.; YODKEEREE, S.; CHIEWCHANVIT, S.; PIYAMONGKOL, W.; LIMTRAKUL, P.. Photochemoprotective effects of Spirulina platensis extract against UVB irradiated human skin fibroblasts. South African Journal Of Botany, [S.L.], v. 130, p. 198-207, 2020.

MARKOU, Giorgos; KOUGIA, Eleni; KEFALOGIANNI, Io; TSAGOU, Vasiliki; ARAPOGLOU, Dimitrios; CHATZIPAVLIDIS, Iordanis. Effect of Glycerol Concentration and Light Intensity on Growth and Biochemical Composition of *Arthrospira* (Spirulina) *platensis*: a study in semi-continuous mode with non-aseptic conditions. Applied Sciences, [S.L.], v. 9, n. 21, p. 4703, 2019.

MIRHOSSEINI, N.; DAVARNEJAD, R.; HALLAJISANI, A.; CANO-EUROPA, E.; TAVAKOLI, O. Sugarcane Molasses as a Cost-effective Carbon Source on *Arthrospira maxima* Growth by Taguchi Technique. International Journal Of Engineering, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 510-516, 2022.

MORAIS, E. G.; DRUZIAN, J. I.; NUNES, I. L.; MORAIS, M. G; COSTA, J. A. V.. Glycerol increases growth, protein production and alters the fatty acids profile of *Spirulina* (*Arthrospira*) *sp* LEB 18. Process Biochemistry, [S.L.], v. 76, p. 40-45, 2019.

NABTI, B.; BAMMOUNE, N.; MELIANI, H.; STAMBOULI, B. Antioxidant and antimicrobial activities of Spirulina from the region of Tamanrasset, Algeria. Journal Of Herbal Medicine, [S.L.], v. 41, 2023.

NARAYAN, M. S.; MANOJ, G. P.; VATCHRAVELU, K.; BHAGYALAKSHMI, N.; MAHADEVASWAMY, M.. Utilization of glycerol as carbon source on the growth, pigment and lipid production in *Spirulina platensis*. International Journal Of Food Sciences And Nutrition, [S.L.], v. 56, n. 7, p. 521-528, 2005.

NHAM, Q.; MATTSSON, L.; LEGRAND, C.; LINDEHOFF, E. Whey permeate as a phosphorus source for algal cultivation. Water Environment Research, [S.L.], v. 95, n. 4, 2023.

SALLA, ANA CLÁUDIA VIEIRA; MARGARITES, ANA CLÁUDIA; SEIBEL, FÁBIO IVAN; HOLZ, LUIZ CARLOS; BRIÃO, VANDRÉ BARBOSA; BERTOLIN, TELMA ELITA; COLLA, LUCIANE MARIA; COSTA, JORGE ALBERTO VIEIRA. Increase in the carbohydrate content of the microalgae *Spirulina* in culture by nutrient starvation and the addition of residues of whey protein concentrate. Bioresource Technology, [S.L.], v. 209, p. 133-141, 2016.

SCHMIDELL, W.; LIMA, A. U.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. Biotecnologia Industrial São Paulo: E. Blücher, 2001. v. 2, 254 p.

SHAHBAZ, M.; AMMAR, M.; SUKARNI, S. Conversion of Spirulina platensis into methanol via gasification: process simulation modeling and economic evaluation. Digital Chemical Engineering, [S.L.], v. 14, 2025.

THEVARAJAH, B.; NIMARSHANA, P.H.V.; SANDEEPA, G. D. S.; BOOPATHY, R.j; ARIYADASA, T. U.. Upcycling food processing industrial wastes in Spirulina cultivation: a perspective on the advancement of sustainable development goal 12. Trends In Food Science & Technology, [S.L.], v. 149, p. 104537, 2024.

VONSHAK, A. *Spirulina platensis* (*Arthrospira*): Physiology, cell-biology and biotechnology. Taylor & Francis, 1997.

ZARROUK, C. (1966). Contribution à l'étuded'unecyanophycée. Influence de Divers Facteurs Physiques et Chimiques Sur la Croissance et la Photosynthèse de Spirulina maxima. Tese (Doutorado). Université De Paris. Paris.

ZHANG, P.; SUN, Q.; DONG, Y.; LIAN, S. Effects of different bicarbonate on spirulina in CO_2 absorption and microalgae conversion hybrid system. Frontiers In Bioengineering And Biotechnology, [S.L.], v. 10, 2023.

ZIMERMANN, J. D. F.; SYDNEY, E. B.; CERRI, M. L.; CARVALHO, I. K; SCHAFRANSKI, K.; SYDNEY, A. C. N.; VITALI, L.; GONÇALVES, S.; MICKE, G. A.; SOCCOL, C. R.. Growth kinetics, phenolic compounds profile and pigments analysis of *Galdieria sulphuraria* cultivated in whey permeate in shake-flasks and stirred-tank bioreactor. Journal Of Water Process Engineering, [S.L.], v. 38, 2020.

ESTUDO DO TEMPO DE IMOBILIZAÇÃO NA ATIVIDADE DA FOSFATASE ÁCIDA EM RESINA DUOLITE® A-568

[1] Isabela B. M. Carvalho, [1] Jussara M. M. A. Afonso, [1] Arthur C. Severino e [2] Miriam Maria de Resende

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UFU
[1] Doutoranda da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UFU
[2] Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: isabelabmc@ufu.br

RESUMO. As fosfatases ácidas desempenham um papel essencial na liberação de fósforo para as plantas, sendo o fungo *Trichoderma harzianum* uma fonte relevante dessa enzima. Sua fixação em suportes sólidos permite maior estabilidade, favorecendo aplicações industriais e agrícolas. Este estudo avaliou a imobilização da enzima em resina de troca iônica, visando otimizar sua estabilidade e viabilidade para processos biotecnológicos. A produção ocorreu por fermentação sólida em reatores estáticos com milheto esterilizado, seguida de extração e imobilização na resina Duolite® A-568. O ensaio foi conduzido em pH 5,0 e temperatura de 25°C, registrando atividade máxima entre 2 e 4 horas, com valores de 21,68 U/mL e 21,78 U/mL, respectivamente. Os resultados indicam que o suporte utilizado favorece a retenção da enzima e a manutenção de sua atividade catalítica, demonstrando potencial para aplicações sustentáveis. Estudos futuros poderão otimizar parâmetros operacionais para ampliar sua eficiência e reutilização.

Palavras-Chave: Biocatálise, adsorção em suporte sólido, enzimas fúngicas, processos biotecnológicos, melhoria da fertilidade do solo.

INTRODUÇÃO

As enzimas são proteínas biológicas essenciais que atuam como catalisadores em diversas reações químicas, acelerando ou desacelerando esses processos. Elas desempenham papéis fundamentais em várias áreas da biotecnologia, com aplicações na indústria, saúde e meio ambiente. Entre as enzimas, as fosfatases se destacam por sua capacidade de remover grupos fosfato de moléculas, com ênfase nas fosfatases ácidas. No contexto ambiental, essas enzimas facilitam a mobilização de nutrientes, como o fósforo, um elemento essencial para o crescimento das plantas (Rodríguez, 2016; Rola *et al*., 2019).

Dentre os organismos que produzem fosfatases ácidas, o fungo *Trichoderma harzianum* se destaca pela sua ampla utilização na biotecnologia. Este fungo é capaz de produzir diversas enzimas, incluindo fosfatases, que favorecem o crescimento das plantas ao melhorar a disponibilidade de nutrientes no solo, especialmente o fósforo. O crescente interesse na produção de fosfatase ácida por *Trichoderma harzianum* se deve ao seu potencial no manejo de nutrientes e na promoção do crescimento vegetal, o que o torna um candidato promissor para aplicações biotecnológicas (Rola *et al*., 2019).

A imobilização enzimática emerge como uma estratégia importante, pois possibilita a reutilização das enzimas em múltiplos ciclos de reação. Este processo oferece diversas vantagens, como o controle da atividade enzimática e a facilidade de separação da enzima após seu uso. No entanto, é crucial observar que a imobilização pode alterar as propriedades da enzima, influenciando sua atividade. Os métodos de imobilização, como a adsorção em resinas de troca iônica, têm se destacado por sua simplicidade, eficácia e capacidade de estabilizar as enzimas, o que aumenta a eficiência dos processos biotecnológicos (Furlani, 2020).

No caso da fosfatase ácida, sua imobilização é particularmente vantajosa, pois contribui para a melhoria da fertilidade do solo, especialmente na mobilização do fosfato, um nutriente essencial para o crescimento das plantas. Essa abordagem de imobilização não só aumenta a estabilidade da enzima, mas também amplia sua reutilização e eficácia em processos biotecnológicos (Rola *et al*., 2019).

Além disso, as resinas de troca iônica, que são materiais sólidos com grupos funcionais

capazes de interagir com íons em solução, oferecem um ambiente controlado para a atividade enzimática, facilitando a separação da enzima após seu uso. A imobilização de fosfatase ácida utilizando essas resinas pode trazer benefícios significativos, como a melhoria da biodisponibilidade de fósforo no solo, um nutriente crucial para o desenvolvimento das plantas (Barman *et al*., 2023).

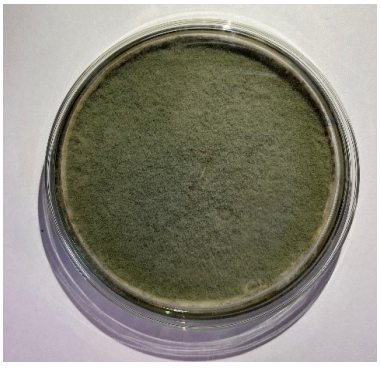
Portanto, o objetivo deste artigo é investigar a imobilização da fosfatase ácida produzida pelo fungo *Trichoderma harzianum* utilizando resinas de troca iônica, com o intuito de melhorar a biodisponibilidade de fósforo para as plantas e contribuir para o desenvolvimento de uma agricultura mais sustentável e produtiva.

METODOLOGIA

Microrganismos

Os fungos da espécie *Trichoderma harzianum* foram isolados/coletados no Complexo Mineroquímico de Araxá (Vale Fertilizantes), Minas Gerais. O isolado de fungos foi identificado por testes bioquímicos de taxonomia convencional, pela Fundação André Tosello para Pesquisa e Tecnologia (Campinas-SP). Estas culturas fúngicas pertencem ao banco de microrganismos do Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia e são mantidos preservados pelo método de Castellani (1967). A ativação do microrganismo foi realizada pelo repique das culturas, anteriormente preservadas, em placas de Petri contendo meio Czapek (Figura 1), utilizado para ativação dos conídios preservados. A composição do meio foi adaptada de Araújo (2014), substituindo a glicose por sacarose (30 g/L em vez de 20 g/L de glicose), mantendo as demais concentrações dos componentes: $NaNO_3$ 2,0 g/L, K_2HPO_4 1,0 g/L, $MgSO_4$ 0,5 g/L, KCl 0,5 g/L, $FeSO_4$ 0,01 g/L e ágar 20 g/L.

Figura 1 – Fungo *Trichoderma harzianum* ativado em placa Petri.



Fermentação Sólida (FES)

Inóculo. Raspou-se as placas Petri obtidas na etapa anterior com 20 mL de água destilada estéril pH 5. A seguir estas células foram utilizadas nas FES visando à produção de complexo enzimático.

FES. A fermentação sólida foi conduzida em frascos de 500 mL, com inóculo de 20 mL de água destilada estéril (pH 5) contendo *Trichoderma harzianum* ($3{,}0\times10^8$ conídios/mL) e 100 g de milheto esterilizado (121°C, 1 atm, 30 min). A FES foi monitorada por frascos de sacrifício, ou seja, para cada ponto amostral foram feitas as análises e em seguida o conteúdo do reator foi descartado. Efetuou-se o controle para cada ponto amostral. Os reatores estáticos foram adicionados na incubadora de BOD – 150 litros ALFA MARE AM5020 em temperatura de 24ºC. Esses mesmos procedimentos foram aplicados nas FES de controle, mas sem a adição de células de *Trichoderma harzianum*.

Extração de enzimas. A extração das enzimas foi realizada utilizando 100 mL de meio extrativo. O meio extrativo utilizado foi o Tween 80 a 1% em água pH 4. Após a adição do meio extrativo, o meio sólido fermentado foi agitado com auxílio de um bastão de vidro e filtrado, obtendo-se o extrato enzimático bruto.

Determinação do pH

O pH foi medido em pHmetro Gehaka de bancada, previamente calibrado.

Ensaio enzimático

A atividade da fosfatase ácida foi medida de acordo com a metodologia descrita por Leitão *et al*. (2010), que utilizaram como substrato fosfato de p-nitrofenilo sal disódico hexahidratado (p-NPP) (Sigma Aldrich ™). A mistura para o ensaio consistiu em 50 µL do extrato enzimático, 100 µL da solução de (p-NPP) concentração 5 mmol/L e 350 µL de tampão acetato de sódio 50 mmol/L e pH 5,00. Após a adição dos reagentes, incubou à 45ºC em banho termostático por 15 min. Por fim, depois deste período, a reação foi interrompida com a adição de 1000 µL de NaOH na concentração de 0,1 mol/L. A quantidade de (p-NP) liberada foi determinada em espectrofotômetro (UV/visível) a 405 nm de comprimento de onda. Foi feito uma curva de calibração, utilizando a fosfatase ácida de trigo padrão, fornecida pela empresa Sigma Aldrich™. Uma unidade (1U) de atividade da fosfatase ácida foi definida como 1 µM de

pnitrofenol (p-NPP) formado por minuto (Ames, 1966).

Suporte para imobilização

Para imobilização da enzima fosfatase ácida o suporte utilizado foi a resina de troca iônica Duolite® A-568 (Rohm Haas), doada pela Dow Chemical Company. A resina pode ser vista na Figura 2.

Figura 2 – Resina Duolite® A-568.



A resina Duolite® A-568 é um trocador aniônico fracamente básico e tem como princípio a ligação cruzada fenol-formaldeído. É utilizada como suporte (orgânico sintético) de enzimas em bioprocessos cujas principais características indicadas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características da Resina Duolite® A-568 (Rohm Hass).

Características	Propriedades da resina
Estrutura Hidrolítica	Matriz: Fenol-formaldeído Grupo funcional: Amina Terciária Forma física: Granular
Alta Porosidade	Cor: Verde a cinza
Distribuição do tamanho e volume dos poros	Tamanho do poro: 15 a 25 nm Volume do poro: 0,78 a 1 mL/g Densidade: 1,10 a 1,14 g/mL Capacidade total de troca iônica: ≥1,20 equivalente/L

Ativação do suporte

A resina Duolite A568 foi ativada de acordo com a metodologia do fabricante: ácido clorídrico 1M, na razão de dez volumes de solução por volume de resina, durante 30 minutos em incubadora rotativa a 50rpm. A seguir foi adicionado hidróxido de sódio 1M, nas mesmas condições e procedimento realizados para o tratamento ácido. A resina foi lavada com água destilada entre os tratamentos. No final do processo a resina foi lavada com água destilada, filtrada à vácuo por 15 minutos e secas à temperatura ambiente.

Substrato

Para este trabalho, utilizou-se como substrato o caldo fermentado bruto obtido da fermentação sólida, que foi inicialmente centrifugado a 3000 rpm por 15 minutos. Em seguida, o caldo foi submetido à filtração a vácuo antes de sua utilização.

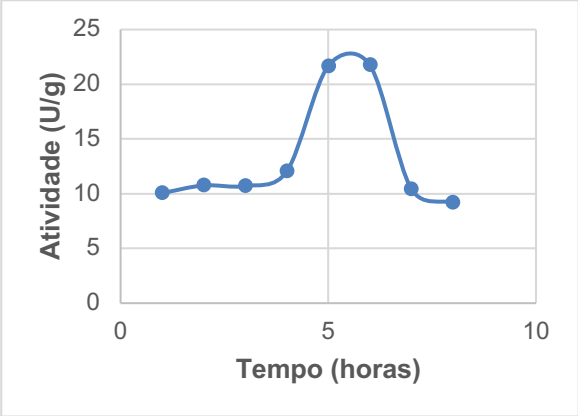
Imobilização

O processo de imobilização enzimática foi realizado por adsorção na resina de troca iônica Duolite® A-568, previamente ativada. Para isso, 0,5 g da resina foram incubados em 3 mL de caldo fermentado, previamente centrifugado e filtrado, juntamente com 2 mL de tampão acetato de sódio a 50 mmol/L (pH 5,0). A incubação foi realizada sob agitação de 100 rpm em incubadora rotativa, a 25 ± 1°C, por 4 horas. As condições experimentais foram estabelecidas com base em testes preliminares, visando otimizar a interação entre a enzima e o suporte.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos conduzidos para a avaliação da imobilização da fosfatase ácida na resina de troca iônica Duolite® A-568 revelaram um padrão específico de atividade enzimática ao longo do tempo de imobilização (Figura 1). A atividade aumentou inicialmente, atingindo um pico entre 2 e 4 horas de imobilização, seguido de uma redução gradual. Esse comportamento pode estar associado à estabilização inicial da enzima na matriz da resina, seguida pela saturação progressiva do sistema e possíveis alterações conformacionais da proteína.

Gráfico 1 - Atividade enzimática em função do tempo de imobilização.



A unidade de atividade enzimática foi expressa em U/g de suporte, permitindo a correlação entre a quantidade de enzima ativa e o material de imobilização. Esse formato é amplamente utilizado para caracterizar biocatalisadores heterogêneos e possibilita comparações diretas com estudos anteriores.

Os resultados obtidos são consistentes com estudos prévios. Lima *et al*. (2022) relataram um padrão semelhante ao imobilizar fosfatase ácida de *Trichoderma* spp. em diferentes suportes, evidenciando um aumento inicial da atividade, seguido de queda, possivelmente devido à difusão limitada do substrato e à inativação parcial da enzima. De forma semelhante, Souza *et al*. (2016) verificaram que fosfatases ácidas apresentavam taxa máxima de atividade enzimática em meios ácidos nas primeiras horas de reação.

A redução da atividade após 4 horas pode ser atribuída a fenômenos como inibição pelo produto da reação, lixiviação da enzima ou alterações conformacionais da proteína, fatores também apontados por Mendes *et al*. (2014). A estabilidade da atividade entre 2 e 4 horas sugere que a resina Duolite® A-568 é um suporte adequado para a imobilização da fosfatase ácida, garantindo boa retenção da atividade enzimática.

A literatura destaca que a escolha do suporte é um fator crítico para a estabilidade e reutilização da enzima imobilizada (Mendes *et al*., 2014). Resinas como a Duolite® A-568 possuem alta porosidade e capacidade de troca iônica, características que favorecem a interação enzima-suporte e podem contribuir para a eficiência do sistema.

Os dados reforçam a viabilidade da imobilização da fosfatase ácida na resina Duolite® A-568 e sugerem que ajustes nas condições experimentais podem aprimorar a estabilidade e eficiência catalítica do sistema. Estudos futuros podem explorar variações de pH e temperatura para otimizar a retenção da atividade enzimática e ampliar o potencial biotecnológico dessa abordagem.

CONCLUSÃO

A imobilização da fosfatase ácida em resina de troca iônica demonstrou ser viável, apresentando atividade máxima entre 2 e 4 horas. A redução posterior sugere inibição pelo produto ou alterações conformacionais. A resina mostrou-se eficiente devido à sua alta porosidade e capacidade de troca iônica, reforçando seu potencial para aplicações biotecnológicas. A otimização de parâmetros como pH e temperatura pode contribuir para aprimorar a estabilidade e eficiência do sistema.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pelas agências de fomento brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

REFERÊNCIAS

AMES, B. N. Assay of inorganic phosphate and phosphatases. Methods Enzymol. 1966; 8:115–118. https://doi.org/10.1016/0076-6879(66)08014-5.

ARAÚJO, T. R. Reaproveitamento de glicerol para produção de bioprodutos: biopolímeros. 82f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

BARMAN, M. K.; BHATTARAI, A.; SAHA, B.. Applications of ion exchange resins in environmental remediation. Journal of Chemical Engineering, 2023.

CASTELLANI, A. A. Maintenance and Cultivation of the Common Pathogenic Fungi of Man in Sterile Distilled Water. Further researches. Journal of Tropical Medicine and Hygiene 70, p. 181-184, 1967.

FURLANI, I. L. *et al*. Imobilização enzimática: conceito e efeitos na proteólise. Química Nova, v. 43, n. 4, p. 463-473, 2020.

LEITÃO, V.O.; LIMA, R. C. M.; VAINSTEIN, M. H.; ULHOA, C. J. Purification and characterization of an acid phosphatase from *Trichoderma harzianum*, Biotechnology Letters, v. 32(8), p. 1083-1088, 2010. https://doi.org/10.1007/s10529-010-0264-2.

LIMA, F. A.; ROLA, J. C., GOMES, M. M. F.; AFONSO, J. M. M. A.; RESENDE, M. M. (2022). Acid Phosphatase Immobilization and Production Study by *Trichoderma* spp. in Soybean Molasses. Chemical Engineering & Technology, 45(XX), 1-7.

MENDES, G. O.; FREITAS, A. L. M.; PEREIRA, O. L.; SILVA, I. R.; VASSILEV, N. B.; COSTA, M. D. (2014). Phosphorus solubilization mechanisms in fungi: Role of organic acids and phosphatase enzymes. Annals of Microbiology, 64(3), 239-249.

ROLA, J.C.; LIMA, F.A.; RIBEIRO, E.J.; RESENDE, M.M. Avaliação de fontes de fosfato para produção de fosfatase ácida em fermentação submersa. Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, 2019.

RODRÍGUEZ, L. E. C. Obtención y caracterización bioquímica y funcional de la enzima recombinante nicotinamida/nicotinato mononucleótido adenilil transferasa de Leishmania braziliensis (LbNMNAT). 2016. Tese de Doutorado.

SOUZA, A. A.; LEITÃO, V. O.; RAMADA, M. H.; MEHDAD, A.; GEORG, R. C.; ULHÔA, C. J. (2016). Phosphatase activity in *Trichoderma harzianum*: evaluation of enzymatic efficiency in acidic conditions.

AVALIAÇÃO DA VIDA DE PRATELEIRA DE BIOINOCULANTES FORMULADOS COM A CEPA AG6 ISOLADA DO SOLO E ENCAPSULADA EM ALGINATO

[1] Arthur C. Severino [1] Adrielle A. P. Ribeiro [1] Amanda C. da Rocha [1] Iara Rossi [1] Fernanda M. Gomes [1] Mayara T. Da Silva [1] Patrisia de O. Rodrigues [1] Fabricio M. G. Porto [1] Jussara M. M. De A. Afonso [1] Isabela B. De M. Carvalho [2] Vicelma L. Cardoso & [2] Miriam Maria de Resende

[1]Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UFU
[1]Doutoranda da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[1]Doutroranda da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[1]Doutoranda da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[1]Discente do curso de graduação em Biotécnologia da UFU
[1]Doutoranda da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[1]Doutoranda da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[1]Doutorando da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[1]Doutoranda da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[1]Discente do curso de graduação em Engenharia Química da UFU
[2]Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU
[2]Professora da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2] Endereço dos autores: Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: arthur.severino@ufu.br

RESUMO. Uma estratégia alternativa para prolongar a vida útil de bactérias é o encapsulamento, já que essa técnica pode protegê-las de fatores bióticos e abióticos que ameaçam sua sobrevivência. Neste estudo, o bioinoculante AG6 foi encapsulado em alginato. A solução extrudada foi preparada na proporção de 2:1 entre uma solução de alginato de sódio (3% e 1,5%) e a suspensão bacteriana. As taxas de sobrevivência foram avaliadas em nove períodos de armazenamento (1, 4, 6, 8, 15, 20, 25, 30 e 60 dias), e parâmetros morfométricos foram medidos. Os resultados indicaram uma redução na qualidade da vida útil em todos os tratamentos; no entanto, os grânulos compostos por alginato a 3% conseguiram sustentar o crescimento do AG6 por 60 dias a 6,80 × 10^9UFC·g^{-1}, mantendo a integridade das esferas. Ambos os tratamentos permaneceram estáveis e livres de contaminação por outros microrganismos, mesmo sem a adição de adjuvantes à formulação.

Palavras-Chave: Fertilizante orgânico, microrganismo encapsulado, shelf-life, biofertilizantes, promotor de crescimento.

INTRODUÇÃO

As rizobactérias promotoras de crescimento de plantas de vida livre colonizam as raízes das plantas e são cruciais para manter a fertilidade do solo, pois desempenham um papel importante na reciclagem de nutrientes. As RPC são envolvidas na absorção de quelantes de ferro (sideróforos) e os tornam disponíveis para as plantas. Espécies de *Azospirillum, Bacillus, Burkholderia, Enterobacter, Klebsiella e Pseudomonas* são invariavelmente usadas como bioinoculantes, pois melhoram o crescimento e o rendimento de diferentes culturas (Chaudhary *et al.,* 2021).

Além da suplementação de nutrientes, os bioinoculantes têm outros efeitos benéficos, como atividade promotora do crescimento das plantas, mobilização e solubilização de nutrientes, descontaminação e/ou desintoxicação do solo (Maitra *et al.,* 2021)

Devido às suas propriedades físicas e biocompatibilidade, um polímero biodegradável derivado de algas marinhas, o alginato de sódio, tem sido amplamente utilizado no encapsulamento de células vivas. O encapsulamento de bioinoculantes em matrizes de alginato protege contra condições adversas, como variações de temperatura, pH, umidade e lixiviação. Também permite a liberação controlada de microrganismos no ambiente do solo.

No entanto, apesar do potencial promissor do encapsulamento com alginato, ainda é necessário investigar sua eficácia e estabilidade ao longo do período de armazenamento para cada microrganismo de interesse. Esta pesquisa avalia a vida útil de bioinoculantes AG6 encapsulados com alginato. Compreender esses aspectos é crucial para o desenvolvimento de formulações eficazes e condições de armazenamento

eficientes, contribuindo para uma agricultura mais sustentável e produtiva (Ribeiro *et al*., 2024).

METODOLOGIA

Para o processo de encapsulamento, foi utilizada uma cepa isolada de Agave (AG) proveniente de Sumé, Paraíba. O isolamento seguiu as orientações de Baldani *et al*. (2014), com ajustes. O material da rizosfera foi coletado e diluído em solução salina (NaCl) 0,9% com 1 g·L^{-1} de Tween 80. As amostras foram distribuídas em meios de cultura sem nitrogênio, realizando diluições seriadas até 10^{-5}.

A capacidade de fixação de nitrogênio foi determinada usando o método do reagente de Nessler, que reage com amônia em meio alcalino formando um complexo colorido marrom-avermelhado (Zhao *et al*., 2019). O reagente foi preparado segundo Cappucino & Sherman (2019), com água destilada livre de amônia, filtrado e armazenado antes do uso. Os isolados foram incubados em 10 mL de água peptonada a 28 ± 2°C por 72 h a 120 rpm e posteriormente centrifugados. O sobrenadante foi tratado com 0,5 mL do reagente de Nessler, e a alteração na cor foi analisada a 450 nm em um espectrofotômetro UV-VIS. *Rhizobium tropici* foi utilizado como controle. Para preparar as células AG6, o pré-inóculo foi feito com NaCl (0,9%) a 0,5 g de biomassa seca·L^{-1} e incubado por 12 h. Foi transferido 1 mL para um Erlenmeyer com 75 mL de caldo Luria Bertani (LB) e incubado por 74 h a 120 rpm e 32°C. O crescimento foi medido por turbidimetria a 600 nm, e a concentração de glicose foi determinada por HPLC usando uma coluna SUPELCOGEL C-610H. A cultura foi centrifugada, e o pellet foi lavado e ressuspenso em solução de peptona a 1% na concentração de 34 g de biomassa seca·L^{-1}.

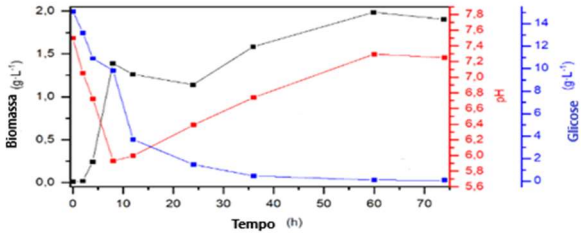
O encapsulamento das células AG6 seguiu o protocolo de Reetha *et al*. (2014), com modificações. Foi utilizada uma proporção de 2:1 para alginato de sódio (3% e 1,5%) e a suspensão bacteriana (34 g de biomassa·L^{-1}). A mistura foi homogeneizada por 30 minutos e extrudada para placas com solução de $CaCl_2$ (0,1 M). As esferas foram mantidas na solução por 2 h, lavadas com água e incubadas em caldo LB por 24 h a 120 rpm e 32°C. Posteriormente, foram lavadas, secas ao ar e embaladas para os tratamentos. A solução de alginato foi extrudada como controle. As embalagens, contendo diferentes formulações, foram armazenadas a 7 ± 2°C.

A sobrevivência das células AG6 (UFC·g^{-1}) foi avaliada ao longo de 9 períodos de armazenamento (1, 4, 6, 8, 15, 20, 25, 30 e 60 dias), conforme descrito por Cappucino & Sherman (2019). As contagens bacterianas foram realizadas em placas de ágar nutriente após 12 h. As superfícies das esferas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram fixadas, desidratadas e metalizadas com uma camada fina de ouro. Os dados foram analisados por ANOVA e comparados pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), usando o software Statistics 7, com os resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cepa AG6 demonstrou capacidade de fixação de nitrogênio, produzindo 15,24 ± 4,51 mg/L, enquanto a cepa de *Rhizobium tropici* fixou 3,75 ± 2,47 mg·L^{-1}. Isso indica que a cepa AG6 possui potencial para ser aplicada em ambientes agrícolas, apresentando um desempenho superior em comparação com a cepa comercial. A Figura 1 ilustra as variações nos parâmetros (pH, biomassa e glicose) durante a fermentação em caldo LB. O crescimento celular alcançou 1,9 gL^{-1}, atingindo seu valor máximo de 1,99 g·L^{-1} após 60 horas. O pH variou inicialmente devido à intensa atividade metabólica, com um pico na produção de ácidos após 8 horas. Após o consumo da glicose, a produção de ácidos diminuiu, sugerindo que a glicose foi utilizada como fonte de carbono.

Figura 1 – Fermentação por culturas de AG6 cultivadas em caldo LB a 32°C e 120 rpm durante 74 horas. A. Biomassa seca, pH e glicose residual.



Os dados morfométricos obtidos estão apresentados na Tabela1. As esferas apresentaram tamanhos consistentes, com um baixo desvio padrão, o que confirma que o protocolo utilizado foi eficaz na produção de esferas uniformes. Quando a concentração de alginato foi de 1,5%, as dimensões dos grânulos foram reduzidas como podemos ver e observaram que os grânulos apresentaram pesos entre 17 e 38 mg, com diâmetros variando de 3,30 a 4,30 mm.

Tabela 1– Dados morfométricos, rendimento e sobrevivência celular aos 60 dias.

Tratamento	Peso (mg)	Diâmetro (mm)
G - A 1,5%	36,55±1,26[a]	3,42±1,22[a]
C - A 1,5%	30,10±0,90[b]	3,49±0,11[a]
G - A 3,0%	54,79±1,53[c]	4,31±0,13[b]
C - A 3,0%	52,58±1,71[c]	4,47±0,04[b]

Como podemos ver na Tabela 2, o rendimento médio foi de 16,82 ± 0,02 esferas por mL de solução extrudada, com perdas observadas durante o processo de produção devido à formação de esferas fora do padrão.

Tabela 2– Continuação dos dados morfometricos, rendimento e sobrevivência celular aos 60 dias.

Rendimento (unit/mL)	Sobrevivência (CFU/g) inicial/final
16,80±0,5[a]	$6,53*10^{11}/1,3*10^{9}$ [a]
16,85±0,6[a]	0/0[c]
16,83±0,2[a]	$1,54*10^{12}/6,8*10^{9}$ [b]
16,79±0,3[a]	0/0[c]

Embora tenha ocorrido uma redução significativa, a quantidade de células nos grânulos permaneceu elevada, como podemos ver na figura 2; após sessenta dias, verificou-se que os grânulos ainda continham uma quantidade considerável de UFCs, cerca de 10^9. No entanto, as células presentes nos grânulos com 1,5% de alginato apresentaram uma perda parcial de sua integridade física. No décimo quinto dia, as células dos grânulos com 3% de alginato aumentaram em 900% em comparação com os cinco dias anteriores. Já no vigésimo quinto dia, as células dos grânulos com 1,5% de alginato apresentaram um crescimento de 6760% em relação aos cinco dias anteriores, o que indica que a matriz polimérica não impede o crescimento das células no interior dos grânulos. Uma sugestão para essa variação é que, a extrusão causou um efeito prejudicial ou estressante na população bacteriana encapsulada. Por isso esses picos de crescimento e decrescimento no UFC.

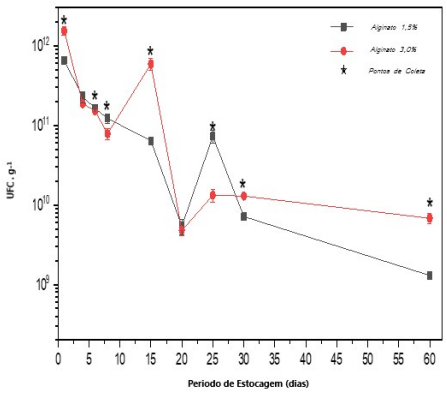
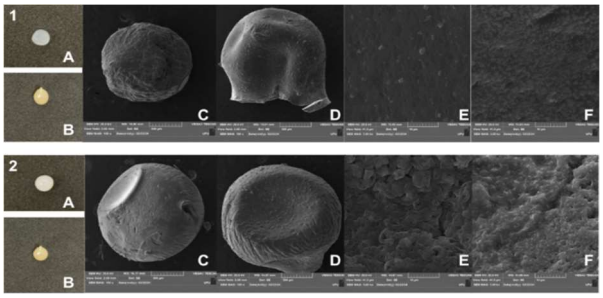


Figura 2 – Sobrevivência do AG6 em diferentes concentrações de material carreador durante o armazenamento. Sendo as estrelas os dias em que retiramos os pontos. *Os tratamentos diferem significativamente por ANOVA ($p < 0.05$).

Ao examinar a estrutura por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) (Figura 3), foi possível observar que o tratamento de desidratação comprometeu a integridade das esferas como podemos ver na foto 1D já que a mesma mostra uma fenda em sua estrutura após o tratamento do MEV. No entanto, a Figura 3 (F) ainda revelou a presença de células, enquanto a Figura 3 (E) não mostrou nenhuma célula. Células AG6 não foram encontradas nas superfícies das esferas. A esfera controle demonstraram serem mais rígidas em comparação com as esferas teste, além de ser mais resistente a danos em ambos os tratamentos como podemos ver nas fotos 1C e 2C pois sofreram menos deformidades. Durante o manuseio, foi notada uma fragilidade considerável na esfera contendo 1,5% de alginato + AG6, tal fragilidade causou o rompimento da mesma.

Figura 3 - Aspectos morfológicos dos grânulos. 1. Alginato 1,5%; dois. Alginato 3,0%. A. Esfera controle; B. Esfera teste; C. Superfície externa do controle aumenta de 100x; D. Superfície externa do teste aumento de 100x; E. Superfície interna do controle aumenta de 5000x; F. Superfície interna do teste aumenta de 5000x.



CONCLUSÃO

O estudo indicou que a cepa AG6, isolada da rizosfera do Agave, apresenta grande potencial para aplicação na agricultura, com capacidade de fixação de nitrogênio semelhante às cepas

comerciais. Além disso, a análise da dinâmica de fermentação em caldo LB forneceu informações importantes sobre o crescimento e a atividade metabólica da cepa AG6. Flutuações no pH e na produção de ácidos foram observadas, refletindo intensa atividade de crescimento, oferecendo dados valiosos para aprimorar os processos de fermentação e compreender melhor o comportamento microbiano. A análise da dinâmica populacional bacteriana revelou que, apesar da diminuição significativa da população no tratamento com 1,5% de alginato, a viabilidade celular geral permaneceu relativamente alta, sugerindo a robustez da matriz de encapsulamento. O considerável crescimento observado em alguns tratamentos reforça a compatibilidade da matriz polimérica com a proliferação e o desenvolvimento celular.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pelas agências de fomento brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG). Agradece também o apoio financeiro prestado pela Satis Indústria e Comércio Ltda.

NOMENCLATURA

A: Alginato

$AG6$: Nome do Microorganismo

CFU: Unidade Formadora de Colonia

LB: Luria-Bertani

RPC: Rizobactérias Promotoras do Crescimento

REFERÊNCIAS

BALDANI, J. I.; REIS, V. M.; VIDEIRA, S. S.; BODDEY, L. H.; BALDANI, V. L. 2014. Plant and Soil 384 (1-2). 413-431

CAPPUCCINO, J. C.; SHERMAN, N. 2019. Microbiology: A Laboratory Manual. 12th en. Pearson, New York. 542.

CHAUDHARD, P.; KHATI, P.; CHAUDHARY, A; GANGOLA, S.; KUMAR, R.; SHARMA, A. Bioinoculation using indigeous Bacillus spp. Improves Growth and Yield of Zea mays Under the Influence of Nanozeolite. 3 Biotech 11 v., 11 p., (2021).

MAITRA, S.; BRESTIC, M.; BHADRA, P.; SHANKAR, T.; PRAHARJ, S.; PALAI, J. B.; SHAH, M. M. R.; BAREK, V.; ONDRISIK, P.; SKALICKÝ, M.; HOSSAIN, A. Bioinoculants-Natural Biological Resoucres for Sustainble Plant Production. Microorganisms 202, 10 v., 51 p.

REETHA, D.; KUMARESAN, G.; JOHN MILTON, D. 2014. International J. of Recent Scientific Research 5. (12). 2178-2182.

SHAMEEM, M. R.; SONALI.; J. M. I.; KUMAR, P. S.; RANGASAMY, G.; GAYATHRI, K. V.; PARTHASARATHY, V. 2023. Environmental Research. 220. 115200.

SHOMI, F. Y.; UDDIN, M. B.; ZERIN, T. 2021. Stamford J. of Microbiology 11 (1). 11-13.

VERMELHO, A. B.; PEREIRA, A. F.; COELHO, R. R. R.; SOUTO-PADRÓN, T. C. B. S. 2019. Práticas de microbiologia. GUANABARA KOOGAN (ed). 2nd ed. Rio de Janeiro. 97-97.

ZAGO, S. L.; SANTOS, M. F.; KONRAD, D.; FIORINI, A.; ROSADO, F. R.; MISSIO, F. R.; VENDRUSCOLO, E. C. G. 2019. J. of Agricultural Science 11. (6). 269-280.

ZHAO, Y.; SHI, R.; BIAN, X.; ZHOU, C.; ZHAO, Y.; ZHANG, S.; WU, F.; WATERHOUSE, G. I. N.; WU, L. Z., TUNG. C. H.; ZHANG, T. 2019. Advanced Science 6 (8). 1802109.

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE FICOCIANINA A PARTIR DA BIOMASSA DE *Spirulina platensis*

[1] Reginaldo M. de M. Filho, [1] Jezzyne F. de Lima, [2] Warlen A. Dias, [3] Erika O. Watanabe e [3] Juliana de S. Ferreira

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de pós-graduação em Engenharia Química
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100).

e-mail: reginaldo.medeiros@ufu.br

RESUMO. As ficobiliproteínas são biomoléculas de alto valor agregado, com aplicações nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica. No entanto, a eficiência do processo de extração é fundamental para sua viabilidade comercial. Diante disso, o objetivo desta pesquisa foi estudar a extração da ficocianina, a principal ficobiliproteína da cianobactéria *Spirulina platensis*. Para isso, foram avaliadas as tecnologias de rompimento mecânico por vórtex, processamento ultrassônico e ciclos de congelamento e descongelamento como técnicas de extração. Os ciclos de congelamento e descongelamento apresentaram o melhor desempenho, resultando em 0,56 ± 0,04 mg mL^{-1} de ficocianina. A biomassa liofilizada aumentou a concentração do pigmento em 64,7%, e a maior razão sólido-líquido (50 g L^{-1}) resultou na concentração máxima de 2,37 ± 0,07 mg mL^{-1} de ficocianina. Os resultados confirmam a viabilidade do processo de extração e fornecem subsídios para a otimização da obtenção de ficocianina.

Palavras-Chave: bioativos, cianobactéria, métodos de extração, pigmentos, ficobiliproteínas.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por produtos naturais e sustentáveis tem impulsionado a busca por novas fontes renováveis em todo o mundo. Com o aumento da população global, torna-se essencial explorar alternativas viáveis para suprir essa necessidade. Nesse contexto, alguns microrganismos têm se destacado como fontes promissoras de proteínas, pigmentos, compostos antioxidantes, carboidratos e lipídios (Soni *et al.*, 2017). Entre eles, a cianobactéria fotossintética *Arthrospira sp.*, popularmente conhecida como *Spirulina sp.*, tem sido amplamente estudada e comercializada, principalmente devido à sua elevada capacidade de síntese proteica, que pode representar até 70% de sua massa celular (Jaeschke *et al.*, 2021). Dentre os compostos de maior valor produzidos por essa cianobactéria, destacam-se as ficobiliproteínas.

As ficobiliproteínas são proteínas cromóforas organizadas em estruturas supramoleculares denominadas de ficobilissomos. Elas atuam como pigmentos acessórios da fotossíntese, desempenhando um papel essencial na captação de luz: Funcionam como antenas coletoras de luminosidade, ampliando a faixa de comprimentos de onda captados no processo fotossintético e, consequentemente, aumentam a eficiência fotossintética das cianobactérias (Contreras-Ropero *et al.*, 2024). Elas são divididas em três classes, de acordo com o seu comprimento de onda na região visível do espectro: (i) ficoeritrina (λ_{max} = 562 nm, pigmento vermelho), (ii) ficocianina (λ_{max}= 615 nm, pigmento azul) e (iii) aloficocianina (λ_{max}= 652 nm, pigmento verde-azulado) (Cottas *et al.*, 2021).

Como pigmentos naturais, as ficobiliproteínas vêm ganhando cada vez mais espaço devido ao crescente interesse dos consumidores por ingredientes orgânicos, alimentos saudáveis e nutracêuticos de origem biológica, que apresentam potencial atividade antioxidante, anticancerígena e anti-inflamatória (Mahanil *et al.*, 2021). Entre elas, a ficocianina é a mais estudada e a de maior interesse comercial. Atualmente, é utilizada como corante azul natural, sendo valorizada por sua não toxicidade, biodegradabilidade e a sua aprovação pela *Food and Drug Administration* (FDA), nos Estados Unidos, ampliou ainda mais seu mercado. O valor global estimado para ficobiliproteínas de alta pureza, destinadas a aplicações científicas e farmacêuticas, ultrapassa US$ 60 milhões (Bounnit *et al.*, 2022).

A extração dessas biomoléculas envolve a ruptura celular seguida da liberação das proteínas da célula. A extração de compostos de alto valor, como as ficobiliproteínas, de cianobactérias é um desafio devido à estrutura robusta de sua parede

celular. Essa barreira é espessa e altamente resistente, composta por quatro camadas formadas por fibras, peptidioglicanos e proteínas. Além disso, o tamanho das células também influencia a eficiência do processo de extração (Ílter *et al.*, 2018). Portanto, a seleção do método de extração é um fator essencial e está diretamente ligada à composição do organismo, bem como à estabilidade e resistência de sua parede celular. Sendo assim, a extração pode ser realizada por métodos baseados em variações da pressão osmótica, além de tratamentos químicos, físicos/mecânicos e enzimáticos. Entre os mais citados na literatura, destacam-se os ciclos de congelamento e descongelamento, maceração, extração com fluido supercrítico, extrusão, *French press*, sonicação e moagem com esferas. Além disso, a combinação dessas abordagens pode ser utilizada para minimizar as limitações de cada método quando aplicado isoladamente (Cottas *et al.*, 2021, Pan-Utai e Iamtham, 2019).

Além da escolha do método, a eficiência da extração de ficobiliproteínas pode ser influenciada por diversos outros fatores. Entre eles, destacam-se o tipo de biomassa empregada (fresca ou liofilizada), a razão sólido-líquido, o pH e a composição da solução extratora, além de parâmetros como temperatura, tempo de extração e intensidade do tratamento aplicado. Esses aspectos afetam diretamente o rendimento e a pureza das biomoléculas extraídas, tornando essencial o ajuste adequado das condições do processo para garantir a estabilidade das ficobiliproteínas. Diante disso, este estudo teve como objetivo investigar a extração de ficocianina a partir da biomassa da cianobactéria *Spirulina platensis*, avaliando a influência de três variáveis: (i) método de extração, (ii) tipo de biomassa e (iii) razão sólido-líquido.

METODOLOGIA

Materiais

Os seguintes reagentes foram utilizados no trabalho: Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$, Vetec, Brasil), fosfato de potássio bibásico (K_2HPO_4, Synth, Brasil), nitrato de sódio ($NaNO_3$, Dinâmica, Brasil), sulfato de potássio (K_2SO_4, Vetec, Brasil), cloreto de sódio (NaCl, Cinética, Brasil), sulfato de magnésio heptahidratado ($MgSO_4{\cdot}7H_2O$, Dinâmica, Brasil), cloreto de cálcio di-hidratado ($CaCl_2{\cdot}2H_2O$, Synth, Brasil), sulfato de ferro heptahidratado ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$, Dinâmica, Brasil), ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA, Vetec, Brasil), ácido bórico (H_3BO_3, Vetec, Brasil), cloreto de manganês tetrahidratado ($MnCl_2.4H_2O$, Vetec, Brasil), sulfato de zinco heptahidratado ($ZnSO_4.7H_2O$, CAAL, Brasil), sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4.5H_2O$, Cinética, Brasil), Molibdato de sódio (Na_2MoO_4, Vetec, Brasil), hidróxido de sódio (NaOH, Alphatec, Brasil), fosfato monopotássico (KH_2PO_4, Dinâmica, Brasil) e fosfato dissódico (Na_2HPO_4, Synth, Brasil).

Manutenção da cianobactéria *Spirulina platensis*

A *Spirulina platensis* (BMAK159) é oriunda do banco de microrganismos Aidar & Kutner, do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (USP) e foi cultivada em meio Zarrouk (Zarrouk, 1966), mantida em erlenmeyers de 250, 500 e 1000 mL, em estufa incubadora à 25 ºC, fotoperíodo de 12 h, luminosidade média de 1770 lux e repiques periódicos de 15 dias. A Tabela 1 apresenta a composição do meio Zarrouk:

Tabela 1 - Composição do meio Zarrouk para cultivo de *Spirulina platensis*

Componente	Quantidade adicionada a 1L de água
$NaHCO_3$	16,80 g
K_2HPO_4	0,50 g
$NaNO_3$	2,50 g
K_2SO_4	1,00 g
NaCl	1,00 g
$MgSO_4{\cdot}7H_2O$	0,20 g
$CaCl_2{\cdot}2H_2O$	0,04 g
$FeSO_4{\cdot}7H_2O$	0,01 g
EDTA	0,08 g
*Solução A5	1,00 mL

*Solução A5 (g/L): H_3BO_3: 2,86; $MnCl_2.4H_2O$: 1,81; $ZnSO_4.7H_2O$: 0,222; $CuSO_4.5H_2O$: 0,079; Na_2MoO_4:0,015.

A biomassa proveniente dos repiques periódicos foi utilizada nos ensaios de extração em duas formas: (i) fresca e (ii) liofilizada. Para a liofilização, a biomassa foi previamente congelada em um ultrafreezer (Panasonic, CVK-UB21-PW) a -70 ºC por 24 horas. Em seguida, foi submetida à liofilização (LIOTOP, L108) por 24 horas, sob vácuo de aproximadamente 100 µHg.

Para o preparo dos ensaios, todo o procedimento foi conduzido manipulando a cepa *Spirulina platensis* em câmara de fluxo laminar, com os devidos cuidados de assepsia usando álcool 70% e luz UV. As vidrarias utilizadas e o meio de cultivo foram previamente esterilizados em autoclave a 121 °C durante 20 minutos, a fim de eliminar qualquer contaminante.

Ensaios de extração

Para a análise do processo de extração, foram investigados três parâmetros com o intuito maximizar a concentração e a pureza de ficocianina: (i) método de extração, (ii) tipo de biomassa e (iii) razão sólido-líquido (S/L).

Métodos de extração: Foram estudadas as seguintes tecnologias de extração: (i) rompimento mecânico por vórtex (RMV), (ii) ciclos de congelamento e descongelamento combinados com ultrassom (CD) e (iii) processamento no homogeneizador ultrassônico (PU). Para todos os métodos, utilizou-se biomassa liofilizada e fixou-se a S/L em 10 g L^{-1}. As metodologias de cada técnica foram realizadas conforme descrito por Cottas *et al.* (2021), cujas características estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições experimentais de cada método de extração.

Método	Características	Ciclos	Tempo (min)
RMV	Vórtex: 5 min e banho de gelo: 2 min	3	21
CD	-15ºC 1,5h e 25ºC por 30 min	5	600
PU	1s de pulso:1s de descanso	10	20

No RMV, a amostra foi misturada com 10 mL de tampão fosfato (0,1 M, pH 7,0) e 11g de esferas de vidro em tubos Falcon de 50 mL. Na sequência, a amostra foi agitada em vórtex (Phoenix Luferco AP 56) por 5 min seguido de 2 min em banho de gelo. O processo foi repetido 3 vezes, totalizando 21 minutos. Para o método CD, a amostra foi misturada com tampão fosfato (0,1 M, pH 7,0) em tubos Falcon de 15 mL. Em seguida, os tubos foram congelados em um refrigerador comercial (-15 ºC) por 1,5 h e posteriormente descongelados em um banho ultrassônico (Sonic Mill, 1790 W, 20 kHz) a 25 ºC por 30 minutos, repetindo-se esse processo por cinco ciclos. Por fim, no método PU, 20 mL da amostra (biomassa e tampão fosfato) foram submetidos a ciclos de pulso e descanso de 1:1 s cada, totalizando 20 minutos de processo, no homogeneizador ultrassônico.

Após a extração, as amostras foram centrifugadas a 8000 rpm por 10 min, separando o sobrenadante (produto de interesse) do pellet (detritos celulares). Na sequência, cada sobrenadante foi filtrado em filtros de 0,45 µm. Para cada extrato, realizou-se uma varredura espectral em espectrofotômetro (Genesys 180, UV-Visível, ThermoScientific), com o intuito de identificar os picos característicos de absorbância de cada ficobiliproteína, a saber: ficoeritrina (λ = 562 nm), ficocianina (λ = 615 nm) e aloficocianina (λ = 652 nm).

Tipo de biomassa: A partir do melhor método de extração, avaliou-se o efeito do tipo de biomassa na concentração e pureza de ficocianina. Para isso, trabalhou-se com a biomassa fresca e liofilizada e, para ambas as situações, empregou-se uma S/L de 10 g L^{-1}.

Razão sólido-líquido (S/L): Após a definição do melhor método de extração e do tipo de biomassa, investigou-se a influência da S/L na extração de ficocianina. Para isso, a S/L foi variada entre 1, 5, 10, 30 e 50 g L^{-1} avaliando-se a condição que resultou na maior concentração e pureza de ficocianina.

Métodos analíticos

Concentração de Ficocianina (C_{FC}): A concentração de ficocianina (C_{FC}, mg mL^{-1}) foi calculada de acordo com a Equação 1, proposta por Bennett e Bogorad (1973):

$$C_{FC} = \frac{A_{615} - 0{,}474 \cdot A_{652}}{5{,}34} \quad (1)$$

Pureza de Ficocianina (P_{FC}): A pureza da ficocianina (P_{FC}) foi estimada pela razão entre a absorbância da ficocianina e a absorbância das proteínas totais, conforme a Equação 2 (Abalde *et al.*, 1998).

$$P_{FC} = \frac{A_{615}}{A_{280}} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

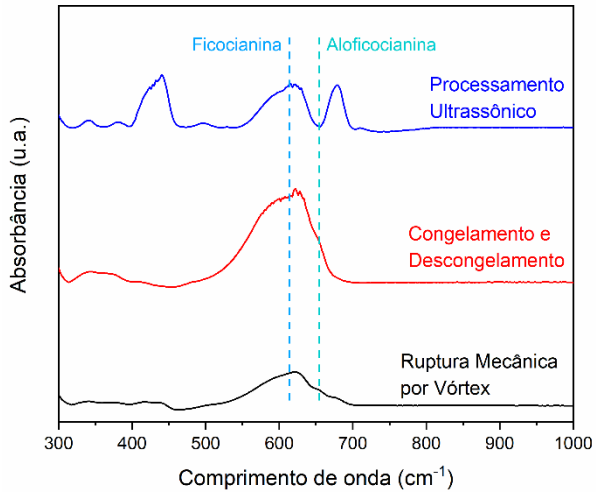
Na Figura 1 são apresentadas a (a) varredura espectral, a (b) quantificação da C_{FC} e P_{FC} nos extratos obtidos e o (c) aspecto visual para cada método de extração.

Analisando os dados da Figura 1-a, percebe-se que todos os métodos de extração foram capazes de extrair a ficocianina, identificada pela presença do pico amplo em 615 cm^{-1}. Um pico menos pronunciado na região de 652 cm^{-1} foi detectado nos extratos obtidos pelos métodos CD e RMV, referente a presença de aloficocianina. No extrato obtido pelo PU, identificou-se apenas a ficocianina como ficobiliproteína, porém o espectro apresentou outros picos nas regiões de 440 e 680 cm^{-1}. Estes picos referem-se à presença de carotenoides e clorofila, respectivamente (Junique

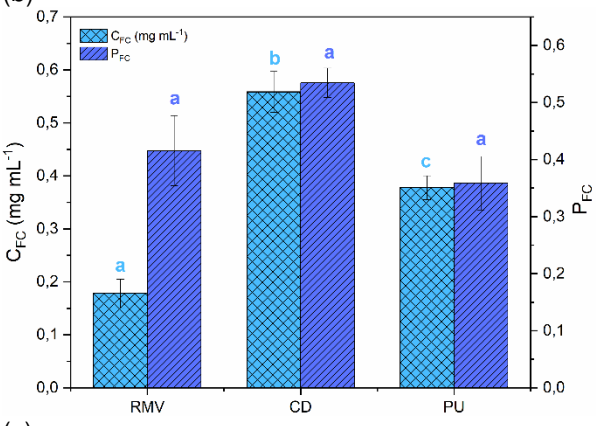
et al., 2021), cujas características também podem ser observadas na Figura 1-c. Nessa imagem, nota-se que o extrato do PU apresentou uma tonalidade mais esverdeada, devido à presença de clorofila, enquanto que os extratos provenientes do RMV e do CD exibiram uma coloração azulada, característica do pigmento ficocianina.

Figura 1 – Extratos obtidos para cada método de extração: (a) Varredura espectral, (b) quantificação da C_{FC} e P_{FC} e (c) aspecto visual. Letras diferentes entre as colunas representam diferença estatística do Teste Tukey com ($p<0,05$).

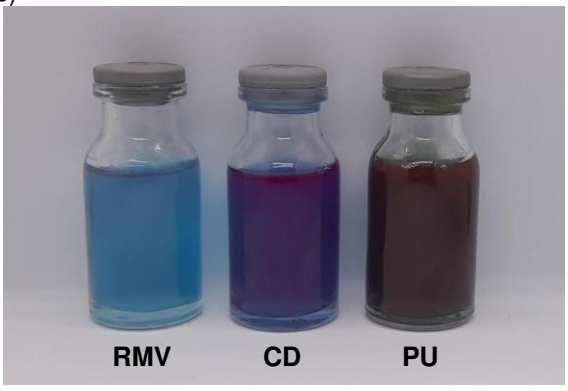
(a)



(b)



(c)



Como a ficocianina foi a ficobiliproteína encontrada em comum nos três extratos, determinou-se sua C_{FC} e P_{FC} conforme pode ser verificado na Figura 1-b. Dos três métodos avaliados, o que resultou em maior quantidade significativa de ficocianina foi o CD, com 0,56 ± 0,04 mg mL^{-1}. Cottas *et al*. (2021) também estudaram vários métodos de extração de ficocianina a partir das biomassas de *Nostoc sp.* e *Anabaena variabilis*, e, para ambas cianobactérias, a tecnologia de ciclos de congelamento e descongelamento combinado com ultrassom resultou em uma maior quantidade da ficobiliproteína.

Quando o ultrassom é combinado com os ciclos de congelamento e descongelamento, o processo de extração torna-se mais eficiente pois unem-se os benefícios da ação mecânica do ultrassom com a lise osmótica dos ciclos de congelamento e descongelamento. Isso ocorre porque, durante o congelamento, a água dentro das células forma cristais de gelo, expandindo-se e rompendo a membrana celular. O ultrassom complementa esse efeito ao gerar microbolhas (cavitação), promovendo uma ruptura adicional da célula, reduzindo o tempo de descongelamento e melhorando a liberação da ficocianina sem a necessidade de reagentes químicos agressivos.

Comparado ao ultrassom isolado, a quantidade de energia necessária pode ser menor, reduzindo o risco de degradação térmica. Além disso, a ficocianina é uma proteína-pigmento sensível ao calor e ao estresse mecânico. Logo, o processo vigoroso no homogenizador ultrassônico e a agitação no vórtex podem gerar calor e forças de cisalhamento que degradam a molécula, reduzindo seu rendimento. Em contraste, os ciclos de congelamento e descongelamento causam uma ruptura celular mais suave, preservando a estrutura da ficocianina (Pispas *et al*., 2024; Horváth *et al*., 2013; Kuhnholz *et al*., 2024; Tan *et al*., 2020).

Em relação à pureza, não houve diferenças significativas entre os três métodos para um ($p<0,05$). Sendo assim, optou-se pelos ciclos de congelamento e descongelamento como método para extração da ficocianina.

Na Figura 2 é possível visualizar o (a) aspecto visual e a (b) quantificação da C_{FC} e P_{FC} nos extratos obtidos para cada tipo de biomassa.

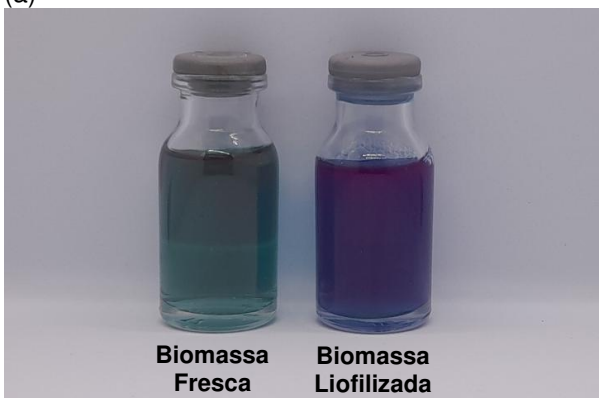
Analisando os dados da Figura 2–b verifica-se que a biomassa liofilizada resultou em uma maior quantidade de ficocianina em relação à biomassa fresca, um aumento de cerca de 64,7%. Uma das razões para isso é que a liofilização remove a água da célula, causando o colapso da parede celular. Isso deixa a estrutura celular mais frágil e facilita a ruptura, tornando a ficocianina mais acessível ao solvente durante a extração

(Papalia *et al.*, 2019).

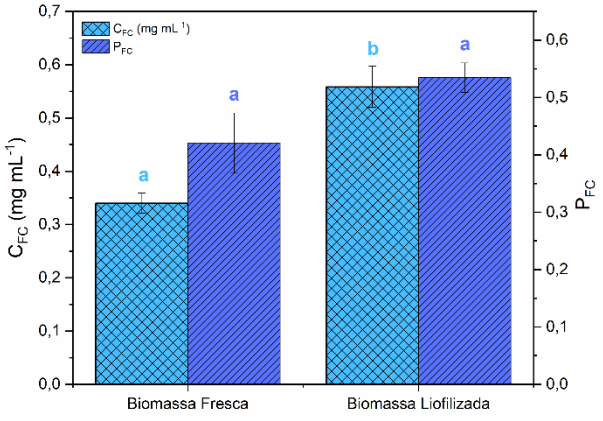
Assim, como a biomassa liofilizada já passou por um congelamento, o efeito da lise celular já está em parte realizado, enquanto na biomassa fresca, as células ainda mantêm sua integridade estrutural, dificultando a liberação do pigmento. Outro ponto importante é que a biomassa liofilizada possui uma estrutura mais porosa, facilitando a penetração do solvente na célula. Na biomassa fresca, a membrana celular ainda mantém sua barreira natural, dificultando a difusão do solvente (Papalia *et al.*, 2019; Kisaoglan *et al.*, 2019).

Figura 2 - Extratos obtidos para cada tipo de biomassa: (a) Aspecto visual e (b) quantificação da C_{FC} e P_{FC}. Letras diferentes entre as colunas representam diferença estatística do Teste Tukey com ($p<0,05$).

(a)



(b)

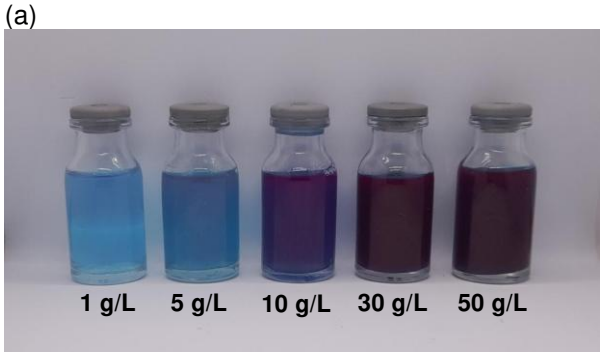


İlter *et al.* (2018) otimizaram a extração de ficocianina a partir da *Spirulina platensis* utilizando diferentes técnicas e obtiveram melhores resultados com a biomassa seca (41,8% x 11,2% para biomassa fresca). O mesmo comportamento foi observado por Tavanandi *et al.* (2018). Entretanto, Manirafasha *et al.* (2016) afirmam em sua revisão que a extração com biomassa fresca é mais adequada porque evita a perda de pigmento nas etapas de secagem ou liofilização, além de afetar o custo benefício do produto, uma vez que a secagem ou liofilização tratam-se de processos sofisticados que requerem um alto investimento. Ou seja, observa-se que não há um consenso na literatura sobre qual tipo (fresca ou liofilizada) tem melhor efeito no processo de extração. Conclusão semelhante foi reportada por Lijassi *et al.*, (2024), que afirmam que a influência do tipo de biomassa depende também da cepa de *Spirulina* e das condições de pré-extração. Em relação à pureza, não houve diferenças significativas entre os dois casos para um ($p<0,05$). Como a biomassa liofilizada apresentou melhor desempenho, ela foi usada na avaliação do efeito da S/L.

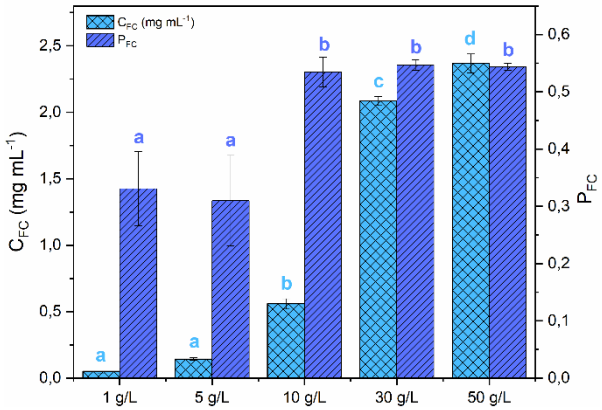
Na Figura 3 são apresentados o (a) aspecto visual e a (b) quantificação da C_{FC} e P_{FC} nos extratos obtidos para cada S/L avaliada.

Figura 3 - Extratos obtidos para cada razão S/L avaliada: (a) Aspecto visual e (b) quantificação da C_{FC} e P_{FC}. Letras diferentes entre as colunas representam diferença estatística do Teste Tukey com ($p<0,05$).

(a)



(b)



Analisando a Figura 3 – b, verifica-se que para razões baixas (1 e 5 g L^{-1}), não houve diferenças significativas em termos de C_{FC} e P_{FC}. Entretanto, observa-se que, acima de 5 g L^{-1}, ao aumentar a S/L tem-se um aumento na C_{FC} e P_{FC}. Isso ocorre porque, com mais biomassa na extração, há mais células contendo ficocianina disponíveis para liberação, desde que o tampão fosfato esteja em volume suficiente para a

solubilização. Além disso, com menos solvente para diluir a ficocianina, a concentração final do pigmento no líquido aumenta. No entanto, se a S/L for excessivamente alta, pode ocorrer saturação do solvente, limitando a extração (Jaeschke *et al.*, 2021). Nesse sentido, o extrato obtido pela razão de 50 g L^{-1} apresentou a maior C_{FC}, como sendo 2,37 ± 0,07 mg mL^{-1}. Em termos de P_{FC}, observa-se que ela aumentou significativamente entre 5 e 10 g L^{-1}, entretanto para razões maiores que 10 g L^{-1} não houve diferenças significativas. Uma possível razão para isso é que, com uma maior razão S/L, a ficocianina não é diluída por um excesso de solvente. Isso pode resultar em uma solução mais concentrada de ficocianina, e a P_{FC} aumenta porque a quantidade de contaminantes, como proteínas, lipídios e carboidratos, pode não ser extraída em proporções tão altas quanto a ficocianina, principalmente se esses contaminantes forem mais difíceis de solubilizar no tampão fosfato em comparação à ficocianina.

Tavanandi e Raghavarao (2020) combinaram o solvente com a ação de enzimas e surfactantes para promover a extração da ficocianina e, dessa forma, eles estudaram o efeito das razões 1:6, 1:8 e 1:10 na extração da ficocianina. Assim, eles observaram que ao aumentar a razão, tem-se um aumento no rendimento de ficocianina. Lijassi *et al.*, (2024) estudaram a extração de ficobiliproteínas a partir da cianobactéria *Spirulina platensis* e, para isso, variaram a S/L entre 24 e 300 g L^{-1}. Neste trabalho, os autores trabalharam com a biomassa seca (liofilizada) e obtiveram os melhores resultados quando a S/L foi de 50 g L^{-1}, coerente com este estudo. Pan-Utai e Iamtham (2019) avaliaram as razões biomassa/solvente 1:50, 1:25 e 3:50 na ruptura celular da *Spirulina* e obtiveram os melhores resultados na condição de 1:50. Sendo assim, verifica-se que ao aumentar a S/L tem-se um aumento na C_{FC} e P_{FC}.

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstram que a cianobactéria *Spirulina platensis* é uma fonte valiosa de ficobiliproteínas, especialmente de ficocianina. Dentre os métodos de extração avaliados, o CD apresentou o melhor desempenho, resultando em uma C_{FC} de 0,56 ± 0,04 mg/mL de ficocianina, significativamente superior às demais técnicas. Em relação ao tipo de biomassa, a biomassa liofilizada aumentou a extração de ficocianina em 64,7%, sendo, portanto, a mais adequada para essa finalidade. A avaliação do efeito da S/L revelou que o aumento dessa razão leva a um incremento na C_{FC} e P_{FC}, sendo que o melhor resultado obtido foi de 2,37 ± 0,07 mg/mL na S/L de 50 g/L. Diante do amplo potencial biotecnológico dessa biomolécula, recomenda-se a realização de novos estudos sobre extração e purificação de ficobiliproteínas, visando à otimização do processo e ampliação da sua acessibilidade. A ficocianina, com suas notáveis propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e corantes naturais, desponta como um insumo estratégico para os setores alimentício, farmacêutico e cosmético, impulsionando inovações sustentáveis e de alto valor agregado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), e FAU (Fundação de Apoio Universitário) pelo apoio financeiro; e a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo suporte e infraestrutura necessária para a realização do trabalho.

NOMENCLATURA

C_{FC}:	Concentração de Ficocianina	mg mL^{-1}
CD:	Congelamento e Descongelamento combinado com Ultrassom	[-]
PU:	Processamento Ultrassônico	[-]
P_{FC}:	Pureza de Ficocianina	[-]
S/L:	Razão Sólido/Líquido	[-]
RMV:	Rompimento Mecânico por Vórtex	[-]

REFERÊNCIAS

ABALDE, J., BETANCOURT, L., TORRES, E., CID, A., BARWELL, C. Purification and characterization of phycocyanin from the marine cyanobacterium Synechococcus sp. IO9201. Plant Science, v. 136(1), p. 109-120, 1998.

BENNETT, A., BOGORAD, L. Complementary chromatic adaption in a filamentous bluegreen alga. The Journal of Cell Biology, v. 58, p. 419-435, 1973.

BOUNNIT, T.; SAADAOUI, I.; GHASAL, G. A.; RASHEED, R.; DALGAMOUNI, T.; JABRI, H. A.; LEROY, E.; LEGRAND, J.. Assessment of novel halo- and thermotolerant desert cyanobacteria for phycobiliprotein production. Process Biochemistry, [S.L.], v. 118, p. 425-437, 2022.

CONTRERAS-ROPERO, J. E.; BARAJAS-SOLANO, A. F.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J. B.; BARAJAS-FERREIRA, C.; ZUORRO, A. Optimization of phycobiliprotein biosynthesis in thermotolerant cyanobacteria through light parameter adjustment. Results In Engineering, [S.L.], v. 23, 2024.

COTTAS, A. G.; RIBEIRO, E. J.; WATANABE, E. O.; FERREIRA, J. S. Evaluation of extraction methods and purification by aqueous two-phase systems of phycocyanin from *Anabaena variabilis* and *Nostoc sp*. Brazilian Journal Of Chemical Engineering, [S.L.], v. 38, n. 3, p. 617-627, 2021.

HORVÁTH, H.; KOVÁCS, A. W.; RIDDICK, C.; PRÉSING, M. Extraction methods for phycocyanin determination in freshwater filamentous cyanobacteria and their application in a shallow lake. European Journal Of Phycology, [S.L.], v. 48, n. 3, p. 278-286, 2013.

İLTER, I.; AKYđL, S.; DEMIREL, Z.; KOÇ, M.; CONK-DALAY, M.; KAYMAK-ERTEKIN, F. Optimization of phycocyanin extraction from Spirulina platensis using different techniques. Journal Of Food Composition And Analysis, [S.L.], v. 70, p. 78-88, 2018.

JAESCHKE, D. P.; TEIXEIRA, I. R.; MARCZAK, L. D. F.; MERCALI, G. D. Phycocyanin from Spirulina: a review of extraction methods and stability. Food Research International, [S.L.], v. 143, 2021.

JUNIQUE, L.; WATIER, L.; LEJEUNE, H.; VIUDES, F.; DEBLIECK, M.; WATIER, D. Determination by response surface methodology of optimal protein and phycocyanin productivity conditions in Arthrospira (Spirulina) platensis under different combinations of photoperiod variation and lighting intensity. Bioresource Technology Reports, [S.L.], v. 15, 2021.

KUHNHOLZ, J.; GLOCKOW, T.; SIEBECKE, V.; LE, A. T.; TRAN, L.; NOKE, A. Comparison of different methods for extraction of phycocyanin from the cyanobacterium Arthrospira maxima (Spirulina). Journal Of Applied Phycology, [S.L.], v. 36, n. 4, p. 1725-1735, 2024.

KISAOGLAN, B.; DEMİREL, Z.; DALAY, M. C. Phycocyanin Extraction From Frozen and Freeze-Dried Biomass of Pseudanabaena sp. by Using Mild Cell Disruption Methods. Marine Science And Technology Bulletin, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 333-339, 2021.

LIJASSI, I.; ARAHOU, F.; KOUDI, S. T. H.; WAHBY, A.; BENAICH, S.; RHAZI, L.; WAHBY, I. Optimized extraction of phycobiliproteins from Arthrospira platensis: quantitative and qualitative assessment of c-phycocyanin, allophycocyanin, and phycoerythrin. Brazilian Journal Of Chemical Engineering, [S.L.], 2024.

MANIRAFASHA, E.; NDIKUBWIMANA, T.; ZENG, X.; LU, Y.; JING, K. Phycobiliprotein: potential microalgae derived pharmaceutical and biological reagent. Biochemical Engineering Journal, [S.L.], v. 109, p. 282-296, 2016.

MAHANIL, K.; SENSUPA, A.; PEKKOH, J.; TRAGOOLPUA, Y.; PUMAS, C. Application of phycobiliproteins from Leptolyngbya sp. KC45 for natural illuminated colourant beverages. Journal Of Applied Phycology, [S.L.], v. 33, n. 6, p. 3747-3760, 2021.

PAN-UTAI, W.; IAMTHAM, S. Physical extraction and extrusion entrapment of C-phycocyanin from Arthrospira platensis. Journal Of King Saud University - Science, [S.L.], v. 31, n. 4, p. 1535-1542, 2019.

PAPALIA, T.; SIDARI, R.; PANUCCIO, M. R. Impact of Different Storage Methods on Bioactive Compounds in Arthrospira platensis Biomass. Molecules, [S.L.], v. 24, n. 15, p. 2810, 2019.
PISPAS, K.; MANTHOS, G.; SVENTZOURI, E.; GEROULIA, M.; MASTROPETROS, S. G.; ALI, S. S.; KORNAROS, M. Optimizing Phycocyanin Extraction from Cyanobacterial Biomass: a comparative study of freeze thaw cycling with various solvents. Marine Drugs, [S.L.], v. 22, n. 6, p. 246, 2024.

SONI, RUMA ARORA; SUDHAKAR, K.; RANA, R.S. Spirulina – From growth to nutritional product: a review. Trends In Food Science & Technology, [S.L.], v. 69, p. 157-171, 2017.

TAN, H. T.; KHONG, N. M. H.; KHAW, Y. S.; AHMAD, S. A.; YUSOFF, F. M. Optimization of the Freezing-Thawing Method for Extracting Phycobiliproteins from Arthrospira sp. Molecules, [S.L.], v. 25, n. 17, p. 3894, 2020.

TAVANANDI, H. A.; RAGHAVARAO, K. M.. Ultrasound-assisted enzymatic extraction of natural food colorant C-Phycocyanin from dry biomass of Arthrospira platensis. Lwt, [S.L.], v. 118, 2020.

TAVANANDI, H. A.; MITTAL, R.; CHANDRASEKHAR, J.; RAGHAVARAO, K. M. Simple and efficient method for extraction of C-Phycocyanin from dry biomass of Arthospira platensis. Algal Research, [S.L.], v. 31, p. 239-251,

2018.

ZARROUK, C. (1966). Contribution à l'étuded'unecyanophycée. Influence de Divers Facteurs Physiques et Chimiques Sur la Croissance et la Photosynthèse de Spirulina maxima. Tese (Doutorado). Université De Paris. Paris.

ADAPTAÇÃO DE MÉTODOS DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA PARA IDENTIFICAÇÃO DE VITEXINA

[1] Matheus M. Silveira, [2] Kristopher R. Dorneles, [3] Vicelma L. Cardoso, [3] Thamayne V. de Oliveira

[1] Discente do curso de mestrado em Engenharia Química UFU
[2] Discente do curso de doutorado em Engenharia Química UFU
[3] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100.

e-mail: mat.martins.sil.28@ufu.br

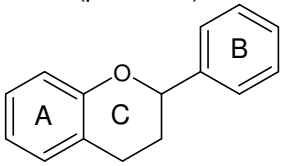
RESUMO. A vitexina é um composto flavonoide glicosídeo de forma molecular $C_{21}H_{20}O_{10}$, utilizado em diversos medicamentos para o tratamento de ansiedade e insônia no Brasil. A vitexina é encontrada em espécies de Passiflora popularmente conhecidas como maracujás. Comercialmente, a vitexina encontra-se em mais de 60 medicamentos ativos na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como na Passiflorine® e na Maracugina®. O uso da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) faz-se necessário para o processo de identificação e quantificação da vitexina. Neste trabalho foi utilizado o CLAE para identificação da vitexina, utilizando como fases móveis: água acidificada com 1% de ácido fosfórico e metanol (Tempo de retenção de 16,55) e água acidificada com 0,2% de ácido fórmico e acetonitrila (Tempo de retenção de 32,54). Como resultado, ambos os métodos apresentaram um resultado válido para criação de uma curva de calibração para a determinação de vitexina em extratos vegetais. Devido o menor tempo de retenção e menor tempo total de método, a curva pela metodologia 1 se faz mais interessante e os seus limites de detecção e quantificação ficaram em 0,326 e 1,064.

Palavras-Chave Compostos Fenólicos, Flavonoides, Passiflora, HPLC.

INTRODUÇÃO

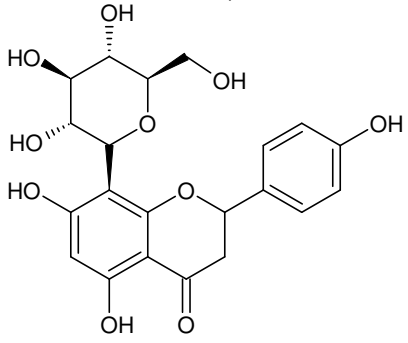
O maracujá faz parte do gênero Passiflora, tendo mais que 500 espécies conhecidas no mundo, e cerca de 150 espécies estão no Brasil (EMBRAPA, 2022). Esse gênero possui uma grande gama de flavonoides, compostos fenólicos que são abundantes metabólitos secundários e podem ser classificados em seis classes, totalizando mais de 4200 moléculas (AHERNE; O'BRIEN, 2002). Flavonoides se baseiam em uma estrutura de 15 carbonos distribuídos em dois anéis aromáticos (A e B) ligados por um anel pirano (C), como representado na Figura 1 (SIMÕES et al., 2007).

Figura 1- Fórmula estrutural dos flavonoides (por autor).



Como exemplo de um composto flavonoide temos a vitexina. Este composto é um flavonoide glicosídeo de forma molecular $C_{21}H_{20}O_{10}$, cuja fórmula estrutural encontra-se na Figura 2. A vitexina é encontrada em maracujás e faz parte dos compostos que atuam como inibidores de receptores de ácido gama-aminobutírico no sistema nervoso central, sendo responsáveis pelos efeitos ansiolíticos e sedativos, processo semelhante ao realizado por medicamentos benzodiazepínicos (BRASIL, 2021; PESSOLATO, 2021). No Brasil, existe um amplo rol de remédios comercializados para ansiedade, insônia e tensão nervosa que utilizam o maracujá como base. Por meio de uma busca no site da ANVISA pode-se encontrar mais de 60 medicamentos à base de vitexina registrados e ativos no Brasil (ANVISA, 2025).

Figura 2- Fórmula estrutural da vitexina (por autor).



Além de efeitos ansiolíticos, a vitexina possui ação anti-inflamatória, antioxidante (BRASIL, 2021), antitumoral (SOUSA et al, 2021) e ajuda controlar a diabete Melitus (ABDULAI et al., 2021). A Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao SUS (RENISUS) lista o gênero Passilflora sendo um dos interesses de estudo (BRASIL, 2022).

A vitexina está presente nas folhas do maracujá e sua obtenção pode ser feita pelos processos de extração convencionais ou métodos sofisticados, como uso de extração assistida de ultrassom (UAE) e extração por fluido supercrítico (SFE) (GOMES, 2013).

A principal determinação e quantificação de vitexina é realizada através do processo de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) que mede o tempo de retenção de uma molécula em uma fase móvel que flui através de uma fase estacionária (GOMES, 2013). A CLAE de fase reversa consiste em uma fase estacionária apolar e uma fase móvel polar (BRASIL, 2024). A utilização de fase ácida vem sendo estudada em processos de extração de bioativos que possuem compostos ionizáveis, podendo aumentar a retenção desses compostos devido à supressão da ionização deles por estarem em meio ácido (GOMES, 2013).

Na Farmacopeia Brasileira estipula um método de cromatografia em camada delgada e um método de CLAE para a determinação de vitexina (ANVISA, 2024). Visto isto, o presente trabalho teve como objetivo a detecção da vitexina por meio de duas metodologias diferentes de CLAE, utilizando água acidificada na fase A, metanol e acetonitrila como fases móveis B utilizando gradientes em coluna C18 em fase reversa.

METODOLOGIA

O padrão de vitexina adquirido para a curva de calibração foi da Sigma-Aldrich®.

Para as fases móveis foram utilizados os seguintes materiais: água Mili-Q, ácido fosfórico 98% da Sigma-Aldrich®, ácido fórmico 85% da Exodo® Científica, metanol e a acetonitrila ACS® Científica.

Preparação das Amostras

Para as amostras da curva, foi preparada uma solução estoque de 100 mg L^{-1} para realizar as diluições da curva. Para essa solução estoque, foram pesados em balança analítica 2,5 mg de vitexina, que foi solubilizada em balão de 25 mL em metanol puro. Quanto à curva de calibração, foram utilizadas as seguintes diluições 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; e 15,0 mg L^{-1}. As diluições foram realizadas com auxílio de uma micropipeta, e foram preparados 10 mL de cada solução diluída, transferindo o volume necessário da solução estoque para o balão e completando o volume do balão com metanol.

As soluções foram transferidas para os vials com auxílio de um becker, uma seringa de 5 mL e um filtro para seringa de PVDF, diâmetro de 25 mm e tamanho do poro de 0,22 µm, seguindo da menor para a maior concentração.

Determinação de Vitexina no CLAE

O Cromatógrafo utilizado (Shimadzu LC-20AT Prominence) está localizado no Laboratório de Análises do Núcleo de Processos Biotecnológicos (NucBio) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Para a realização da curva, foi implementado um gradiente das fases móveis para cada metodologia utilizada. A leitura da curva foi realizada da menor para a maior concentração, de modo a minimizar possíveis contaminações residuais nas curvas.

O primeiro teste foi realizado utilizando como fases móveis: água Mili-Q acidificada com 1% de ácido fosfórico 98% (A) e metanol (B). O método utilizou um volume de injeção de 10 µL, com temperatura de 40 °C e vazão de 1 mL min^{-1}, seguindo um gradiente de 15 a 25% de B em 2 min, de 25 a 30% de B em 3 min, de 30 a 35% de B em 5 min, de 35 a 50% de B em 5 min, de 50 a 60% de B em 10 min, de 60 a 15% de B em 10 min, e 2 min isocrático em 15% de B. Uma coluna Discovery® HS C18 250 x 4,6 mm, 5 µm da Supelco® Analytical Sigma-Aldrich®, foi utilizado nesse método a leitura do comprimento de onda em 320 nm. Essa metodologia foi adaptada a partir do trabalho realizado por Rampazzo, Takikawa, Haminiuk (2012), e foi utilizada para a determinação de rutina, outro exemplo de flavonoide glicosídeo encontrado em espécies de Passiflora.

Na segunda curva, foram utilizadas como fases móveis: água Mili-Q acidificada com 0,2% de ácido fórmico 85% (A) e acetonitrila (B). O método utilizou um volume de injeção de 10 µL, temperatura de 30 °C e vazão de 1 mL min^{-1}, seguindo um gradiente de 5 a 20% de B em 30 min, de 20 a 5% de B em 5 min, e 10 min de condicionamento da coluna. A mesma coluna Discovery® HS C18 250 x 4,6 mm, 5 µm da Supelco® Analytical Sigma-Aldricha® em leitura no comprimento de onda de 337 nm foi utilizada para esse método. Esta curva foi adaptada a partir do trabalho de Gomes (2013) e foi utilizado originalmente para determinação de orientina, isoorientina, vitexina, isovitexina e rutina.

As curvas foram preparadas em triplicata em dias diferentes para a realização das análises. A regressão linear foi obtida a partir das áreas dos

picos cromatográficos e das concentrações conhecidas, segundo a Equação 1. Todos os dados foram analisados utilizando o software OriginPro® para a determinação dos coeficientes de correlação para avaliar a curva. A equação das curvas não considera os picos da solução estoque.

$$y = a + bx \quad (1)$$

Os cromatogramas apresentados foram gerados a partir dos dados do CLAE exportados e no software OriginPro®, esses cromatrogramas representam a concentração de 100 mg L^{-1} para cada metodologia.

Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) foi determinado pela Equação 2, considerando os parâmetros do ajuste linear de cada curva e o desvio padrão dos coeficientes angulares.

$$LD = 3\left(\frac{s}{b}\right) \quad (2)$$

Limite de Quantificação

A determinação do limite de quantificação (LQ) foi realizada pela Equação 3, considerando os parâmetros do ajuste linear de cada curva e o desvio padrão dos coeficientes angulares.

$$LQ = 10\left(\frac{s}{b}\right) \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho começou com a adaptação do método de Rampazzo, Takikawa, Haminiuk (2012). A metodologia foi seguida conforme os parâmetros definidos nesse trabalho e foi investigado se haveria a adaptabilidade do método para a vitexina. Assim, foi buscado verificar se a leitura apresentaria o pico cromatográfico do composto padrão e, posteriormente, foi feita a construção da curva de calibração.

A metodologia inicial possuía um tempo de 60 min que foi reduzido para 38 min, e também foi realizado uma alteração no gradiente. No trabalho de Rampazzo, Takikawa, Haminiuk (2012), o gradiente segue até 80% da fase móvel B, retornando para 15%, no presente trabalho foi reduzido para 60% de fase móvel e retorno a 15%. Nesta configuração de gradiente e fases móveis (água acidificada com ácido fosfórico e metanol), o tempo de retenção médio da vitexina foi de 16,55 min, com início do pico em 16,28 min e fim do pico em 17,38 min.

Na Figura 3 é apresentado o cromatograma indicando o tempo de retenção do padrão de vitexina. A Figura 4 mostra a regressão linear para a curva do 1º teste, com os coeficientes de correlação entre os dados obtidos nos cromatogramas. As correlações ficaram acima de 0,99 indicando uma boa relação entre as variáveis.

Figura 3 – Cromatograma (λ = 320 nm) da Vitexina utilizando fase móvel B de Metanol (por autor).

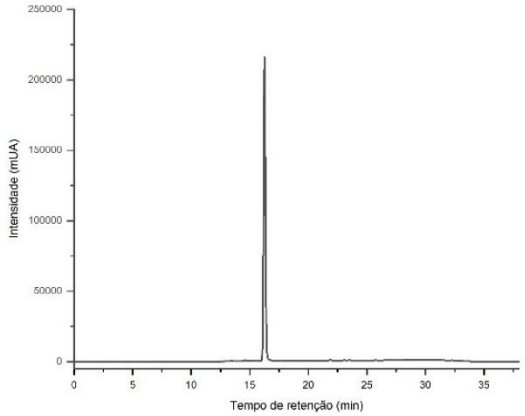
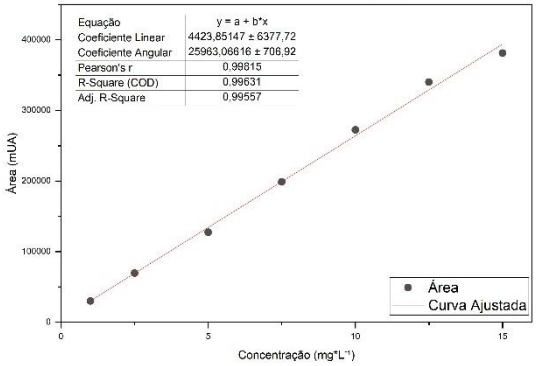


Figura 4 – Ajuste linear da curva de calibração utilizando a Metodologia 1 (por autor).



No 2º teste, a metodologia de Gomes (2013) foi adaptada de uma coluna C18 (100 x 3,0 mm, 2,5 µm) para uma coluna C18 (250 x 4,6 mm, 5 µm), com essa alteração na coluna houve o deslocamento horizontal da banda cromatográfica aumentando o tempo de retenção da amostra de 18 min para 45 min. Em uma tentativa de correção para esse desvio, a vazão foi aumentada de 0,6 mL min^{-1} para 1,0 mL min^{-1}, assim deslocando novamente a curva em busca de reduzir o tempo de retenção. Nessa configuração, o tempo médio de retenção foi 32,54 min, com tempo de início em 32,07 min e final em 33,35 min.

No gradiente não houve alteração, já na etapa de condicionamento da coluna a fase isocrática (sem variação da concentração) foi reduzida de 30 para 10 min. A Figura 5 apresenta o cromatograma com o tempo de retenção da

vitexina utilizando as fases água acidificada e acetonitrila. A regressão linear para essa metodologia também apresentou um coeficiente de correlação acima de 0,99 conforme se verifica na Figura 6.

Figura 5 – Cromatograma (λ = 337 nm) da Vitexina utilizando a Metodologia 2 (por autor).

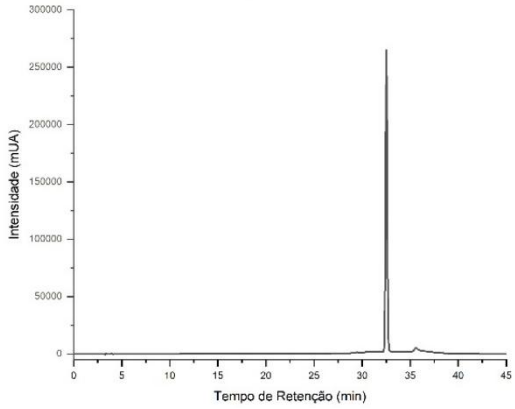
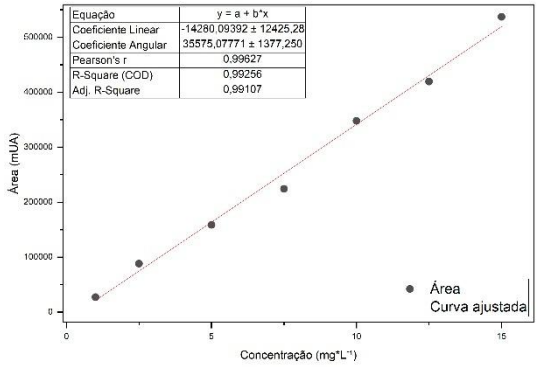


Figura 6 – Ajuste linear da curva de calibração utilizando a Metodologia 2 (por autor).



As metodologias também foram testadas com variação do comprimento de onda entre elas não apresentando diferença significativa para que houvesse a mudança do comprimento no método original. A Tabela 1 apresentam um comparativo das curvas de calibração.

Tabela 1 – Curva de calibração da Vitexina

Fase Móvel	b	a	R^2
Metodologia 1	25963	4423,9	0,9963
Metodologia 2	35575	-14280	0,9926

O desvio padrão foi calculado utilizando para o coeficiente angular da triplicata em cada método e os valores de LD e LQ determinados a partir das equações 2 e 3 já apresentadas. E mostram que ambos os métodos são capazes de detectar concentrações inferiores à curva de calibração, respectivamente em 0,319 e 0,380. Já os valores de LQ a curva da metodologia 2 apresentou uma redução de 0,267 mg L^{-1} no início da quantificação, a metodologia 1 teve uma redução de 0,064. As Tabelas 2 apresenta os valores de LD e LQ para as duas curvas de vitexina.

Tabela 2 – Limites de Dectação e Quantificação da Vitexina

Fase Móvel	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})
Metodologia 1	0,319	1,064
Metodologia 2	0,380	1,267

As duas curvas apresentaram resultados semelhantes nos coeficientes de correlação e nos limites de detecção e quantificação. Dessa forma a diferença principal está no tempo de retenção das amostras que para a segunda metodologia é o dobro da primeira. Assim, para a decisão de uso de qual metodologia é mais adequada pode-se considerar esse critério, sendo importante realizar a investigação do extrato a ser quantificado para entender as possíveis interações em cada metodologia durante as análises.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram apresentadas duas metodologias para identificar e quantificar a vitexina. Em ambas foram obtidas um resultado para a curva de calibração, conseguindo duas curvas de calibração. A curva pela metodologia 1 tem um tempo de retençao de 16,55 e resultou em um R^2 de 0,9963 e os coeficiente angular de 25963 e linear de 4423,9. Na metodologia 2 a curva tem um tempo de retenção de 32,54 e apresentou um coeficiente de correlação acima de 0,9927 e os coeficiente angular de 35575 e linear de -14280. Os limites de detecção ficaram em 0,319 e 0,380 mg L-1 e quantificação em 1,064 e 1,267 mg L-1. Dessa forma, a avaliação em extratos vegetais se faz necessária para selecionar a metodologia mais adequada para identificar o composto no extrato, contudo, devido o menor tempo de residência, menor toxicidade, menor tempo total do método, a metodologia 1 se apresenta mais interessante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, a CAPES e o CNPq.

NOMENCLATURA

y:	Área	mUA
b:	Coeficiente Angular	$mg\ L^{-1}\ mUA^{-1}$
a:	Coeficiente Linear	mUA

x:	Concentração	$mg\ L^{-1}$
s:	Desvio Padrão	[-]
LD:	Limite de detecção	$mg\ L^{-1}$
LQ:	Limite de Quantificação	$mg\ L^{-1}$

REFERÊNCIAS

ABDULAI, I. L. et al. Multitargeted Effects of Vitexin and Isovitexin on Diabetes Mellitus and Its Complications. **The Scientific World Journal**, v. 2021, p. e6641128, 12 abr. 2021.

AHERNE, S. A.; O'BRIEN, N. M. Dietary flavonols: Chemistry, food content, and metabolism. **Nutrition**, v. 18, n. 1, p. 75-81, 2002.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Consulta de Medicamentos.** 2025. Disponível em: <https://consultas.anvisa.gov.br/#/medicamentos/> . Acesso em: 19 fev. 2025.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopeia Brasileira, volume 2**. 7ª Ed. Brasilia, 2024.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Ciência, Tecnologia, Inovação e Insumos Estratégicos em Saúde. Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos. Informações Sistematizadas da Relação Nacional de Plantas Medicinais de Interesse ao SUS : Passiflora incarnata Linnaeus, Passifloraceae (Maracujá-Vermelho) [recurso eletrônico] / Ministério da Saúde, Secretaria de Ciência, Tecnologia, Inovação e Insumos Estratégicos em Saúde, Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos. – Brasília : Ministério da Saúde, 2021. 81 p. : il.

BRASIL. **RENISUS.pdf — Ministério da Saúde**. Disponível em: <https://www.gov.br/saude/pt-br/composicao/sectics/qualifar-sus/arquivos/renisus.pdf/view>. Acesso em: 26 fev. 2025.

EMBRAPA. *Maracujá: Cultivos*. 2022. Disponível em: https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/maracuja. Acesso em: 31 jan. 2025.

GOMES, S. V. F. **Aplicação do planejamento Box-Behnken na otimização de método de extração de flavonoides usando extração acelerada com solventes (ASE) e quantificação de marcadores químicos por CLAE-DAD-UV em espécies do gênero Passiflora**. 2013. 161 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

PEREIRA, V. et al. Phenolic compounds from passion fruit rinds using ultrasound-assisted pressurized liquid extraction and nanofiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 325, p. 110977–110977, 25 fev. 2022.

PESSOLATO, J. P. et al. Avaliação do consumo de Valeriana e Passiflora durante pandemia COVID-19/ Assessment of Valerian and Passiflora consumption during a pandemic COVID-19. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 4, n. 2, p. 5589–5609, 2021.

RAMPAZZO, V., TAKIKAWA, A. Y., HAMINIUK, C. W. I.. Quantificação de compostos fenólicos em frutas vermelhas (Fragaria vesca, Rubus idaeus, Morus nigra). Seminário de Extensão e Inovação, 2012, Curitiba – Pr, pag. 1-7.

SIMÕES, C. M. O. et al. (Org.). Famacognosia: da planta ao medicamento. 6. ed. Porto Alegre: Editora da UFSC e UFRGS, 2007. SIMÕES, C. M. O. et al. Pharmacological investigations on Achyrocline satureioides (Lam.) DC., compositae. J. Ethnopharmacol, v. 22, n. 3, p. 281-293, 1988.

SOUSA, A. P. de; FERNANDES, D. A.; FERREIRA, M. D. L.; CORDEIRO, L. V.; SOUZA, H. D. da S.; SOUZA, M. de F. V. de; PESSOA, H. de L. F.; OLIVEIRA FILHO, A. A. de; SÁ, R. de C. da S. e. Potencial bioativo dos flavonoides vitexina, tilirosideo e 5,7-dihidroxi-3,8,4'-trimetoxi no tratamento de doenças crônicas e neoplasias do sistema gastrointestinal e excretor. **ARCHIVES OF HEALTH INVESTIGATION**, *[S. l.]*, v. 10, n. 3, p. 373–376, 2021. DOI: 10.21270/archi.v10i3.5195. Disponível em: https://www.archhealthinvestigation.com.br/ArcHI/article/view/5195. Acesso em: . 2025.

REMOÇÃO DE CORANTE ÍNDIGO CARMIN POR *Anabaena variabilis*

[1] Gabriela C. Souza, [2] Guilherme J. Ferreira, [3] Malaquias A. C. Junior e [4] Juliana S. Ferreira

[1] Discente do curso de pós-graduação em Engenharia Química
[2,3] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[4] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3,4] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: malaquias.castro@ufu.br

RESUMO. A indústria têxtil consome um elevado volume de água e, consequentemente, gera uma grande quantidade de efluentes altamente coloridos devido às moléculas de corantes que não se aderem às fibras durante o processo de tingimento. Esses corantes, quando descartados de forma inadequada, atuam como "barreiras" que impedem a entrada de luz solar nos leitos dos rios, prejudicando a fotossíntese das algas, além de aumentarem a Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente. Tem-se observado um crescente interesse no estudo de métodos para a remoção de corantes. O presente trabalho avaliou o processo biológico de descoloração utilizando a cianobactéria *Anabaena variabilis*, com variações de pH (8 e 11) e concentração de corante (100 e 200 mg/L). Nos ensaios realizados, a remoção do corante atingiu 90% em 29 dias. Este estudo demonstrou que é possível remover o corante índigo carmin pela cianobactéria pesquisada, entretanto outras variáveis devem ser estudadas para reduzir o tempo de processo, e viabilizar a biorremoção por esta espécie.

Palavras-Chave: tratamento de efluente, cianobactéria, biorremoção, descoloração, indústria têxtil.

INTRODUÇÃO

O setor têxtil desempenha um papel fundamental na economia mundial, mas também é um dos principais responsáveis pela poluição ambiental em diversos países, como China e regiões estuárias da África do Sul (Olisah *et al.*, 2021). Segundo Hirschler *et al.* (2011), as águas residuais desse segmento contêm corantes, íons orgânicos, surfactantes e agentes umectantes, compostos que podem ser recalcitrantes e persistentes no ambiente. Quando lançados em corpos hídricos, os corantes elevam a turbidez da água, reduzindo a penetração da luz solar e afetando os ciclos biogeoquímicos, impactando organismos fotossintetizantes e a cadeia alimentar aquática (Niebisch *et al.*, 2010). Além disso, esses compostos podem se depositar nos sedimentos e percolar pelo solo, atingindo lençóis freáticos e comprometendo a qualidade das águas subterrâneas (Corseuil *et al.*, 2011).

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT) atualizados em 2024, a cadeia têxtil e de confecção no Brasil faturou R$ 203,9 bilhões em 2023 e recebeu investimentos de R$ 4,6 bilhões. A produção têxtil atingiu uma média de 2 milhões de toneladas, impulsionando um setor que emprega diretamente 1,3 milhão de pessoas e, considerando empregos indiretos e o efeito renda, alcança 8 milhões de trabalhadores, sendo 75% mulheres. Com 25,3 mil empresas formais, o setor é o segundo maior empregador da indústria de transformação. O Brasil se destaca entre os cinco maiores produtores e consumidores de *denim* do mundo e está entre os quatro maiores produtores de malhas. Além disso, o país possui a maior cadeia têxtil completa do Ocidente, abrangendo desde a produção de fibras, como o cultivo do algodão, até os desfiles de moda, incluindo fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e um forte varejo.

Nos últimos anos, avanços tecnológicos têm impulsionado o desenvolvimento de processos mais eficazes para o tratamento de efluentes têxteis. Dentre as alternativas disponíveis, a biodegradação se destaca por ser uma solução de baixo custo e ambientalmente amigável (Al-Tohamy *et al.*, 2022). Segundo Kunz *et al.* (2002), a decomposição de poluentes pode ser realizada por fungos, bactérias, leveduras e cianobactérias/microalgas, por meio de processos enzimáticos e biossorção. Estes microrganismos, bem como sistemas baseados em enzimas, são alternativas viáveis para o tratamento de efluentes têxteis, convertendo moléculas de corantes em produtos sem toxicidade (Al-Tohamy *et al.*, 2020; Khan *et al.*, 2020; Coria-Oriundo *et al.*, 2021). O estudo de novas cepas com potencial de remoção de corantes é de extrema importância para aprimorar essas estratégias. Assim, explorar os

mecanismos de biossorção, bioacúmulo e degradação pode contribuir significativamente para o tratamento de efluentes industriais.

O corante índigo carmin ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$), objeto deste estudo, é um sal dissódico da classe indigóide sulfonato, amplamente utilizado na tintura de tecidos, como o *jeans* (Hunger *et al.*, 2005; Zollinger, 1991). Historicamente, os corantes indigóides foram altamente valorizados e restritos a elites devido ao seu alto custo. Estudos anteriores demonstram que a remoção do índigo carmin pode ser alcançada por diferentes métodos, como os processos Fenton e foto-Fenton, que atingem até 100% de descoloração (Salgado *et al.*, 2009; Ramos *et al.*, 2020). Métodos como foto-eletro-Fenton e degradação enzimática também apresentam alta eficiência na transformação desse corante (Flox *et al.*, 2006; Podgornik *et al.*, 2001; Gemeay *et al.*, 2003).

Dentre os microrganismos investigados para a remoção de corantes, as cianobactérias vêm se destacando por serem uma alternativa ambientalmente favorável, pois não geram lodo e ainda contribuem para a captura de CO_2 da atmosfera (Touliabah *et al.*, 2022). Embora espécies como *Chlorella vulgaris*, *Nostoc lincki*, *Phormidium sp.* e *Spirulina platensis* sejam amplamente investigadas (Ertugrul *et al.*, 2008; El-Sheekh *et al.*, 2009; Kumar *et al.*, 2012; Padilla *et al.*, 2020), a aplicação da cianobactéria *Anabaena variabilis* na remoção de corantes ainda é pouco explorada. No entanto, esse gênero já demonstrou eficiência na degradação de compostos recalcitrantes, como derivados de petróleo, pesticidas e fenólicos, sugerindo seu potencial para a remoção de corantes (Hu *et al.*, 2001; Touliabah *et al.*, 2022).

Diante desse contexto, este estudo tem como objetivo avaliar a remoção do corante índigo carmin por meio da ação biológica da cianobactéria *Anabaena variabilis* em cultivo submerso. A pesquisa busca investigar a eficiência desse microrganismo na descoloração do corante e com isso, contribuir para o desenvolvimento de alternativas sustentáveis e eficazes para o tratamento de efluentes industriais contendo corantes sintéticos.

METODOLOGIA

A cianobactéria *Anabaena variabilis ATCC 29413*, que é uma cianobactéria encontrada em lagoas no Brasil, mostrada na Figura 1, foi obtida por meio de doação do Laboratório de Cianobactérias e Ficotoxinas da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) (Rio Grande, RS) e também é mantida no Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Manutenção da Cultura

Cultivo realizado em meio basal BG11 em Erlenmeyers de 250 e 500 mL. Seu cultivo foi feito em ambiente aeróbio, em uma câmara de madeira com fotoperíodo de 12 horas, a 30ºC e luminosidade de 1553 lx, como mostra a Figura 2. Os repiques desta cepa foram realizados a cada 14 dias.

Figura 1: Foto de cianobactéria *Anabaena variabilis* mantida no NUCBIO (por Autor)

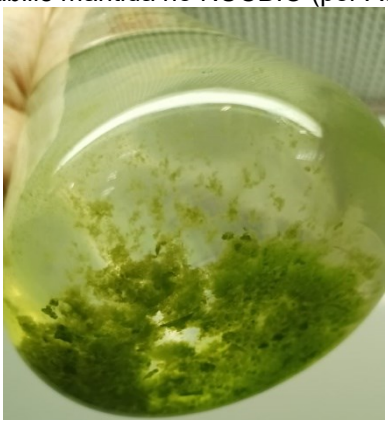


Figura 2: Foto da câmara de fotoperíodo mantida a 30ºC, luminosidade de 1.553 lx e fotoperíodo de 12 horas (por Autor)



Experimento de Descoloração

O experimento de descoloração foi realizado em frascos do tipo erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de volume de reação que continha meio $BG11_0$ (80 mL), conforme Hu *et al.* (2001), solução do corante índigo carmin (10 mL) e inóculo (10 mL). Os experimentos foram realizados em pHs 8 e 11 controlado durante todo o experimento e concentração de corante de 100 e 200 mg/L. Os inóculos da cianobactéria foram retirados de meio com aproximadamente 0,1 g/L. Todos os biorreatores foram submetidos à agitação constante de 100 rpm e à temperatura ambiente (28ºC ± 2ºC) na mesma câmara de cultivo das cianobactérias, ou seja, na presença de luz.

Análise das Amostras

Alíquotas de 5 mL foram retiradas periodicamente e submetidas à centrifugação a 4500 rpm por 10 minutos. O sobrenadante das alíquotas previamente centrifugadas foi analisado por espectrofotometria no comprimento de onda correspondente ao corante índigo carmin (610 nm) a fim de verificar a concentração do corante nas amostras, a partir de curva de calibração previamente determinada.

A determinação do crescimento celular foi realizada pelas mesmas alíquotas, por análise de absorbância em espectrofotômetro (750 nm) e correlacionado com a concentração em massa seca de célula (g/L).

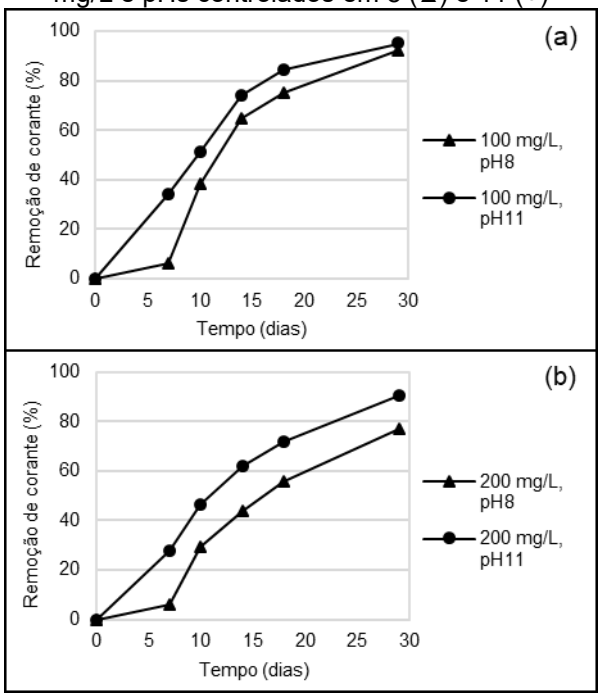
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios de descoloração pela *Anabaela variabilis* para diferentes concentrações iniciais do corante índigo carmin (100 e 200 mg/L) e pH's iniciais (8 e 11) são apresentados na Figura 3.

Quanto à remoção de corante por descoloração com *Anabaena variabilis*, a Figura 3 (a) mostra que o experimento de 100 mg/L e pH 11 apresentou a maior remoção, de 95%, nesta condição a concentração de corante ao final do teste, foi de 4,5 mg/L. Na sequência, tem-se a remoção de 92% para pH 8.

Com relação à legislação, não se pode afirmar que esta concentração final atende a Resolução CONAMA N° 430/2011, uma vez que esta resolução não discrimina os limites permitidos para o efluente quanto à concentração de corante no efluente têxtil, sendo estes critérios: pH 5 – 9; Temperatura < 40°C; DBO_5 Remoção mínima de 60%; Nitrogênio amoniacal total 20 mg N/L, Óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/L; Ferro dissolvido 15 mg Fe/L (CONAMA, 2011).

Figura 3: Remoções (%) de solução do corante índigo carmin na presença de *Anabaena variabilis*, para concentrações de (a) 100 mg/L e (b) 200 mg/L e pHs controlados em 8 (▲) e 11 (●)



A Figura 3 (b) mostra que para a condição inicial de 200 mg/L de corante, a mesma tendência é observada, sendo que o nível de remoção foi menor do que a 100 mg/L indicando que nesta concentração um maior tempo de cultivo seria necessário ou o meio foi tóxico para a biomassa. As remoções foram de 91% e 77% para os pH 11 e 8 respectivamente.

A medida gravimétrica mostrou que o meio foi tóxico à cianobactéria, visto que o crescimento de biomassa foi desprezível em relação ao ensaio controle (meio sem corante), indicando que uma maior concentração de inóculo ou um período de pré-adaptação da cultura ao corante fazem-se necessários. Segundo Al-Tohamy *et al.* (2021), a presença de corantes inibe o crescimento das algas, pois tem efeito em vários parâmetros como pigmento, proteína e outros nutrientes.

As cianobactérias são bastante empregadas em estudos que pesquisam novos tratamentos de efluentes por serem organismos que atuam no sequestro de dióxido de carbono da atmosfera, portanto atuam como aliadas do meio ambiente (Cepoi e Zinicovscaia, 2016). Com relação à *Anabaena variabilis*, não foi encontrada publicação que cite sua aplicação na descoloração de corantes.

Na Tabela 1 é feita a comparação da remoção de diversos corantes por seis espécies diferentes. É possível notar que tais cepas apresentam, em média, potencial para

descoloração dos corantes têxteis investigados.

Tabela 1: Comparação de resultados de remoção de corantes por cianobactérias

Corante	Cianobactéria	Remoção (%)	Ref.
Vermelho de Metila	*Nostoc linckia*	81,97	1
Catiônico Básico	*Oscillatoria rubescens*	85,80	1
Fucsina Básica	*Volovx aureus*	84,98	1
Índigo	*Phormidium sp.*	91,22	2
Índigo	*Anabaena sp.*	71,92	2
Índigo Carmim	*A. variabilis ATCC 29413*	91,00	3

1: El-Sheekh *et al.* (2009); 2: Dellamatrice *et al.* (2017); 3: Este trabalho

Pela Tabela 1, observa-se que a cepa investigada neste estudo, teve o maior índice de remoção em comparação às demais cepas. Obviamente, o tipo de corante pode influenciar o processo. Mas vale destacar que a maior recuperação (91%) pela *Anabaena variabilis* ocorreu para um processo de descoloração usando uma concentração 4 a 20 vezes maior do que dos outros estudos. Esse dado ressalta o potencial deste agente biológico para o tratamento de efluente têxteis, validando a continuação do estudo da remoção biológica por esta cepa.

Como para bactérias, leveduras e fungos, para os experimentos de biodegradação de corantes com a ação de cianobactérias se faz necessário explorar uma série de variáveis, como: tipo de corante, concentração de corante, concentração de células, pH inicial, controle de pH, temperatura e luminosidade, entre outros, com o intuito de otimizar e tornar técnica e economicamente viável o processo de descoloração pela *Anabaena variabilis*.

CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo indicaram que, para a concentração de 100 mg/L do corante índigo carmim, a remoção foi elevada nos pH 8,0 e 11,0, atingindo níveis superiores a 90% em 29 dias. Com o aumento da concentração para 200 mg/L de corante, esta recuperação se manteve para pH 11, mas para o pH inicial 8, a descoloração foi de 77%, indicando que o pH é uma variável que também influencia o processo.

Por fim, novos estudos são necessários a fim de aprimorar o tratamento de efluentes têxteis, essencial para a sustentabilidade e a preservação dos recursos hídricos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro e a Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Federal de Uberlândia, pelo suporte e infraestrutura necessária para a realização dos trabalhos.

REFERÊNCIAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, 2024.

AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A. G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 231, p. 113160, fev. 2022.

AL-TOHAMY, R.; KENAWY, E. R.; SUN, J.; ALI, S. S. Performance of a Newly Isolated Salt-Tolerant Yeast Strain Sterigmatomyces halophilus SSA-1575 for Azo Dye Decolorization and Detoxification. Frontiers in Microbiology, v. 11, 11 jun. 2020.

AL-TOHAMY, R.; SUN, J.; KHALIL, M. A.; KORNAROS, M.; ALI, S. S. Wood-feeding termite gut symbionts as an obscure yet promising source of novel manganese peroxidase-producing oleaginous yeasts intended for azo dye decolorization and biodiesel production. Biotechnology for Biofuels, v. 14, n. 1, dez. 2021.

CEPOI, L.; ZINICOVSCAIA, I. Chapter 1: Introduction. 1-3. In: Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters. Springe;. 2016; 124 p.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011. Resolução nº 403, 13 de Maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente. 2011.

CORIA-ORIUNDO, L. L.; BATTAGLINI, F.; WIRTH, S. A. Efficient decolorization of recalcitrant dyes at neutral/alkaline pH by a new bacterial laccase-mediator system. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 217, p. 112237, jul. 2021.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C. C.; ROSARIO, M.; ALVAREZ, P. J.J. BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release:

Geochemical Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation. Environmental Science & Technology, v. 45, n. 8, p. 3422-3429, 15 abr. 2011.

DELLAMATRICE, P. M.; STENICO, M. E. S.; MORAES, L. A. B.; FIORE, M. F.; MONTEIRO, R. T. E. Degradation of textile dyes by cyanobacteria. Brazilian Journal of Microbiology, v. 48, n. 1, p. 25-31, jan. 2017.

EL-SHEEKH, M. M.; GHARIEB, M. M.; ABOU-EL-SOUOD, G. W. Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 63, n. 6, p. 699-704, set. 2009.

ERTUĞRUL, S.; BAKIR, M.; DÖNMEZ, G. Treatment of dye-rich wastewater by an immobilized thermophilic cyanobacterial strain: Phormidium sp. Ecological Engineering, v. 32, n. 3, p. 244-248, mar. 2008.

FLOX, C.; AMMAR, S.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; ZAVALLA, A. V. V.; ABDELHEDI, R. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. Applied Catalysis B: Environmental, v. 67, n. 1-2, p. 93-104, set. 2006.

GEMEAY, A. H.; MANSOUR, I. A.; EL-SHARKAWY, R. G.; ZAKI, A. B. Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 193, n. 1-2, p. 109-120, fev. 2003.

HERBST, W.; HUNGER, K. Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications. [S. l.]: Wiley & Sons, Incorporated, John, 2005. ISBN 9783527602421.

HIRSCHLER, R.; OLIVEIRA, D. F.; LOPES, L. C. Quality of the daylight sources for industrial colour control. Coloration Technology, v. 127, n. 2, p. 88-100, 25 fev. 2011.

HU, T.; WU, S. C. Assessment of the effect of azo dye RP2B on the growth of a nitrogen fixing cyanobacterium – Anabaena sp. Bioresource Technology, v. 77, n. 1, p. 93-95, mar. 2001.

KHAN, S. A.; MEHMOOD, S.; NABEELA; IQBAL, A.; HAMAYUN, M. Industrial polluted soil borne fungi decolorize the recalcitrant azo dyes Synozol red HF–6BN and Synozol black B. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 206, p. 111381, dez. 2020.

KUMAR, D.; SINGH, A.; PANDEY, L. K.; GAUT, J. P. Sorption of Methylene Blue by anOscillatoriasp.–Dominated Cyanobacterial Mat. Bioremediation Journal, v. 16, n. 1, p. 48-56, jan. 2012.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78-82, fev. 2002.

NIEBISCH, C. H.; MALINOWSKI, A. K.; SCHADECK, R.; MITCHELL, D. A.; CORDEIRO, V. K.; PABA, J. Decolorization and biodegradation of reactive blue 220 textile dye by Lentinus crinitus extracellular extract. Journal of Hazardous Materials, v. 180, n. 1-3, p. 316-322, 15 ago. 2010.

OLISAH, C.; ADAMS, J. B.; RUBIDGE, G. The state of persistent organic pollutants in South African estuaries: A review of environmental exposure and sources. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 219, p. 112316, ago. 2021.

PADILLA, F. R.; AQUINES, O.; NUÑEZ, A. S.; NAVA, G. S. A.; ZACARÍAS, C. C.; MENDOZA, R. A. R.; YOE, R. Z.; IQBAL, H. M. N.; SALDÍVAR, R. P. Evaluation and Predictive Modeling of Removal Condition for Bioadsorption of Indigo Blue Dye by Spirulina platensis. Microorganisms, v. 8, n. 1, p. 82, 7 jan. 2020.

PODGORNIK, H.; POLJANŠEK, I.; PERDIH, A. Transformation of Indigo carmine by Phanerochaete chrysosporium ligninolytic enzymes. Enzyme and Microbial Technology, v. 29, n. 2-3, p. 166-172, ago. 2001.

RAMOS, R. O.; ALBUQUERQUE, M. V. C.; LOPES, W. S.; SOUSA, J. T.; LEITE, V. D. Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H2O2/UV-C and direct UV-C: Comparison of pathways, products and kinetics. Journal of Water Process Engineering, v. 37, p. 101535, out. 2020.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H2O2). Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 14, n. 1, p. 1-8, mar. 2009.

TOULIABAH, H. E. S.; EL-SHEEKH, M. M., ISMAIL, M. M.; EL-KASSAS, H. A Review of Microalgae- and Cyanobacteria-Based Biodegradation of Organic Pollutants. Molecules, v. 27, n. 3, p. 1141, 8 fev. 2022.

ZOLLINGER, H. Color chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2. ed. [S. l.]: VCH, 1991. 485 p. ISBN 1560811498.

PRODUÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS POR CONSÓRCIO MICROBIANO PARA APLICAÇÃO NA LIXIVIAÇÃO DE METAIS DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

[1] Maria Eduarda Gonzaga de Souza, [2] Luiza Ferreira dos Santos, [3] Rayelle Caroline Silva e [4] Juliana de Souza Ferreira

[1] Discente do curso de graduação em Engenharia Química
[2] Discente do curso de graduação em Biotecnologia
[3] Discente do curso de pós-graduação em Engenharia Química
[4] Professor da Faculdade de Engenharia Química da UFU

[1,2,3,4] Universidade Federal de Uberlândia – Campus Santa Mônica. Av. João Naves de Ávila, 2121 - Santa Mônica, Uberlândia - MG, CEP 38408-100

e-mail: rayelle.silva@ufu.br

RESUMO. A crescente demanda por baterias de íons de lítio torna essencial a recuperação sustentável de metais críticos. Este estudo avaliou um consórcio microbiano de efluentes de laticínios capaz de metabolizar permeado de soro de leite e gerar ácidos orgânicos para substituir ácidos minerais na lixiviação desses metais. Em seis dias, o pH reduziu de 6,71 para 3,72, enquanto a concentração celular aumentou de 0,77 para 1,97 $g_{cél.}$/L e houve um consumo de 98% da lactose. O meio de fermentação resultante apresentou a seguinte composição: 13,16 g/L de ácido lático, 3,05 g/L de ácido butírico e 1,53 g/L de ácido propiônico. Esses metabólitos demonstram alto potencial na dissolução de metais, promovendo uma abordagem ambientalmente segura. A substituição de ácidos minerais reduz impactos ambientais, valoriza subprodutos agroindustriais e reduz o custo de matéria-prima. Os resultados reforçam a viabilidade do uso de microrganismos na mineração urbana e incentivam estudos para otimização do processo.

Palavras-Chave: biolixiviação de resíduos eletrônicos, biorecuperação de metais, fermentação microbiana economia circular.

INTRODUÇÃO

A biolixiviação, também chamada de bio-hidrometalurgia, é um processo biotecnológico inovador que utiliza microrganismos para extrair metais de minérios e resíduos eletrônicos. Esse processo pode ocorrer de duas formas: diretamente, quando os microrganismos interagem com o material, ou indiretamente, em duas etapas, nas quais eles produzem um meio lixiviante que, posteriormente, dissolve os metais por ação química (Wu *et al.*, 2023). Devido à sua eficiência, ao baixo custo e ao menor impacto ambiental em comparação aos métodos tradicionais, a biolixiviação tem se destacado na recuperação de metais (Sethurajan & Gaydardzhiev, 2021). Segundo Martins *et al.* (2024), essa técnica representa uma alternativa promissora para recuperar metais valiosos, como cobre, ouro e zinco, sendo especialmente vantajosa para minérios de baixa concentração e resíduos eletrônicos. Além de possibilitar o reaproveitamento desses recursos, a biolixiviação contribui para a preservação das reservas minerais, a mitigação de impactos ambientais e o fortalecimento da economia circular. Esses fatores tornam essa abordagem ainda mais relevante no cenário atual, onde a gestão sustentável dos recursos naturais é uma prioridade global (Santos, 2022).

A crescente demanda por metais, impulsionada pelo avanço tecnológico e industrial, tem sido agravada pelo aumento do uso de dispositivos eletrônicos, como celulares, e pela expansão dos veículos elétricos, que dependem de baterias de íons de lítio (LIBs). No entanto, o descarte inadequado e a complexidade da reciclagem dessas baterias representam desafios significativos, tanto ambientais quanto econômicos. Dentre as soluções para mitigar esse problema, a recuperação de metais estratégicos, como lítio, cobalto e níquel, a partir de LIBs, tem se destacado como uma alternativa sustentável e tecnicamente viável (Salces *et al.*, 2024). Nesse contexto, o desenvolvimento de meios lixiviantes eficazes e biodegradáveis é essencial para tornar os processos de reciclagem mais eficientes e menos agressivos ao meio ambiente.

Os ácidos orgânicos têm sido amplamente estudados como alternativas viáveis aos agentes químicos tradicionalmente utilizados na lixiviação de metais, pois oferecem menor impacto ambiental e maior seletividade no processo de extração (Biniaz *et al.*, 2025; Panda & Mishra, 2025; Yun & Hwang, 2025). A produção desses ácidos a partir

de resíduos agroindustriais, como o permeado de soro de leite, surge como uma abordagem inovadora, sustentável e economicamente viável para a recuperação de metais estratégicos, agregando valor a subprodutos de baixo valor comercial, promovendo a economia circular e reduzindo os impactos ambientais associados a esses resíduos.

Nesse contexto, os consórcios microbianos anaeróbios heterotróficos representam uma estratégia promissora para a bioconversão de substratos ricos em carbono em ácidos orgânicos de interesse. Esses consórcios são compostos por diferentes grupos de microrganismos que atuam de forma sinérgica e possuem o potencial de converter o permeado de soro de leite em compostos bioativos de alta aplicabilidade, como os ácidos lático, butírico e propiônico. Esses ácidos podem ser utilizados na formulação de meios lixiviantes para a recuperação de metais estratégicos presentes em baterias de íons de lítio.

Diante desse cenário, este estudo teve como objetivo avaliar preliminarmente o uso de um consórcio microbiano anaeróbio heterotrófico restrito na produção de ácidos orgânicos a partir do permeado de soro de leite. Com esta investigação, busca-se fornecer subsídios técnico-científicos para a aplicação futura desses agentes biológicos na formulação de um meio lixiviante otimizado para a extração de metais de LIBs. Para isso, serão analisadas as condições mais adequadas para obter um meio com composição otimizada, visando maximizar a eficiência do processo de extração dos metais.

A inovação deste estudo reside na integração de diferentes áreas do conhecimento, combinando biotecnologia e reciclagem de resíduos tecnológicos para desenvolver soluções sustentáveis. A abordagem proposta se diferencia das estratégias convencionais ao utilizar microrganismos anaeróbios em um processo biotecnológico que converte resíduos agroindustriais, oferecendo uma alternativa ambientalmente amigável e economicamente viável para a recuperação de metais estratégicos. Assim, este estudo contribui significativamente para o avanço das pesquisas em economia circular e sustentabilidade industrial.

METODOLOGIA

Materiais

O consórcio microbiano foi obtido a partir de um biorreator UASB de uma indústria de laticínios situada na cidade de Uberlândia-MG, e mantido no laboratório do Núcleo de Processos Biotecnológicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). O permeado de leite foi gentilmente fornecido pela Sooro Renner Nutrição S.A. Os demais reagentes utilizados eram de grau analítico e foram adquiridos comercialmente.

Manutenção do meio orgânico

A cultura mista foi mantida em meio sintético, cuja composição está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição do meio sintético para ensaio fermentativo.

Reagente	Concentração (g/L)
KH_2PO_4	3
K_2HPO_4	7
$MgSO_4$	1
$(NH_4)_2SO_4$	1
Extrato de levedura	3
Extrato de carne	1
Lactose*	20

*Proveniente do permeado do soro do leite em pó.

Após a adição dos reagentes, o volume foi completado com água destilada até o valor desejado. Em seguida, o meio foi agitado em um agitador magnético até completa homogeneização. O meio preparado, juntamente com as vidrarias e demais materiais utilizados nos repiques e no preparo dos ensaios, foi autoclavado a 120 °C e 1 atm por 20 minutos.

O consórcio microbiano foi mantido em frascos de 500 mL, hermeticamente fechados e protegidos da luz. Para o repique, realizado a cada 10 dias, o meio foi centrifugado (8.000 rpm, 12 min, temperatura ambiente) e o sobrenadante foi descartado antes da adição do meio fresco. Após a troca do meio de cultura, o sistema foi borbulhado com gás argônio para garantir a anaerobiose. Todos os procedimentos foram conduzidos em câmara de fluxo laminar.

Ensaios de produção de ácidos orgânicos

Nos ensaios, foram mantidas as mesmas condições de cultivo, exceto pela retirada periódica de amostra do meio. Após cada coleta, os frascos foram novamente borbulhados com argônio para garantir a manutenção da anaerobiose. As amostras foram analisadas quanto ao pH, crescimento celular e à determinação do consumo de lactose, bem como à quantificação dos ácidos orgânicos produzidos. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Análises biológicas e físico-químicas

pH. A medição do pH do sistema foi realizada por meio da retirada de uma amostra de cada frasco contendo o consórcio microbiano. As medições foram efetuadas utilizando um pHmetro de bancada da marca GEHAKA, modelo PG2000, garantindo-se sempre a limpeza adequada do eletrodo antes de cada leitura.

Concentração celular. A produção e concentração de células no sistema foram monitoradas por meio da leitura de absorbância em um espectrofotômetro de bancada da marca Shimadzu, modelo Mini 1240 (Japão). As medições foram realizadas a 660 nm, permitindo o acompanhamento do crescimento celular. Para a conversão dos valores de absorbância em concentração celular, foi utilizada uma curva de calibração previamente estabelecida, expressando os resultados em $g_{célula}/L$.

Concentração de ácidos orgânicos e lactose. O acompanhamento da composição dos ácidos orgânicos e do consumo de lactose foi realizado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). As análises foram conduzidas periodicamente a partir de amostras retiradas dos frascos contendo o consórcio microbiano. Os ensaios foram realizados em um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo LC-20A Prominence, equipado com uma coluna SUPELCOGEL C-610H. A detecção dos ácidos orgânicos foi realizada por um detector ultravioleta (UV) a 210 nm, enquanto a quantificação dos açúcares foi feita por detecção por índice de refração.

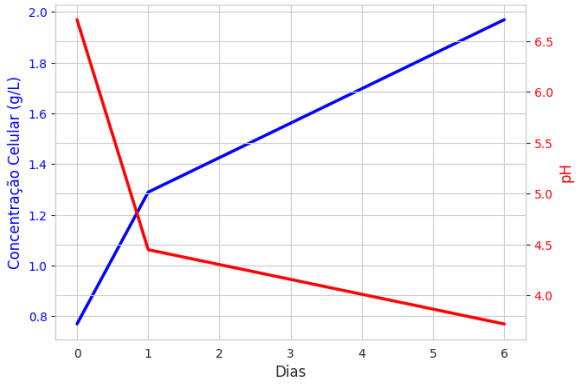
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos, seguidos das discussões pertinentes.

Crescimento celular e redução do pH

A evolução da concentração celular e do pH ao longo do experimento, apresentada na Figura 1, demonstra a capacidade do consórcio microbiano de se adaptar ao meio e metabolizar o permeado de soro de leite, promovendo a acidificação do sistema.

Figura 1 – Variação de pH e crescimento celular ao longo do tempo.



Inicialmente, o meio apresentou um pH de 6,83, reduzindo levemente para 6,71 no dia 0, após a inoculação dos microrganismos. No dia 1, a queda acentuada para 4,45 indica uma intensa atividade fermentativa, resultando na liberação de metabólitos ácidos. No dia 3, o pH continuou diminuindo para 4,03 e atingiu 3,88 no dia 5. No último dia de experimento (dia 6), o pH atingiu 3,72, sugerindo uma possível estabilização do processo fermentativo.

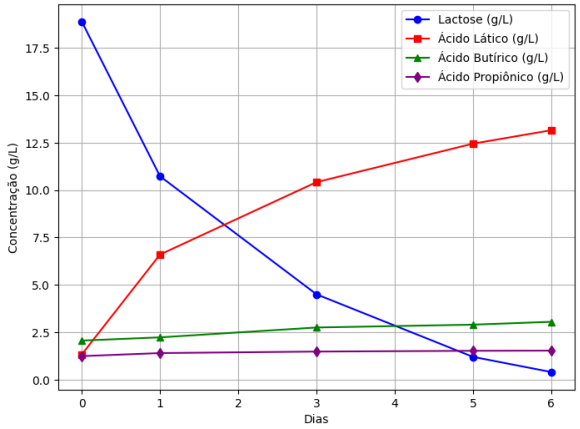
O aumento da concentração celular reflete a dinâmica de crescimento do consórcio. No dia 0 (dia do repique e início do processo fermentativo), a concentração celular inicial foi de 0,77 $g_{células}/L$, aumentando para 1,29 $g_{células}/L$ no dia 1, evidenciando um período de crescimento exponencial associado ao consumo do substrato. No dia 3, a biomassa atingiu 1,51 $g_{células}/L$, indicando que os microrganismos mantiveram um crescimento ativo. No dia 5, a concentração celular foi de 1,73 $g_{células}/L$, e no dia 6, o valor obtido de 1,97 $g_{células}/L$ demonstrando um avanço gradual na fase de crescimento. Vale destacar que em todo o período de fermentação, o consórcio esteve em fase de crescimento exponencial.

A acidificação do meio, evidenciada pela redução progressiva do pH de 6,71 no dia 0 para 3,72 no dia 6, é um indicativo positivo para a aplicação desses metabólitos na recuperação de metais.

Consumo de açúcares e produção de ácidos orgânicos

Os perfis de concentração de lactose e dos principais ácidos orgânicos detectados estão ilustrados na Figura 2.

Figura 2 – Produção de ácidos orgânicos e consumo de lactose ao longo do tempo.



A disponibilidade de carbono na forma de lactose, proveniente do permeado de soro de leite, foi essencial para a produção de ácidos orgânicos pelo consórcio microbiano. Durante o processo de fermentação, os microrganismos metabolizaram rapidamente a lactose, resultando na formação predominante de ácido lático, seguido por menores quantidades de ácidos butírico e propiônico, o que corrobora com o crescimento celular evidenciado e a queda do pH, analisados na Figura 1.

Pelo perfil de concentração do substrato, no dia 0, a concentração inicial de lactose foi de 18,89 g/L, enquanto as concentrações de ácido lático, ácido butírico e ácido propiônico foram de 1,33 g/L, 2,06 g/L e 1,24 g/L, respectivamente. No primeiro dia, houve uma redução expressiva na concentração de lactose para 10,73 g/L, acompanhada por um aumento considerável na produção de ácido lático, que atingiu 6,60 g/L, enquanto os ácidos butírico e propiônico aumentaram moderadamente para 2,23 g/L e 1,40 g/L, respectivamente.

Nos dias subsequentes, o consumo de lactose continuou, e a produção de ácidos orgânicos seguiu uma tendência crescente. No dia 3, a lactose residual foi reduzida para aproximadamente 4,50 g/L, enquanto a produção de ácido lático alcançou 10,42 g/L; o ácido butírico, 2,75 g/L; e o ácido propiônico, 1,48 g/L. No dia 5, a lactose foi medida em 1,27 g/L, e as concentrações de ácido lático, butírico e propiônico foram de 12,45 g/L, 2,90 g/L e 1,52 g/L, respectivamente.

Por fim, no dia 6, a lactose estava praticamente ausente (0,40 g/L), enquanto a produção de ácido lático atingiu seu pico em 13,16 g/L. Os ácidos butírico e propiônico também tiveram um aumento, alcançando 3,05 g/L e 1,53 g/L, respectivamente. Esses resultados indicam que o consórcio microbiano utilizado possui elevada capacidade fermentativa e potencial significativo para a geração de ácidos orgânicos como metabólitos.

Diante do exposto, o perfil fermentativo sugere que o consórcio microbiano utilizou predominantemente vias metabólicas que favoreceram a produção de ácidos orgânicos essenciais para processos de lixiviação de metais. A elevada produção de ácido lático, aliada à formação de ácidos butírico e propiônico, indica que este meio tem potencial para aplicação na recuperação de metais, visto que Urias *et al.* (2021), ao usar diferentes ácidos orgânicos (láctico, acético, cítrico, propiônico e butírico), todos a 3,4 M, verificaram que as maiores recuperações de Li e Co foram, respectivamente, 51,54 % e 40,22%, seguida da recuperação promovida pelo ácido cítrico, de 42,73% e 36,18%.

Potencial do consórcio microbiano para recuperação de metais de baterias de íons de lítio

A elevada produção de ácido lático pelo consórcio microbiano avaliado neste estudo demonstra seu grande potencial para a biolixiviação de metais presentes em baterias de íons de lítio. Observou-se que, ao longo de seis dias, a concentração desse ácido aumentou progressivamente, partindo de 1,33 g/L no dia 0 e atingindo 13,16 g/L no dia 6. Essa produção expressiva indica que o metabolismo dos microrganismos foi altamente eficiente na conversão da lactose disponível, que foi praticamente esgotada ao final do período experimental (redução de 18,89 g/L para 0,40 g/L).

Estudos realizados por Li *et al.* (2017) indicam que o ácido lático pode atingir eficiências de lixiviação de 97,7% para lítio, 98,2% para níquel, 98,9% para cobalto e 98,4% para manganês sob condições ótimas, que incluem uma concentração de ácido láctico de 1,5 mol/L (cerca de 138 g/L). Embora a produção observada neste estudo ainda seja inferior a esses valores, o sistema biológico utilizado demonstrou ser capaz de gerar quantidades significativas do ácido a partir de um coproduto industrial (permeado de soro de leite). Além disso, a produção contínua e estável ao longo dos dias sugere que, com ajustes nas condições de fermentação, como controle de pH, suplementação nutricional e maior tempo de cultivo, a concentração final de ácido lático poderia ser ainda mais elevada.

Outros estudos também comprovaram a eficiência do ácido lático, usado isoladamente ou em conjunto com outros ácidos orgânicos. Roshanfar *et al.* (2019) demonstraram que o ácido lático superou o ácido glucônico, alcançando 100% de recuperação de lítio e 97,36% de cobalto em condições específicas (temperatura de 79 °C,

concentração de ácido láctico de 1,52 M, razão S/L de 16,3 g/L e concentração de peróxido de hidrogênio de 4,84 vol.%),. Já Amarasekara *et al.* (2024) empregaram uma mistura aquosa de 0,15 M de ácido glicólico e 0,35 M de ácido lático, obtendo eficiências de lixiviação de 100% para lítio, níquel e manganês e 89% para cobalto, sem a necessidade de agentes redutores adicionais.

Outro ponto relevante é que, embora os ácidos butírico e propiônico tenham sido produzidos em menores quantidades (3,05 g/L e 1,53 g/L no dia 6, respectivamente), sua presença pode contribuir para a eficiência da lixiviação, já que podem atuar sinergicamente com o ácido lático na dissolução de metais.

Dessa forma, os resultados obtidos confirmam que esse consórcio microbiano tem potencial para a biolixiviação de baterias de íons de lítio. Pesquisas estão sendo realizadas como complemento a este estudo, com foco na otimização da produção de ácidos, na avaliação das condições ideais para maximizar a recuperação de metais e na aplicação direta do meio fermentado como agente lixiviante.

CONCLUSÃO

O presente estudo demonstrou que o consórcio microbiano oriundo de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) anaeróbia de um laticínio é capaz de metabolizar o permeado de soro de leite, promovendo a acidificação do meio e produzindo ácidos orgânicos de interesse para processos de biolixiviação ou na lixiviação usando apenas o meio produzido pela cultura mista. Ao longo do experimento, verificou-se um crescimento celular expressivo e uma significativa redução do pH, indicando a geração de metabólitos ácidos. A análise do consumo de substrato revelou que a lactose foi prontamente metabolizada pelo consórcio, resultando na síntese predominante de ácido lático, seguido pelos ácidos butírico e propiônico.

Os resultados evidenciaram que a utilização desse consórcio microbiano representa uma alternativa viável e sustentável para a geração de ácidos orgânicos a partir de um resíduo agroindustrial. A elevada produção de ácido lático, aliada à presença de outros ácidos orgânicos, indica seu potencial de aplicação na biolixiviação de metais de baterias de íons de lítio, substituindo os ácidos minerais tradicionalmente utilizados nesse processo. O uso de ácidos orgânicos apresenta vantagens ambientais e operacionais, incluindo menor toxicidade, maior biodegradabilidade e redução dos impactos ambientais associados ao descarte de efluentes industriais.

Dessa forma, este trabalho contribui para o desenvolvimento de abordagens mais sustentáveis na recuperação de metais críticos, promovendo a valorização de resíduos ou coprodutos agroindustriais e o uso de biotecnologias para a mineração urbana. Estudos futuros serão essenciais para otimizar a produção de metabólitos ácidos pelo consórcio microbiano, e avaliar sua eficiência na extração de lítio e cobalto em condições operacionais ampliadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro ao desenvolvimento deste trabalho. Os autores também agradecem à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pelo suporte técnico e pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

AMARASEKARA, A. S.; WANG, D.; SHRESTHA, A. B. Efficient Leaching of Metal Ions from Spent Li-Ion Battery Combined Electrode Coatings Using Hydroxy Acid Mixtures and Regeneration of Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide. Batteries, vol. 10, no. 6, p. 170, 21 May 2024. https://doi.org/10.3390/batteries10060170.

BINIAZ, P.; GOL, R.; ASKARI, S.; HORA, Y.; CHAKRABORTY BANERJEE, P.; BHATTACHARYA, S. Selective recovery of critical metals from spent lithium-ion batteries using maleic acid-based deep eutectic solvent. Resources, Conservation and Recycling, [s. l.], vol. 217, p. 108177, May 2025. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2025.108177.

LI, L.; FAN, E.; GUAN, Y.; ZHANG, X.; XUE, Q.; WEI, L.; WU, F.; CHEN, R. Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 5, no. 6, p. 5224–5233, 5 Jun. 2017. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00571.

MARTINS, F. L.; ROBERTO, Y. C.; LEÃO, V. A. Copper and zinc sulfides bioleaching by an extremely thermophilic archaeon in high NaCl concentration. Biochemical Engineering Journal, [S.L.], v. 212, p. 109509, dez. 2024. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2024.109509.

PANDA, P.; MISHRA, S. Optimization of leaching of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries by the choline chloride-citric acid/malonic acid DES using response surface methodology. Environmental Research, [s. l.], vol. 269, p. 120917, Mar. 2025. https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.120917.

ROSHANFAR, M.; GOLMOHAMMADZADEH, R.; RASHCHI, F. An environmentally friendly method for recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using gluconic and lactic acids. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 7, no. 1, p. 102794, Feb. 2019. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.039.

SALCES, A. M.; KELLY, N.; STREBLOW, G. J.; TEMEL, E. T.; RUDOLPH, M.; CHAGNES, A.; VANDERBRUGGEN, A. A contribution to understanding ion-exchange mechanisms for lithium recovery from industrial effluents of lithium-ion battery recycling operations. Journal of Environmental Chemical Engineering, [s. l.], vol. 12, no. 3, p. 112951, Jun. 2024. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112951.

SANTOS, M. A. Perspectivas da biolixiviação na recuperação de metais preciosos. Anais do Congresso Brasileiro de Biotecnologia, 2022.

SETHURAJAN, M.; GAYDARDZHIEV, S. Bioprocessing of spent lithium ion batteries for critical metals recovery – A review. Resources, Conservation and Recycling, [s. l.], vol. 165, p. 105225, Feb. 2021. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105225.

URIAS, P. M.; DOS REIS MENÊZES, L. H.; CARDOSO, V. L.; DE RESENDE, M. M.; DE SOUZA FERREIRA, J. Leaching with mixed organic acids and sulfuric acid to recover cobalt and lithium from lithium ion batteries. Environmental Technology, [s. l.], vol. 42, no. 25, p. 4027–4037, 10 Nov. 2021. https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1772372.z

WU, J.; ZHENG, M.; LIU, T.; WANG, Y.; LIU, Y.; NAI, J.; ZHANG, L.; ZHANG, S.; TAO, X. Direct recovery: A sustainable recycling technology for spent lithium-ion battery. Energy Storage Materials, [s. l.], vol. 54, p. 120–134, Jan. 2023. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.09.029.

YUN, S.; HWANG, G. Iron removal and valuable metal recovery from spent lithium-ion batteries (LIBs) using solvent extraction after bioleaching. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, [s. l.], vol. 144, p. 672–678, Apr. 2025. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.10.013.

Índice de autores

Nomes conforme apresentados na página oficial dos Anais. Referências para a página inicial de cada trabalho.

Adrielle A. P. Ribeiro
241

Amanda C. da Rocha
241

Ana E. G. Conde
33

Ana Laura M. Fidelis
214

Antônio Otávio T. Patrocínio
205

Arlley de B. M. Sousa
89

Arthur C. Severino
236, 241

Calton J. Dinis
11, 20

Carla E. Hori
41, 46, 165, 173, 179, 190

Cassiano C. Oliveira
165, 179, 190

Claudio R. Duarte
11, 20

Cláudio R. Duarte
77, 123

Costa
20

Daniele E. S. L. Silva
95

Danylo O. Silva
214

Djenaine de Souza
134

Djenaine De Souza
142

Edgar S. Campos
155

Erika O. Watanabe
229, 245

Fabricio M. G. Porto
241

Fábio de Oliveira Arouca
51, 71

Fábio O. Arouca
64

Felipe B. Silva
102, 107

Fernanda C. Monteiro
198

Fernanda M. Gomes
241

Filipe E. R. Oliveira
33

Flávia M. Fagundes
64, 71

Flávia Marques Fagundes
51

Fran S. Lobato
64

Fran Sérgio Lobato
114

Gabriel H. C. Barthasson
214

Gabriel R. S. de Souza
77

Gabriel S. Viana
190

Gabriel V. F. Marques
186

Gabriela B. de Oliveira
58

Gabriela C. O. Santos
150

Gabriela C. Souza
258

Gean C. Costa
20

Gisele C. R. Silva
219

Grazielle E. de Souza dos Santos
173

Grazielle E. S. Santos
165, 179

Guilherme G. Ascendino
41, 46

Guilherme J. Ferreira
258

Guilherme S. Vizzotto
219

Gustavo M. de Almeida
51

Gustavo S. Teixeira
198

Heitor O. Nogueira Altino
58

Hídila S. T. da Silva
219

Hudson B. M. de Oliveira
58

Iara Rossi
241

Isabela B. De M. Carvalho
241

Isabela B. M. Carvalho
236

Italo B. Ribeiro
46

Iuri Ferreira Veiga
29

Jezzyne F. de Lima
229, 245

Jéssica G. Braga
155

João J. R. Damasceno
64

João Jorge Ribeiro Damasceno
51, 71

José Vaz Pinheiro Neto
225

Juliana de S. Ferreira
229, 245

Juliana de Souza Ferreira
264

Juliana S. Ferreira
258

Jussara M. M. A. Afonso
236

Jussara M. M. De A. Afonso
241

Júlia G. Milani
219

Kristopher R. Dorneles
85, 129, 253

Laura Beatriz D. Carvalho
95

Lorranne Marins-Gonçalves
142

Lucas M. Vieira
173

Lucienne L. Romanielo
102, 107

Luiz G. M. Vieira
165, 179

Luiz Gustavo M. Vieira
214

Luiza Ferreira dos Santos
264

Luís G. F. Magalhães
41

Lúcio V. C. Girão
11, 20

Malaquias A. C. Junior
258

Marcos A. S. Barrozo
11, 20, 33, 123

Marcos Antônio de Souza Barrozo
209

Índice de autores

Nomes conforme apresentados na página oficial dos Anais. Referências para a página inicial de cada trabalho.

Maria Eduarda Gonzaga de Souza
264

Maria Fernanda Lindquist Chicote
114

Marina S. Pereira
58, 77

Marta Helena de Oliveira
142

Matheus M. Silveira
253

Mayara T. Da Silva
241

Miria H. M. Reis
41, 46, 85, 129, 205

Miriam Maria de Resende
236, 241

Miriam Maria Resende
225

Nathália P. Ferreira
123

Náthaly C. S. Figueiredo
129

Neiton C. Silva
123

Nicole Salvador
161

Oscar F. S. Netto
123

Pablo S. Avendaño
186

Patrisia de O. Rodrigues
241

Pedro P. N. Mendonça
77

Raphael Dannemann-Pires
134

Raphael V. de Paiva
89

Rayelle Caroline Silva
264

Reginaldo J. Cavallaro
11

Reginaldo M. de M. Filho
229, 245

Renata N. da Cunha
89

Ricardo A. Malagoni
150

Ricardo de Reis Soares
198

Ricardo R. Soares
186, 219

Sara Adrissa B. Simões
205

Sidnei G. Silva
155

Thais Magnabosco Siconeto
29

Thamayne V. de Oliveira
29, 161, 253

Thessa F. Mendes
33

Thiago R. Leão
71

Vicelma L. Cardoso
85, 241, 253

Vitor P. de Carvalho
77

Vitória M. M. Leite
64

Víctor Mitleton Herrera
209

Warlen A. Dias
229, 245

XXVI JORNEQ

Anais da Jornada em Engenharia Química

ISSN 2965-095X

Universidade Federal de Uberlândia

Faculdade de Engenharia Química · Uberlândia - MG

sites.google.com/view/jorneq